

# Heterogena fotokatalitička razgradnja herbicida u procjednim i otpadnim vodama

---

**Le Cunff, Jérôme**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2016**

*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:149:157825>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Jérôme Le Cunff

# **HETEROGENA FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA HERBICIDA U PROCJEDNIM I OTPADNIM VODAMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Jérôme Le Cunff

**HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC  
DEGRADATION OF HERBICIDES IN LEACHATE AND  
WASTEWATER**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2016



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

JÉRÔME LE CUNFF

# **HETEROGENA FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA HERBICIDA U PROCJEDNIM I OTPADNIM VODAMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Zagreb, 2016.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

JÉRÔME LE CUNFF

**HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC  
DEGRADATION OF HERBICIDES IN LEACHATE AND  
WASTEWATER**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr.sc. Vesna Tomašić

Zagreb, 2016

## **Bibliografski podaci**

**UDK:628.34:661.16(043.3)**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijsko inženjerstvo

**Institucija:** *Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu*

**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Vesna Tomašić

**Broj stranica:** 358

**Broj slika:** 160

**Broj tablica:** 141

**Broj priloga:** 7

**Broj literaturnih referenci:** 345

**Datum obrane:** 4.4.2016.

**Sastav povjerenstva za obranu:**

*izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska*

*dr. sc. Ivana Grčić, znanstvena suradnica, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska*

*prof. dr. sc. Lidija Ćurković, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska*

**Rad pohranjen u:**

**knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20, Zagreb;**

**Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb, Zagreb;**

Doktorski rad prihvaćen na Sjednici Vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije održanoj 23.rujna 2013.

## SAŽETAK

Sve veći zahtjevi za učinkovitom proizvodnjom hrane doveli su do velike i često nekontrolirane uporabe herbicida koji se zbog velike postojanosti akumuliraju u okolišu. Strogi propisi vezani uz maksimalno dozvoljene koncentracije ovih spojeva u okolišu potaknuli su brojna istraživanja s ciljem pronalaženja optimalnih rješenja za njihovo uklanjanje iz otpadnih i procjednih voda.

Heterogena fotokataliza, koja se najčešće zasniva na primjeni poluvodičkog materijala kao što je  $\text{TiO}_2$ , u novije vrijeme pobuđuje sve veći interes znanstvene i stručne javnosti kao postupak prikladan za razgradnju postojanih organskih spojeva prisutnih u vodi ili zraku, bez potrebe za primjenom dodatnih kemikalija. Pregledom literature ustanovljeno je da se reakcije fotokatalitičke razgradnje uglavnom provode u sustavima sa suspendiranim nanočesticama fotokatalizatora, pri čemu najveći izazov predstavlja uklanjanje nanočestica iz reakcijskog medija nakon provedene reakcije. Taj problem djelomično se može riješiti imobilizacijom fotokatalizatora na pogodan nosač. Cilj ovog rada je razvoj fotokatalitičkog sustava za uklanjanje odabranih herbicida iz otpadnih i procjednih voda, koristeći pritom materijale koji su industrijski dostupni, tehnički i ekonomski iskoristivi te sigurni za okoliš. Za tu svrhu razvijena je metoda pripreme imobiliziranog sloja  $\text{TiO}_2$  na staklenom platnu kao nosaču primjenom prirodnog polimera – kitozana kao aditiva koji omogućava dobru adheziju i pripremu stabilnog fotokatalitičkog sloja. Fotokatalizator je izveden u obliku odgovarajućeg modula da bi se ostvarili uvjeti za jednostavan način rada i njegovu potencijalnu primjenu u realnim sustavima.

Na temelju izučavanja fotokatalitičke razgradnje odabranih herbicida pri različitim radnim uvjetima te sagledavanjem reakcijskih mehanizama predloženi su odgovarajući modeli za opis procesa, uključujući kinetički model i model fotoreaktora. Reakcije fotokatalitičke razgradnje provedene su primjenom različitih izvora UV zračenja. Kao modelne komponente izabrani su terbutilazin kao predstavnik s-triazinskih herbicida, acetoklor iz skupine kloracetanilidnih herbicida i dikamba kao predstavnik organoklornih derivata benzojeve kiseline. Reakcije su provedene u nekoliko različitih izvedbi fotoreaktora s ciljem detaljne analize njihovog rada. Tijekom eksperimentalnih istraživanja detaljno je ispitana stabilnost fotokatalizatora u različitim uvjetima rada, a provedena je i usporedba fizičko-kemijskih i fotokatalitičkih značajki komercijalno dostupnih izvora  $\text{TiO}_2$ , tj. P25 (Degussa/Evonik),



PC100 (Millenium) i PC500 (Millenium), pri čemu se najboljim pokazao najviše izučavani i primjenjivani  $\text{TiO}_2$  - P25. Primjenom različitih instrumentalnih metoda (kao što su SEM, FT-IR, XRD, BET) provedeno je detaljno određivanje fizičko-kemijskih, morfoloških, toplinskih i elektrokemijskih značajki katalizatora s ciljem utvrđivanja njihove povezanosti s fotokatalitičkim značajkama. U završnom dijelu rada predloženi su odgovarajući kinetički modeli koji su uvršteni u reaktorski model te je provedena procjena parametara modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela.

Na temelju provedenih istraživanja nađeno je da sloj  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora imobiliziran na staklena vlakna primjenom kitozana kao aditiva pokazuje zadovoljavajuću stabilnost s obzirom na otpuštanje titanija i otapanje kitozana u uvjetima rada primijenjenim u ovom istraživanju, što je potvrđeno primjenom različitih instrumentalnih metoda (AAS i TOC). Tijekom istraživanja nije zamijećen pad aktivnosti fotokatalizatora, što ukazuje na mogućnost njegove potencijalne primjene u realnim sustavima

Fotolitičkom i fotokatalitičkom reakcijom dolazi do potpune razgradnje terbutilazina, pri čemu fotokatalitičkom razgradnjom u znatnoj mjeri nastaje cijanurna kiselina kao konačni produkt. Pri razgradnji dikambe i acetoklora dolazi do potpune mineralizacije. Utvrđeno je da protok zraka pri aeraciji reakcijske smjese značajno utječe na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje terbutilazina i dikambe zbog usporavanja rekombinacije parova elektron-šupljina na površini fotokatalizatora. Povećanje protoka recirkulacije reakcijske smjese kroz reaktor također pozitivno utječe na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje, što se objašnjava smanjenjem debljine graničnog sloja odnosno smanjenjem otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom. Ukupni model sustava uključuje model cijevnog reaktora i model aeratora kao dva međusobno povezana podsustava. Prilikom izvođenja kinetičkog modela pretpostavljena je složena slijedna reakcija koja u prvom stupnju uključuje razgradnju terbutilazina do odgovarajućih međuprodukata, a u drugom stupnju razgradnju međuprodukata do cijanurne kiseline kao konačnog produkta razgradnje. Predloženi ukupni model procesa pokazivao je dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima što ukazuje na njegovu prihvatljivost za detaljno opisivanje procesa izučavanog u okviru ovog rada.

Ključne riječi: acetoklor, dikamba,  $\text{TiO}_2$  heterogena fotokataliza, imobilizacija  $\text{TiO}_2$ , kinetička analiza, kitozan, nestacionarni cijevni fotoreaktor, terbutilazin

## ABSTRACT

Extensive and often uncontrolled use of herbicides due to increasing demands for efficient food production, results in environmental contamination since those compounds are often persistent. Strict regulations on allowed concentrations of those compounds in the environment encourage research to find optimal solutions for their removal from waste and leachate water.

Heterogeneous catalysis, mostly based on semiconducting materials like  $\text{TiO}_2$ , has attracted much interest among many researchers in recent years for the degradation of persistent organic compounds in water or air, without any need for additional chemicals. In most of the research, the photocatalytic reactions are conducted with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles suspended in solutions, making the final separation step its greatest challenge. This problem can be partially solved by immobilization of the photocatalyst on appropriate support. The objective of this study was the development of a system for removal of selected herbicides from wastewater and leachate water using materials already commercially available on an industrial level and environmentally safe. An immobilized layer was developed with  $\text{TiO}_2$  on glass fiber woven using chitosan as a binding material in order to achieve good adsorption properties and a stable photocatalyst layer. The photocatalyst was developed as a module, easily removable from the reactor for potential industrial use.

Based on experimental results of photocatalytic degradation of the herbicides and the subsequent evaluation of the degradation mechanism a kinetic and a reactor model were proposed. The photocatalytic experiments were conducted using three different sources of UV radiation. Terbutylazine, acetochlor and dicamba were used as model components (representatives of the s-triazines, chloroacetanilides and derivatives of benzoic acid). The reactions were conducted in different reactor configurations. Stability of the prepared photocatalyst was evaluated in experimental conditions. Different commercially available  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, P25 (Degussa/Evonik), PC100 (Millenium) and PC500 (Milenium) were compared, with P25 showing the best photocatalytic properties. Different analytical methods were used for detailed examination of the physicochemical, morphological, thermal and electrochemical properties of the photocatalyst (SEM, FT-IR, XRD, BET, TGA etc.) in connection with the resulting photocatalytical properties. In the final part of the study the parameters of the kinetic model included in the non-steady-state reactor model was successfully validated with the available experimental data.

The experiments showed that the immobilized layer of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on glass fiber, using chitosan as additive, shows satisfactory stability according to data on leaching of titanium and dissolved chitosan, which were measured using AAS elemental analysis and TOC. The photocatalyst displayed no loss of photocatalytic activity during the study, indicating its potential real life application.

Terbuthylazine is completely degraded by photolytic and photocatalytic reactions, but the photocatalytic degradations yields greater quantities of cyanuric acid as the final product. The degradation of acetochlor and dicamba leads to complete mineralization. Air flow used for the aeration of the reaction solution affects the efficiency of the degradation of terbuthylazine and dicamba due to the effect of oxygen on recombination rates on the surface of the photocatalyst. Increasing the recirculation flow of the reaction solution also increases the conversion, which can be explained by minimizing external mass transfer limitations. The model of the experimental system includes the model of a plug flow reactor and the model of the aeration vessel (continuous flow stirred-tank reactor) as two interconnected systems. The kinetic model describes a sequential reaction with the degradation of terbuthylazine to intermediate products as the first step and the degradation of those intermediate products to the final product, cyanuric acid as the second step. The proposed model shows very good correlation with experimental data indicating it provides a reliable tool for a scale up study.

Keywords: acetochlor, chitosan, continuous stirred-tank reactor, dicamba, kinetic analysis, TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis, TiO<sub>2</sub> immobilization, unsteady plug flow reactor, terbuthylazine.

## ZAHVALE

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>4</b>
2.1. Pesticidi – opće značajke, primjena i podjela .....	4
2.1.1. Herbicidi .....	5
2.1.2. Onečišćenje okoliša pesticidima.....	11
2.1.3. Utjecaj pesticida na zdravlje ljudi .....	14
2.2. Postupci razgradnje i zabrinjavanja pesticida.....	18
2.2.1. Spaljivanje .....	18
2.2.2. Desorpcija zrakom.....	19
2.2.3. Adsorpcija .....	19
2.2.4. Membranski procesi .....	20
2.2.5. Mokra oksidacija .....	21
2.2.6. Elektrokemijska oksidacija.....	22
2.2.7. Fotolitički procesi.....	22
2.2.8. Biološka razgradnja .....	23
2.2.9. Kemijski postupci oksidacije.....	24
2.2.10. Kombinacija naprednih oksidacijskih procesa i biološke razgradnje .....	33
2.2.11. Postupci remedijacije .....	35
2.2.12. Oporaba i zbrinjavanje .....	35
2.3. Fotokatalitička oksidacija .....	37
2.3.1. Teorijske osnove.....	37
2.3.2. Procjena učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje .....	40
2.4. Fotokatalizatori .....	41
2.4.1. Titanijev (IV) oksid, $TiO_2$ .....	45
2.5. Heterogena fotokataliza .....	61
2.5.1. Mehanizam fotokatalitičkih i fotolitičkih reakcija .....	62
2.5.2. Mehanizam i brzina fotokatalitičke oksidacije terbutilazina .....	65
2.5.3. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije acetoklora .....	66
2.5.4. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije dikambe .....	69
2.6. Brzina heterogeno-katalitičke reakcije .....	72
2.6.1. Masa i tip katalizatora .....	72
2.6.2. Karakteristike izvora zračenja .....	73
2.6.3. Iskorištenje energije zračenja .....	73
2.6.4. Početne koncentracije i vrste reaktanata.....	74
2.6.5. pH otopine .....	75

2.6.6. Temperatura otopine.....	75
2.6.7. Koncentracija oksidansa odnosno elektron-akceptora .....	76
2.6.8. Način primjene fotokatalizatora – suspendirane čestice/imobilizirani sloj .....	76
2.7. Kinetički modeli heterogene fotokatalitičke razgradnje.....	77
2.8. Fotokatalitički reaktori .....	79
2.8.1. Reaktori sa suspendiranim česticama fotokatalizatora .....	80
2.8.2. Reaktori sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora.....	82
2.8.3. Ultraljubičasto (UV) zračenje.....	86
2.8.4. Imobilizacija katalizatora .....	88
<b>3. METODIKA .....</b>	<b>93</b>
3.1. Svrha istraživanja i plan rada.....	93
3.2. Materijali .....	95
3.2.1. Popis modelnih otopina herbicida .....	95
3.2.2. Popis korištenih kemikalija .....	96
3.3. Priprema imobiliziranog sloja fotokatalizatora .....	98
3.4. Analitičke metode.....	100
3.4.1. Analiza produkata razgradnje odabranih herbicida .....	100
3.4.2. Karakterizacija katalizatora .....	104
3.4.3. Elektrokemijsko određivanje aktivnosti fotokatalizatora .....	107
3.5. Fotokatalitička razgradnja herbicida - opis eksperimentalnog sustava .....	108
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>113</b>
4.1. Priprava i detaljna karakterizacija fotokatalitičkog sloja.....	114
4.2. Utjecaj pH na stabilnost fotokatalizatora.....	134
4.3. Preliminarna ispitivanja .....	141
4.3.1. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata.....	141
4.3.2. Toplinska razgradnja modelnih komponenti herbicida .....	144
4.3.3. Usporedba rezultata dobivenih primjenom različitih nosača fotokatalitičkog sloja (u uvjetima bez recirkulacije) .....	145
4.3.4. Određivanje vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta .....	147
4.3.5. Utjecaj pH na fotokatalitičku aktivnost (u uvjetima bez recirkulacije) .....	149
4.3.6. Utjecaj kalciniranja na fizičko-kemijske i fotokatalitičke značajke i usporedba učinkovitosti komercijalno dostupnih izvora TiO <sub>2</sub> .....	152
4.3.7. Identifikacija međuprodukata razgradnje modelnih komponenti herbicida .....	155
4.4. Elektrokemijsko određivanje aktivnosti fotokatalizatora .....	160

4.5. Utjecaj fizičkih procesa prijenosa tvari na brzinu fotokatalitičke razgradnje .....	162
4.6. Utjecaj radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičke reakcije .....	174
4.6.1. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja .....	175
4.6.2. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja .....	194
4.6.3. Fotokatalitička razgradnja acetoklora i dikambe .....	217
4.6.4. Fotokatalitička razgradnja smjese modelnih komponenti herbicida .....	227
4.7. Predlaganje matematičkog modela fotokatalitičkog reaktora.....	235
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>257</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>261</b>
<b>7. PRILOZI .....</b>	<b>291</b>
7.1. Popis simbola i skraćenica.....	291
7.2. Algoritam.....	293
7.3. Nelder Mead metoda za nelinearnu regresiju .....	295
7.4. Tablice sa eksperimentalnim rezultatima .....	295
7.4.1. Utjecaj pH na stabilnost fotokatalizatora .....	295
7.4.2. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata.....	296
7.4.3. Toplinska razgradnja modelnih komponenti herbicida .....	297
7.4.4. Utjecaj vrste nosača fotokatalitički aktivne komponente (lan/poliester/pamuk i stakleno platno) na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina.....	297
7.4.5. Određivanje ravnotežne adsorpcije modelne komponente na fotokatalitički sloj .....	298
7.4.6. Odabir optimalne pH vrijednosti otopine za TiO <sub>2</sub> /kitozan .....	298
7.4.7. Utjecaj toplinske obrade (kalciniranja) komercijalnog fotokatalizatora na njegove fotokatalitičke značajke .....	299
7.4.8. Ispitivanje utjecaja fizičkih procesa prijenosa tvari na ukupnu brzinu reakcije u različitim izvedbama reaktora.....	300
7.4.9. Utjecaj radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičke reakcije .....	306
7.4.10. Ocjena prihvatljivosti modela.....	330
7.5. Razvoj analitičkih metoda .....	333
7.6. Računalni program za rješavanje diferencijalne jednadžbe i procjenu parametara.....	341
7.7. Objavljeni radovi .....	345

## 1. UVOD

U zadnjih nekoliko desetljeća uporaba pesticida postala je nezaobilazna tema rasprava o održivoj proizvodnji hrane, a s obzirom na intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju i sve veće potrebe stanovništva za hranom, njihova primjena može se očekivati i u budućnosti. Pesticidi sadrže aktivne tvari koje se ubrajaju u skupinu postojanih organskih spojeva, a ovisno o vrstama organizama na koje djeluju, dijele se na insekticide (kukci), herbicide (korov), rodenticide (glodavci), fungicide (gljivice), itd. Velika i često nekontrolirana uporaba pesticida rezultirala je prisutnošću rezidualnih koncentracija pesticida u okolišu, gdje postaju dijelom biokemijskih ciklusa kruženja tvari. Tragovi pesticida u površinskim, podzemnim i pitkim vodama izazivaju sve veću zabrinutost javnosti, zakonodavstva i sudionika koji se bave javnom vodoopskrbom, obradom otpadnih voda, zdravstvenom ispravnošću voda za piće i dr. Toksikološka i epidemiološka istraživanja ukazuju na povezanost pesticida s pojavama karcinoma, genetskih promjena, poremećaja u razvoju živčanog sustava te narušavanja imunološkog sustava. S obzirom na veliku zastupljenost pesticida na tržištu i potencijalnu izloženost ljudi njihovom djelovanju, u zemljama EU primjenjuju se strogi propisi, koji primjerice u okviru Direktive za pitku vodu (98/83/EC) propisuju graničnu vrijednost od 0,1  $\mu\text{g/L}$  za pojedinačnu i 0,5  $\mu\text{g/L}$  za ukupnu koncentraciju pesticida u pitkoj vodi. Bez obzira na definicije graničnih vrijednosti, izvještaji o stanju okoliša i ostala istraživanja provedena u svijetu često ukazuju na prekoračenje graničnih vrijednosti. Zbog toga je potrebno razviti učinkovite tehnologije za smanjenje koncentracija pesticida u okolišu odnosno za njihovo uklanjanje iz otpadnih tokova. Pesticidi se u velikim količinama koriste u poljoprivredi, ali i u drugim područjima, primjerice pri suzbijanju štetnika potencijalno opasnih ili štetnih za zdravlje ljudi (uništavanje komaraca i ostalih nametnika i štetnika). Zbog prethodno navedenog zabranjeno je njihovo nekontrolirano ispuštanje u okoliš, do kojeg može doći zbog brojnih područja primjene.<sup>[1-7]</sup> Koncentracije pesticida prisutne u vodotocima obično su reda veličine  $\text{ng/L}$  do  $\text{mg L}^{-1}$  te često prelaze granične vrijednosti određene zakonskim propisima, a ponekad se u okolišu pojavljuju i pesticidi čija uporaba je zabranjena ili se povlači iz primjene (npr. atrazin).<sup>[6, 8]</sup>

Odnedavno, velika pozornost znanstvene i stručne javnosti usmjerena je na razvoj heterogene poluvodičke fotokatalize kao procesa za pročišćavanje otpadnih voda. Spomenuti procesi koriste se za uklanjanje postojanih organskih spojeva, u koje se ubrajaju i pesticidi, a



prema nekim predviđanjima mogli bi poslužiti kao potencijalna zamjena za postojeće procese. Fotokatalitički procesi su posebice zanimljivi zbog toga što omogućavaju neselektivnu, djelomičnu ili potpunu razgradnju postojanih organskih spojeva bez potrebe za uvođenjem dodatnih toksičnih kemikalija, a eventualno mogu uključiti primjenu vodikovog peroksida ili ozona. Kao fotokatalizator u navedenim procesima uglavnom se koristi  $\text{TiO}_2$  i to najčešće u obliku suspenzije, ukoliko se radi o laboratorijskim eksperimentalnim istraživanjima, jer se na taj način ostvaruje najveća površina za adsorpciju onečišćivala na površini fotokatalizatora i apsorpciju svjetlosti kao izvora pobude fotokatalizatora. Najveći nedostatak takvog sustava nalazi se u potrebi uklanjanja/separacije nanočestica fotokatalizatora iz reakcijske smjese, što predstavlja posebno područje istraživanja.<sup>[9-12]</sup> Osim prethodno spomenutog nedostatka, dodatni izazov predstavljaju nanočestice  $\text{TiO}_2$  koje su potencijalno opasne, odnosno postoji potreba regeneracije nanočestica. Treba naglasiti da su nanočestice  $\text{TiO}_2$  često modificirane teškim i plemenitim metalima, pa mogu dodatno ugroziti okoliš ukoliko se njihova separacija ne provede na zadovoljavajući način. Taj problem nastoji se riješiti imobilizacijom fotokatalizatora na odgovarajući nosač. Slojevi fotokatalizatora su najčešće vrlo tanki, pa je dostupna aktivna površina znatno manja u odnosu na ukupni volumen reaktora, što uz prisutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom može smanjiti učinkovitost fotokatalitičkog sustava do 70%. Međutim, imobilizirani sloj puno je fleksibilniji, jednostavnije ga je modificirati i omogućava primjenu različitih izvedbi reaktora, te se na taj način može značajno povećati ukupna učinkovitost procesa.<sup>[13]</sup> Isto tako, olakšana je i regeneracija imobiliziranog sloja, često i unutar samog sustava u kojem se provodi fotokatalitička reakcija.<sup>[14-19]</sup> Sam postupak imobilizacije nije dovoljan preduvjet za primjenu fotokatalizatora u realnim sustavima. Izuzetno je važno da postupak pripreme fotokatalizatora bude jednostavan i siguran, uz uporabu dostupnih i ekonomski prihvatljivih polaznih sirovina, a sam fotokatalizator mora biti stabilan u širokom području radnih uvjeta prisutnih pri obradi otpadnih voda. U nekim slučajevima korisno je provesti imobilizaciju fotokatalitičkog sloja izravno na stijenke reaktora odnosno odgovarajuće površine (npr. samočišćeće lampe, superhidrofilna stakla i sl.). Međutim, to nije primjenljivo na procese pročišćavanja otpadnih voda, zbog velikih reaktorskih sustava u takvim instalacijama. U takvim su slučajevima prikladniji modularni fotokatalitički sustavi primjenljivi u različitim, često složenim, sustavima i uvjetima provedbe procesa.

Cilj ovog doktorskog rada je razvoj heterogenog fotokatalitičkog procesa koji će omogućiti učinkovito uklanjanje potencijalno opasnih herbicida iz procjednih i otpadnih voda.

Za tu svrhu primijenjeni su različite izvedbe fotokatalitičkih reaktora, od uobičajenih izvedbi anularnih kotlastih reaktora do protočnih tipova fotoreaktora s imobiliziranim slojem katalizatora. Detaljno je ispitan utjecaj različitih parametara pripreve na fizičko-kemijske i ostale primjenske značajke, uključujući i fotokatalitičke značajke. Na temelju korelacije između fizičko-kemijskih i fotokatalitičkih značajki te predloženih kinetičkih i reaktorskih modela određeni su ključni parametri za izvedbu katalizatora i rad reaktora neophodni za razvoj učinkovitog procesa fotokatalitičke razgradnje herbicida s potencijalnom primjenom u realnim sustavima.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Pesticidi – opće značajke, primjena i podjela

Pesticidi su posebno formulirani kemijski spojevi i/ili kombinacije spojeva koji služe kao sredstva za zaštitu biljaka i biljnih proizvoda od štetočina, suzbijanje nametnika na ljudima i životinjama, suzbijanje štetnih kukaca u javnom zdravstvu (komunalna higijena), suzbijanje štetnika drva i tekstila, a mogu se koristiti i za opću uporabu (sprejevi i druge formulacije za uporabu u domaćinstvima s minimalnim količinama djelatnih tvari). Njihova osnovna namjena je selektivno djelovanje na jedan ili više uzročnika kako bi se očuvale korisne biljne vrste ili izbjegnula opasnost po čovjeka i životinje. To je međutim rijetko moguće postići, jer pesticidi uglavnom djeluju neselektivno. Drugi temeljni zahtjev koji se na njih postavlja je spontana razgradnja, kako nakon njihove uporabe ne bi došlo do akumulacije u okolišu s neželjenim posljedicama. Takve zahtjeve teško je ispuniti pa se često govori o problemu rezidualnih koncentracija pesticida u hrani i općenito prehrambenom lancu. Pesticidi se ubrajaju u skupinu postojanih organskih onečišćujućih tvari, tj. toksičnih organskih spojeva koji se u različitim stupnjevima odupiru fotolitičkoj, biološkoj i kemijskoj razgradnji te posjeduju sljedeća svojstva: otrovnost, postojanost (otpornosti na kemijsku, fotokemijsku i biološku razgradnju), nakupljanje u živim organizmima (bioakumulacija u masnim tkivima), sklonost prijenosu na velike udaljenosti te kao takvi imaju štetan utjecaj na sve sastavnice okoliša.

Počeci primjene pesticida zabilježeni su 1000 godina prije Krista, kad su Kinezi počeli koristiti sumpor kao sredstvo za fumigaciju u Samariji. Kinezi su koristili i spojeve žive i arsena za uništavanje štetočina. Grci i Rimljani koristili su ulje, pepeo i sumpor i druge spojeve za zaštitu ljudi, stoke i usjeva od različitih štetočina. U različitim kulturama ljudi su koristili dim, sol, začine i prirodne repelente za zaštitu hrane i uklanjanje insekata. Tijekom povijesti u različitim dijelovima svijeta koristili su se razni pripravci lokalnog djelovanja, a tek s razvojem organske sinteze tijekom II. svjetskog rata počinje razdoblje industrijske proizvodnje sintetičkih pesticida. Početak industrijske proizvodnje pesticida obilježili su organoklorni pesticidi, kao što je poznati diklor-difenil-trikloretnan (DDT) čija je komercijalna proizvodnja počela 1943.<sup>[20]</sup>

S obzirom na brojne i nesagledive posljedice vezane uz nekontroliranu i sve intenzivniju primjenu pesticida razvijene zemlje donose konvencije i odgovarajuće propise prema kojima se zemlje potpisnice obvezuju da pristaju smanjiti ili ukloniti proizvodnju, uporabu ili ispuštanje opasnih kemijskih spojeva ili skupina spojeva u ekosustav. 2001. godine potpisana je i Stockholmska konvencija koja uključuje dvanaest najopasnijih spojeva, među kojima se nalaze pesticidi i insekticidi kao što su: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex i toxafen.

Općenito, pesticidi se mogu razvrstati u nekoliko skupina, a uglavnom se dijele prema namjeni te prema kemijskoj strukturi, odnosno vrsti aktivne (djelatne) tvari. Prema načinu djelovanja razlikujemo: insekticide, herbicide, fungicide, fumigante, rodenticide, moluscide, akaricide, itd. Unutar pojedinih skupina, podjele se obično temelje na kemijskim svojstvima glavnih skupina aktivnih tvari.

Danas su pesticidi široko dostupne otrovne tvari, pa ih često nalazimo u kućanstvima, samim time su lako dostupne i djeci. Zbog toga se propisima koji se primjenjuju u Republici Hrvatskoj jasno reguliraju uvoz, pakiranje i označavanje te primjena opasnih kemikalija, uključujući i pesticide.<sup>[21]</sup>

### **2.1.1. Herbicidi**

U današnje vrijeme, potreba za obrađivanjem velikih površina uz primjenu mehanizacije i malog broja ljudi zahtijeva intenzivnu upotrebu herbicida radi uništavanja/suzbijanja korova. Primjena herbicida vezana je za određene kulture i godišnja doba. Najotrovniji su herbicidi opće namjene, koji uništavaju sve vrste biljaka, a primjenjuju se primjerice prilikom čišćenja željezničkih pruga. S druge strane, sve je atraktivnija moderna i manja proizvodnja zdrave hrane, biohrane i sl., pri čemu se u potpunosti izbjegava primjena toksičnih kemijskih spojeva. Međutim, ovdje se uglavnom radi o manjim površinama s puno većim troškovima proizvodnje. U intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji i dalje se u velikoj mjeri koriste herbicidi. U nastavku teksta bit će opisani herbicidi koji su najpoznatiji po otrovnosti, tj. predstavnici herbicida koji su učestali uzročnici trovanja ljudi.

### **Kvarterne amonijeve baze**

Glavni predstavnici kvarternih amonijevih baza su parakvat i dikvat. Parakvat se počeo proizvoditi 1962., a zbog činjenice da je uništavao gotovo sve korove i vrlo brzo se raspadao u tlu, u praksi je postao često korišten herbicid. Međutim, ubrzo su otkriveni njegovi toksični učinci, bilo zbog posljedica uzrokovanih kroničnom izloženošću njegovom djelovanju, bilo zbog čestih akutnih trovanja. Do 1971. u SAD-u je zbog akutnog trovanja parakvatom umrlo više od stotinu osoba. U EU parakvat je bio dozvoljen 2004. godine, međutim 2007. je povučen iz primjene.

Parakvat se apsorbira putem probavnog sustava, oštećuje sluznicu usne šupljine čime se ujedno olakšava njegova apsorpcija. Bilo koja količina parakvata može imati ozbiljne zdravstvene posljedice, a 10 mL koncentrirane otopine može uzrokovati smrt odrasle osobe. Preko kože parakvat se teško apsorbira, međutim zabilježeni su slučajevi smrtonosnog trovanja zbog ozljeda na koži.

Jako se dobro raspodjeljuje u većini važnih organa, kao što su jetra, bubrezi i mozak, a posebno se koncentrira u plućima. Djeluje nastajanjem slobodnih radikala, a u plućnom tkivu putem nastajanja peroksida i s njima povezanih lipidnih radikala koji su odgovorni za razaranje stanica. U dijagnostičke i prognostičke svrhe parakvat se mjeri u plazmi u ovisnosti o vremenu proteklom od ingestije. Na temelju takvih parametara procjenjuje se vjerojatnost preživljavanja. Tako je primjerice pri koncentraciji od  $0,25 \text{ mg/dm}^3$ , izmjerenoj 4 sata nakon trovanja, vjerojatnost preživljavanja 90%, a pri koncentraciji od  $2 \text{ mg/dm}^3$  u istom vremenu samo 30%. S obzirom na razliku u brzini uklanjanja, koncentracije je potrebno odrediti i u naknadnim vremenskim intervalima. Primjerice vjerojatnost preživljavanja uz izmjerenu koncentraciju od  $0,8 \text{ mg/dm}^3$ , 12 sati nakon trovanja, iznosi samo 30%, kao i za  $0,1 \text{ mg/dm}^3$ , 24 sata nakon trovanja.

Parakvat se uglavnom glomerularnom filtracijom izlučuje bubrezima, jer se otrov taloži u organizmu. Čak 20 do 30% zaostaje u organizmu nakon što se 48 sati poslije ingestije gotovo potpuno izluči iz plazme. Taj se dio postupno oslobađa tijekom nekoliko tjedana. Kod trovanja parakvatom iznimno je važna brza dekontaminacija primjenom dijetomejske zemlje kao i stručnim ispiranjem želuca. Aktivni ugljen također dobro veže parakvat u probavnom sustavu, a obično se miješa s dijetomejskim zemljama.

### **Klorfenoksilni herbicidi**

Najpoznatiji predstavnik klorfenoksilnih herbicida je 2,4-diklorfenoksiocetna kiselina (2,4-D) kao glavni sastojak pripravka Deherban. U primjeni je i 2,4,5-triklorfenoksiocetna kiselina (2,4,5-T), ali nije registrirana u Republici Hrvatskoj. Pri proizvodnji 2,4-D, ovisno o načinu sinteze, ali i pri njegovoj primjeni stvaraju se veće ili manje količine dioksina. To je primjerice bio razlog trovanja dioksinima u vijetnamskom ratu pri primjeni defolijanata. Općenito učestala primjena klorfenoksilnih pesticida može dovesti do nakupljanja dioksina u organizmu.

2,4-D sporo se apsorbira u probavnom sustavu, pa se vršne koncentracije pojavljuju 7-24 sata nakon trovanja, ovisno o različitim čimbenicima, kao i kod svih karboksilnih kiselina. Apsorpcija preko kože nije izražena, ali dolazi do oštećenja, iako su zabilježeni i slučajevi trovanja preko natopljene odjeće. Apsorpcija putem pluća praktički izostaje zbog taloženja kapljica na sluznicama dišnih putova.

Iz organizma se uglavnom izlučuje glomerularnom filtracijom bubrezima, a mali se dio konjugira s glukuronskom kiselinom. Eliminacija je spora i dodatno se usporava s povišenjem doze, zbog zasićenja eliminacijskih puteva. Kod nižih doza, vrijeme polueliminacije iznosi oko 60 sati, a kod težih predoziranja i dvostruko duže.

Općenito, u biološkom materijalu klorfenoksilni herbicidi mjere se plinskom kromatografijom.<sup>[21]</sup>

### **Kloroacetanilidi**

Kloroacetanilidi primjenjuju se za suzbijanje klijanja i nicanja korova, ali nisu učinkoviti u suzbijanju izraslih korova. Najpoznatiji predstavnici skupine su alaklor, acetoklor i metaloklor. Zajednička im je  $\text{ClH}_2\text{C}$  skupina, a njihovo herbicidno djelovanje do sada nije u potpunosti objašnjeno. Kronična ingestija ovih pesticida može uzrokovati pojavu raka, iako se u literaturi navodi da su jako velike koncentracije<sup>[22]</sup>. Ova je grupa herbicida slabo akutno otrovna i ne iritira kožu ili oči.<sup>[23]</sup>

### **Triazinski herbicidi**

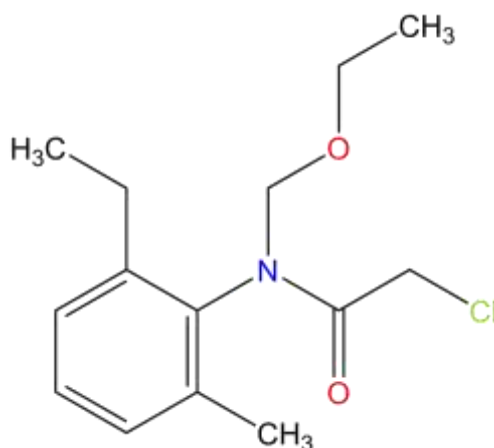
Prvi triazin otkriven je 1952. godine u J.R. Geigy-u u Švicarskoj, a otkriće triazina dovelo je do velikih pomaka u poljoprivrednoj praksi i istraživanju herbicida. Prvi registrirani herbicid iz ove skupine bio je simazin koji je 1956. odobren za primjenu na željezničkim prugama te na nekim poljoprivrednim kulturama, kao što je kukuruz. Triazinski herbicidi

registrirani su u više od 100 zemalja i koriste se prilikom obrađivanja više od 50 kultura. Jako su važni zbog fleksibilnosti u primjeni (prije i nakon klijanja) te zbog mogućnosti miješanja s drugim herbicidima u cilju dobivanja sredstava široke namjene pri kontroli korova.<sup>[24]</sup> Dije se na simetrične triazine, kao što su kloro-s-triazini (atrazin, simazin, propazin, terbutilazin i sinazin), tiometil-s-triazini i metoksi-s-triazini i nesimetrične triazine, kao što je npr. metribuzin. Slabo su toksični oralnim putem i ne predstavljaju opasnost za akutno trovanje pri normalnoj upotrebi (osim ametrina i metribuzina), obično ne iritiraju kožu ili oči (osim atrazina).<sup>[23]</sup> Najpoznatiji predstavnik i najviše primjenjivan triazin je atrazin (2-kloro-4-(etilamin)-6-(izopropilamin)-s-triazin) koji se u Europi počeo koristiti krajem 50-ih godina 20. stoljeća.<sup>[24]</sup> U zemljama EU zabranjena je uporaba atrazina od 2003. godine, tj. nije uključen u Aneks I Direktive 91/414/EEC koja se odnosi na dozvoljena sredstava za zaštitu biljaka s aktivnom supstancom. U EU zabranjen je zbog kontinuirane kontaminacije voda, dok se u SAD-u još uvijek puno primjenjuje. Mnoga istraživanja govore o njegovom štetnom utjecaju na ravnotežu hormona, te o mogućoj kancerogenosti i epidemiološkoj vezi sa smanjenom muškom plodnošću.<sup>[23, 25-26]</sup> Kao alternativa atrazinu koriste se drugi triazinski herbicidi, npr. terbutilazin.

#### **2.1.1.1. Acetoklor**

Acetoklor je kloracetanilidni pesticid i aktivna komponenta u mnogim herbicidima, kao što je npr. Radazin Extra TZ. Većina formulacija koje uključuju acetoklor uglavnom su koncentrirane suspenzije. Uglavnom se primjenjuje za suzbijanje godišnjih trava i nekih širokolisnih korova. Koristi se prije nicanja i kompatibilan je s gotovo svim drugim pesticidima i gnojivima ukoliko se koristi u zadanim omjerima. Obično se aktivira ako u roku od 7-10 dana od njegove primjene padne od 0,7 do 1,5 cm kiše. Izuzetno je toksičan i spada u III. skupinu otrova uz oznaku Xn (štetno). Acetoklor se lako apsorbira u koloidnu sredinu u tlu, a jako malo prodire u dublje slojeve tla. Mali sadržaj vlage u tlu ima neznatan utjecaj na njegovu učinkovitost. Njegov raspad u tlu uglavnom je rezultat mikrobiološke razgradnje. U aerobnim uvjetima u većini tala vrijeme njegovog poluraspada iznosi između 8 i 14 dana, iako u pjeskovitim tlima može iznositi i do 110 dana. U anaerobnim uvjetima vrijeme poluraspada iznosi između 17 i 21 dana, pri čemu je u pjeskovitim tlima to vrijeme puno duže i može iznositi do 230 dana. Umjereno je mobilan u tlu bogatom organskim tvarima (3,4%), a znatno

mobilniji u tlu sa slabim sadržajem organske tvari (0,7%). Stabilan je na hidrolizu i fotolizu. Apsorbiraju ga uglavnom nicajući izdanci biljaka, a sekundarno i korijeni biljaka. Raspoređuje se po cijeloj biljci, s većim koncentracijama u vegetacijskim, a manjim u reproduktivnim dijelovima. Acetoklor inhibira sintezu proteina u tretiranim biljkama. Čisti acetoklor je uljasta tekućina pri sobnoj temperaturi, svijetlo žute do ljubičaste boje. Slabo je korozivan prema čeliku i ne bi se trebao koristiti u čeličnim spremnicima s PVC ili gumenim crijevima i poklopcima. Iako je stabilan pri sobnoj temperaturi i tlaku, termičkim raspadom (pri 82°C) mogu nastati toksični oksidi dušika i ugljika, kao i toksični i korozivni spojevi klora.<sup>[27]</sup> U kontaktu s okom izaziva laganu iritaciju, a u kontaktu s kožom može uzrokovati opekline, pri čemu simptomi mogu uključivati bol, jako crvenilo i oštećenje tkiva. Kod ingestije koncentriranog preparata mogu se očekivati nespecifični simptomi. Inhalacija može uzrokovati nadražaj dišnih puteva, ali ne i pri sobnoj temperaturi zbog neznatne hlapljivosti. Preko kože acetoklor se teško može apsorbirati u opasnim količinama. Dugotrajno ili često izlaganje njegovom djelovanju može dovesti do alergijskih reakcija. Acetoklor izaziva rak na životinjama. Ne postoji velika opasnost od akumuliranja acetoklora u hranidbenom lancu, međutim izuzetno je toksičan za vodene organizme, a nešto je manje toksičan za ptice. S obzirom na način zbrinjavanja, ostaci proizvoda i ambalaža onečišćena acetoklorom spaljuju se u spalionicama.<sup>[28-30]</sup> Molekularna formula acetoklora je C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub>, a prema IUPAC-ovoj nomenklaturi dolazi pod nazivom 2-kloro-N-(etoksimetil)-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid. Struktura acetoklora prikazana je na slici 2.1.

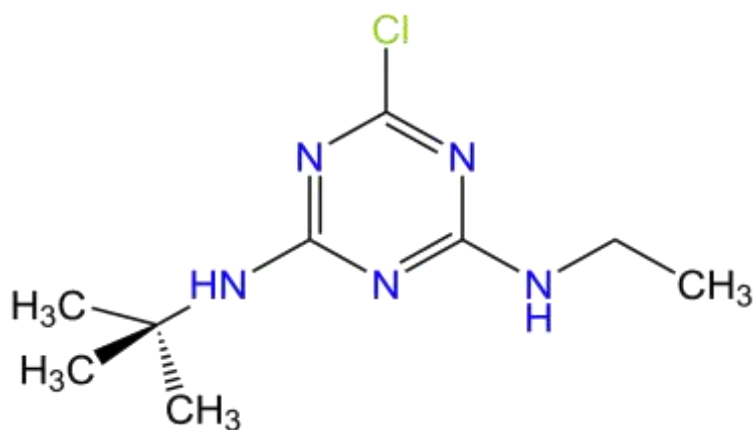


**Slika 2.1.** Strukturna formula acetoklora



### 2.1.1.2. Terbutilazin

Terbutilazin je triazinski herbicid koji je s obzirom na strukturu sličan atrazinu, simazinu i terbutrinu. Herbicidno djelovanje ostvaruje kroz inhibiciju Hillove reakcije i blokiranjem elektrona koji ulaze u kloroplaste. Topljiv je u vodi ( $8,5 \text{ mg/dm}^3$ )<sup>[3]</sup> i organskim otapalima te slabo hlapljiv pri sobnoj temperaturi. Pri normalnim uvjetima i neutralnoj pH vrijednosti jako je stabilan i jedan je od otpornijih s-triazinskih pesticida (vrijeme poluraspada iznosi 76-331 dan). U podzemnim vodama njegovo vrijeme poluraspada iznosi oko 102 dana ako je uzorak izložen svjetlu i 366 u mraku<sup>[2]</sup>. Izaziva iritaciju očiju, ali ne i iritaciju kože. Razgradnja terbutilazina u tlu ovisi o mikrobiološkoj aktivnosti, a znatno je sporija pri niskim temperaturama. Zaostaje u blizini sloja zemlje na koji je nanesen, osim u pjeskovitim tlima s malim sadržajem organske tvari. Terbutilazin koristi se i za čišćenje bazena, a zbog toksičnosti prema beskralješnjacima u vodi ne smije se ispuštati u vodotoke. Molekularna formula glasi:  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_5$ , a prema IUPAC-ovoj nomenklaturi dolazi pod nazivom: N-tert-butil-6-kloro-N'-etil-1,3,5-triazin-2,4-diamin. Struktura terbutilazina prikazana je na slici 2.2.

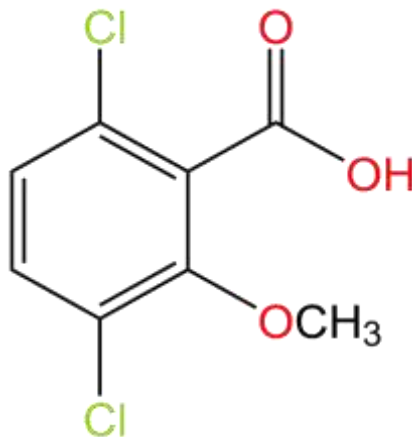


Slika 2.2. Strukturna formula terbutilazina

### 2.1.1.3. Dikamba

Dikamba je derivat benzojeve kiseline i pripada organoklornim pesticidima, a koristi se za kontrolu širokolisnog korova u kulturama pšenica, kukuruza, šećerne trske, itd. Djeluje na biljke imitiranjem učinka hormona rasta, uzrokujući pritom brz i nekontrolirani rast i uginuće korova. Dikamba je jako topljiva u vodi ( $4500 \text{ mg/dm}^3$ ) te se smatra jako mobilnim herbicidom, tj. lako se širi u okoliš. Topljivost dikambe u tlu ovisi o pH vrijednosti, a

mobilnost u tlu raste s povećanjem kiselosti tla. Struktura dikambe prikazana je na slici 2.3. Molekularna formula dikambe glasi  $C_8H_6Cl_2O_3$ , a prema IUPAC nomenklaturi zove se 3,6-diklor-2-metoksibenzojeva kiselina



Slika 2.3. Strukturna formula dikambe

### 2.1.2. Onečišćenje okoliša pesticidima

Poljoprivreda je najveće područje primjene pesticida. Međutim osim pozitivnih postoje i negativni učinci vezani uz uporabu pesticida u poljoprivredi. Prevelika uporaba pesticida, osim što predstavlja opasnosti za ljudsko zdravlje i okoliš, negativno se odrazila na poljoprivrednu proizvodnju i njezinu održivost. Istrebljenje predatora štetočina dovelo je do proliferacije nekih štetočina i bolesti, što za sobom povlači i povećane koncentracije postojećih ili novih aktivnih tvari. Manje od 0,1% korištenih pesticida dosegne ciljane nametnike, dok ostatak (99,9%) potencijalno završava u okolišu<sup>[31]</sup>. Unatoč tome, poljoprivrednici sve manje koriste prirodne metode zaštite korisnih kultura, a sve više primjenjuju pesticide<sup>[4]</sup>. To je posebno velik problem zemalja u razvoju, kod kojih se zbog sve većih potreba za hranom te zbog manjka svijesti o mogućim posljedicama i dalje primjenjuju tvari koje su u razvijenim zemljama već davno zabranjene zbog velike štetnosti za okoliš (npr. sredstva kao što su: DDT, monokrotofos, paration, itd.). Osim toga, neke štetočine razvile su otpornost na pojedine aktivne tvari, pa u takvim situacijama primjena povećanih koncentracija pesticida nije ekonomična<sup>[32]</sup>. Tako je primjerice u Šri Lanki (Matala distrikt) bilo nužno napuštanje poljoprivrednih površina, jer primjena pesticida više nije mogla osigurati zaštitu usjeva<sup>[7]</sup>.

Onečišćenje vodenih površina pesticidima tema je brojnih znanstvenih radova.<sup>[5-6, 33-38]</sup> Posebno velik problem očituje se u činjenici da prisutnost povećanih koncentracija pesticida u okolišu narušava ekosustave i u velikoj mjeri ugrožava izvore pitke vode. Tako je primjerice otkriveno da je do kraja 1988. godine atrazin, kojem se pripisuje kancerogeno djelovanje, bio najzastupljeniji herbicid prisutan u podzemnim vodama u Italiji<sup>[39]</sup>. Atrazin je, pored DDT-a, jedan do najviše izučavanih pesticida u svijetu. Koncentracije pesticida često prelaze graničnu vrijednost od  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  za pojedinačnu aktivnu tvar u pitkoj vodi i uglavnom prelaze graničnu vrijednost od  $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  u površinskim vodama za pojedinačnu aktivnu tvar (radi se o graničnim vrijednostima prema EU Direktivi 2000/60EC), što izrazito negativno utječe na izvore pitke vode<sup>[40]</sup>. Primarna mjesta akumulacije pesticida u okolišu ne odnose se samo na poljoprivredne površine, već je njihova prisutnost uzrokovana i upotrebom pesticida u domaćinstvima<sup>[35, 41-44]</sup>, uređajima za pročišćavanje otpadnih voda i sl.<sup>[45]</sup>. Iako većina pesticida prisutnih u vodama dolazi s poljoprivrednih površina, njihova prisutnost u okolišu koja potječe iz urbanih sredina, rezultat je nepropusnosti tla i neosviještenosti korisnika pesticida o rizicima vezanim uz njihovu uporabu. U nekim zemljama, npr. u Švicarskoj, pesticidi se dolaze kao aditivi u fasadama i na krovovima. Najveći doprinos povećanim koncentracijama pesticida u urbanim sredinama može se pripisati komunalnim poduzećima, zbog primjene pesticida prilikom održavanja rubova cesta i pločnika. Prisutnost pesticida u vodi ovisi i o samoj prirodi aktivne tvari, tj. o vremenu poluraspada i mobilnosti u okolišu. Zbog toga su pesticidi spojevi koji imaju veći ili manji potencijal onečišćenja okoliša<sup>[39]</sup>.

U EU provedena su istraživanja u cilju utvrđivanja učestalosti pojavljivanja organskih onečišćujućih tvari (onečišćivala) u podzemnim vodama<sup>[8]</sup>. Podzemne vode su glavni izvor pitke vode u EU i zbog toga je od izuzetne važnosti pratiti i održavati njihovu kakvoću. Istraživanje<sup>[8]</sup> je obuhvaćalo uzorke voda iz 23 zemlje, a uključivalo je 59 odabranih organskih onečišćivala, uključujući farmaceutike, antibiotike, pesticide (i njihove produkte razgradnje), perfluorirane kiseline i slične spojeve. Poznato je da do onečišćenja podzemnih voda dolazi zbog različitih razloga, kao što su:

- propuštanja kanalizacijskih cjevovoda,
- primjena neizoliranih septičkih jama i sličnih sustava,
- nekontrolirana ispuštanja iz industrijskih postrojenja ili poljoprivrednih instalacija,
- korištenje mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda na poljoprivrednim površinama,

- oborinske vode koje ispiru prometne površine, te
- primjena pesticida i umjetnih gnojiva na poljoprivrednim površinama.

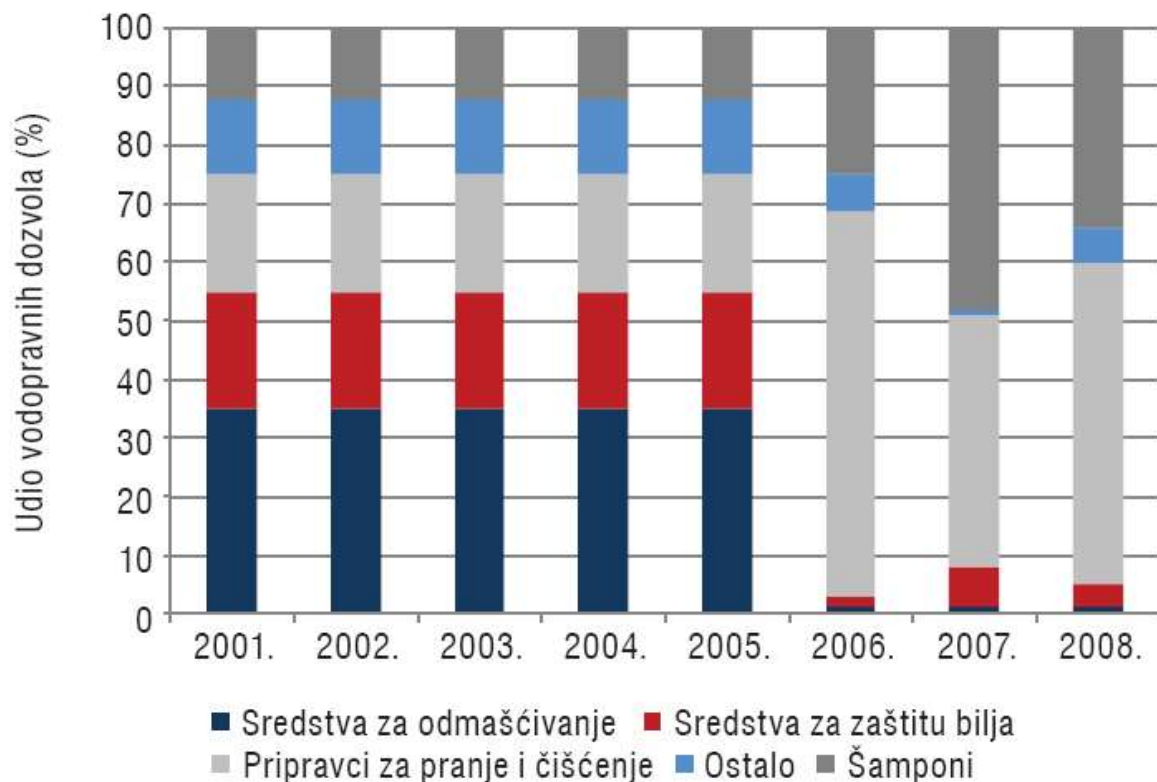
Istraživanje je pokazalo da su pesticidi najučestaliji predstavnici organskih onečišćivala prisutnih u europskim podzemnim vodama. U uzorcima se najčešće pojavljivao DEET (N,N-dietil-3-metilbenzamid), a uz terbutilazin, među važnijim pesticidima (herbicidima) i njihovim razgradnim produktima pronađeni su atrazin, *desetilatrazin*, *desetilbutazin*, simazin i slični spojevi. 29% uzoraka sadržavalo je barem jedan od pronađenih pesticida u koncentracijama većim od graničnih vrijednosti (u EU 0,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), a u 10% uzoraka podzemnih voda zabilježene su vrijednosti veće od granične vrijednosti za ukupnu koncentraciju pesticida (0,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

Terbutilazin je pronađen u 33,5% uzoraka, uz donju granicu detekcije od 0,3  $\text{ng}/\text{dm}^3$ . Najveća pronađena koncentracija iznosila je 716  $\text{ng}/\text{dm}^3$ , a prosjek je iznosio 6  $\text{ng}/\text{dm}^3$ . U prosjeku svako onečišćivalo pronađeno je u 25% uzoraka podzemnih voda, za razliku od površinskih voda, gdje je svako onečišćivalo u prosjeku pronađeno u 61% uzoraka. To je ujedno bila potvrda da su površinske vode puno zagađenije od podzemnih voda<sup>[8, 46]</sup>.

Usporedba rezultata istraživanja podzemnih voda u Europi sa sličnim istraživanjima u SAD-u pokazala je dobra slaganja za nekoliko onečišćivala. Karakteristično je da se u svim istraživanjima (u EU i SAD-u) najčešće pojavljivao DEET. <sup>[8, 47-48]</sup>

U Hrvatskoj je za istraživanja stanja i onečišćenosti okoliša zadužena Agencija za zaštitu okoliša, koja izdaje *Izješće o stanju okoliša* na temelju Zakona o zaštiti okoliša (NN 110/07) i *Izješće o podacima iz registra onečišćavanja okoliša* na temelju članka 23. Pravilnika o registru onečišćavanja okoliša (NN 35/08).

U nedostatku pouzdanijih podataka o proizvodnji, odnosno o stavljanju u promet kemijskih tvari i njihovih pripravaka (kemikalija) koje nakon uporabe dopijevaju u vode, za praćenje trenda potrošnje pesticida može poslužiti broj izdanih vodopravnih dozvola. Izdavanje spomenutih vodopravnih dozvola obavlja Ministarstvo regionalnog razvoja, šumarstva i vodnoga gospodarstva na temelju dostavljenih podataka o kemikalijama. U ukupnoj strukturi izdanih vodopravnih dozvola u RH, od 2006. godine uočava se pad udjela vodopravnih dozvola izdanih za sredstva za zaštitu bilja (slika 2.4.)



**Slika 2.4.** Izdavanje vodopravnih dozvola Ministarstva regionalnog razvoja, šumarstva i vodnoga gospodarstva na temelju dostavljenih podataka o kemikalijama.<sup>[49]</sup>

Nažalost, u Hrvatskoj još uvijek nema temeljitog i sustavnog praćenja onečišćenja tla ostacima sredstava za zaštitu bilja. Na temelju raspoloživih podataka, općenito se može reći da su postojeća istraživanja uglavnom lokalnoga karaktera, a provode se u okviru stručnih i znanstvenih projekata, naručenih elaborata i studija. Vrlo je malo podataka o ostacima sredstava za zaštitu bilja u tlu, a zbog različitih pristupa teško je tumačiti i uspoređivati postojeće rezultate te dati procjenu postojećeg stanja i ocjenu stupnja onečišćenja okoliša pesticidima. Najviše provedenih istraživanja odnosi se na sadržaj herbicida u tlu, dok podataka o ostacima zoocida i fungicida gotovo uopće nema.<sup>[49]</sup>

### 2.1.3. Utjecaj pesticida na zdravlje ljudi

Među svim onečišćivalima prisutnim u vodi, pesticidi su jedini koji se, uvjetno rečeno, „namjerno“ ispuštaju u okoliš, a osim u poljoprivredi koriste se i za potrebe javnog zdravstva (kontrola bolesti, npr. malarija i sl.). S obzirom da njihovo djelovanje često nije dovoljno

specifično, toksični su i za druge vrste, osim ciljanih, pa i za ljude. Zbog same prirode ovih spojeva, svi pesticidi su otrovni za ljude, ali su količine kojima su ljudi izloženi u okolišu najčešće relativnog male. Međutim, pesticidi su uglavnom jako postojani spojevi, pa dolazi do njihove bioakumulacije u okolišu. Procjenjuje se da je  $10^3$  do  $10^5$  veća izloženost ljudi njihovom toksičnom djelovanju u hrani, nego u pitkoj vodi. Osim u okolišu, ljudi su pesticidima izloženi na radnom mjestu, tj. pri proizvodnji i primjeni pesticida. U proizvodnji su radnici izloženi njihovom djelovanju preko dišnih puteva, dok je u poljoprivredi u pitanju izloženost putem kože. Nadalje, u proizvodnji se radi o malom broju dobro poznatih spojeva stalnih koncentracija, o malom broju ljudi i zatvorenim prostornima, dok se u poljoprivredi radi o velikom broju spojeva, često i nepoznatih.<sup>[50-52]</sup>

Toksičnost pesticida za ljude može biti akutna ili može uzrokovati dugoročne posljedice. Akutna toksičnost očituje se kroz funkcionalne i biokemijske promjene u središnjem i perifernom živčanom sustavu. Procjenjuje se da su pesticidi odgovorni za 4% smrtnih slučajeva slučajnog trovanja. U zemljama u razvoju, primjerice u jugoistočnoj Aziji i Srednjoj Americi, trovanje pesticidima u većini je slučajeva vezano uz samoubojstva i pokušaje samoubojstva, dok je većina slučajnog trovanja vezana uz radno mjesto ili nestručno rukovanje u kućnom okruženju.

Postoje i dokazi o kroničnim posljedicama izloženosti pesticidima, koje najviše pogađaju poljoprivrednike i ostale radnike u industriji pesticida, a u puno manjoj mjeri populaciju izloženu pesticidima prisutnim u hrani i vodi. Tako je dokazana veza između klorakni i izloženosti derivatima klorfenoksi kiselina, porfirije i heksaklorbenzena, kao i između neuropatije i izloženosti organofosfatima. Poljoprivredni radnici ponekad pokazuju neurološke smetnje slične akutnom trovanju organofosfatnim pesticidima. Povezanost pesticida s rakom (mozga, pluća, jetre, probavnog sustava, itd.) nije dovoljno dokazana. Kancerogenost spojeva istražuje se prije registracije proizvoda, međutim ti su podaci često dostupni samo regulatornim tijelima. Treba napomenuti da ispitivanja na štakorima često ne mogu dati relevantne podatke o štetnom djelovanju na ljude. Epidemiološka istraživanja, provedena uglavnom na populacijama poljoprivrednika pokazala su statistički porast pojavljivanja nekih oblika raka uslijed korištenja pojedinih vrsta pesticida. Međutim, takva istraživanja ne daju uvijek pouzdane zaključke, jer je u slučaju kroničnih oboljenja teško izdvojiti utjecaj samo jednog uzroka.<sup>[50-51, 53-54]</sup> Međunarodna agencija za istraživanje raka (*The International Agency for Research on Cancer, IARC*) provela je istraživanja koja su

uključivala velik broj pesticida i na temelju rezultata klasificirala 56 kancerogenih za laboratorijske životinje.<sup>[55]</sup>

Pesticidi se često koriste u formulacijama, mješavini različitih aktivnih komponenti, pa su zbog toga u okolišu često prisutne kombinacije pesticida. Toksični učinci mješavina pesticida se zbrajaju, posebno kada imaju isti mehanizam djelovanja. Neke kombinacije pesticida pokazuju i veće toksične učinke od zbroja pojedinih komponenti. Veliki broj kombinacija pesticida pokazuje sinergijske učinke, npr. organofosforni pesticidi pojačavaju toksičnost piretroida, triazinski pesticidi potenciraju sposobnost inhibicije kolisteraze organofosfornih pesticida i sl. Za ljudsko zdravlje posebno su važni endokrini modulatori, koji negativno utječu na plodnost ljudi. Upravo su se određene kombinacije pesticida pokazale kao snažni endokrini modulatori, čak i u jako malim koncentracijama u kojima su i prisutni u okolišu, te u manjim koncentracijama nego pojedinačni pesticidi. Izloženost mješavini pesticida dovedena je u vezu s neplodnošću, preranim porođajima i genitalnim poremećajima. Mješavine organofosfornih pesticida pokazale su veću toksičnost prema sintezi proteina od istih količina pojedinačnih pesticida. Na primjer približno 30,000 veterana I. Zaljevskog rata pokazalo je simptome neuroloških, dermatoloških, dišnih, mišićno-koštanih i probavnih poremećaja nepoznatog uzroka poznatih kao zaljevski sindrom. Točni uzorci nikad nisu sa sigurnošću utvrđeni, ali jedna od hipoteza spominje kombinaciju pesticida koja se koristila na terenu.<sup>[56]</sup>

U komercijalnim pripravcima, osim pesticida, nalaze se i pomoćni sastojci koji trebaju povećati topljivost, adsorpcijska svojstva, korigirati pH, viskoznost ili homogenizirati otopinu. Prilikom registracije pesticida, obično se testiraju samo aktivne komponente, ali ne i pomoćne, iako su i one često same po sebi opasne za okoliš ili zdravlje ljudi. Primjerice, ksilen koji se koristi kao otapalo u mnogim pripravcima poznati je neurotoksin za ljude. Komercijalne formulacije piretrina obično sadrže peperonil butoksid koji sinergijski djeluje inhibirajući metaboličku razgradnju piretrina i na taj način pojačava djelovanje pesticida. Surfaktanti i otapala koja se dodaju u komercijalne formulacije pesticida povećavaju apsorpciju aktivnih komponenti, a u isto vrijeme povećavaju apsorpciju tih spojeva kroz kožu sisavaca.<sup>[56]</sup>

Svjetska zdravstvena organizacija (*World Health Organisation, WHO*) izdala je smjernice za pitku vodu za neke pesticide. Za neke pesticide određen je dozvoljeni dnevni unos (*tolerable daily intake, TDI*), na temelju omjera količine pri kojoj nisu zabilježene

posljedice (ili najmanje posljedica) i faktora nesigurnosti. Iz vrijednosti dozvoljenog dnevnog unosa određene su smjernice za granične vrijednosti (*guideline values, GV*):

$$GV = \frac{TDI \times bw \times P}{C} \quad (2.1)$$

gdje je *TDI* – dozvoljeni dnevni unos, *bw* tjelesna masa (60 kg za odrasle, 10 kg za djecu i 5 kg za dojenčad), *P* udio pitke vode u dnevnom unosu (10% ako nema podataka) i *C* dnevna potrošnja vode za piće (2 litre za odrasle, 1 litra za djecu i 0,75 litara za dojenčad). Za potencijalno kancerogene pesticide kategorizacija se radi na drugi način ovisno o mutanogenom potencijalu.<sup>[51, 56]</sup> U tablici 2.1 dani su primjeri procjene rizika za neke triazinske pesticide.

**Tablica 2.1.** Primjer procjene rizika za neke triazinske pesticide

Pesticid	KBP mg/kg tjelesne mase na dna	Faktor nesigurnosti	TDI (%)	GV (µg/dm <sup>3</sup> )
Simazin	0,52	1000	10	2 (3)
Terbutilazin	0,22	100	10	7

KBP – količina bez posljedica, TDI – postotak od dozvoljenog dnevnog unosa dodijeljen pitkoj vodi, GV – granična vrijednost

Svjetska zdravstvena organizacija redovito objavljuje i klasifikaciju pesticida prema akutnoj toksičnosti za sisavce. Klasifikacija se odnosi na toksičnost aktivnih komponenata kao i njihovu pojedinačnu toksičnost u formulaciji, primjerice računa se da je opasnost manja za aktivni spoj u krutini nego u otopini.<sup>[50, 57]</sup> Podaci o toksičnosti pojedinih pesticida koriste se u istraživanjima koja imaju za cilj procjenu cjelovitog utjecaja pesticida na ekosustave i ljudsko zdravlje, uzimajući u obzir cijeli ciklus aktivnih tvari u okolišu.<sup>[52, 58]</sup> Pesticidi kao i ostale opasne kemikalije klasificiraju se prema tkz. GHS klasifikaciji (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*) Svjetske zdravstvene organizacije, klasifikacijski kriteriji i kategorije opasnosti prikazane su u tablici 2.2.



**Tablica 2.2.** Klasifikacija pesticida Svjetske zdravstvene organizacije usklađena s Globalnim sustavom harmonizacije klasifikacije i označavanja kemikalija (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS by the United Nations Economic Commission for Europe*)<sup>[50, 57]</sup>

	Oralno		Dermalno	
	LD <sub>50</sub> (mg/kg t.m.)	Toksičnost	LD <sub>50</sub> (mg/kg t.m.)	Toksičnost
1. kategorija	<5	Fatalno	<50	Fatalno
2. kategorija	5 – 50	Fatalno	50 – 200	Fatalno
3. kategorija	50 – 300	Otrovno	200 – 1000	Otrovno
4. kategorija	300 – 2000	Štetno	1000 – 2000	Štetno
5. kategorija	2000 - 5000	Može biti štetno	2000 - 5000	Može biti štetno

## 2.2. Postupci razgradnje i zabrinjavanja pesticida

Pesticidi su vrlo često teško razgradivi te pokazuju svojstvo bioakumulacije. Rizik od širenja takvih spojeva u okolišu tim je veći, jer se prilikom primjene u poljoprivredi mogu raširiti kroz slojeve tla u podzemne vode te se stoga vrlo često pronalaze u izvorima pitke vode. Iz otpadnih voda pesticidi se, uz ostale postojeće organske spojeve, uklanjaju klasičnim postupcima obrade.<sup>[59]</sup> U praksi se u većim pogonima za pročišćavanje otpadnih voda ili postrojenjima za pitku vodu koriste dodatni kemijski procesi kako bi se dodatno smanjila njihova koncentracija.<sup>[60-62]</sup> Osim sastava zagađene vode, bitni čimbenici pri odabiru odgovarajućeg metode uklanjanja su koncentracija zagađivala i volumen ili protok otpadne vode. Najčešće korišteni postupci uklanjanja postojanih organskih spojeva obuhvaćaju široki raspon fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa. Fizikalni procesi se odnose na filtracijske procese pri čemu se koriste membrane i adsorpcijsko/desorpcijske procese, dok se biološki odnose na mikrobiološku razgradnju u slučajevima kada je ona moguća. Kemijski procesi najviše su zastupljeni u aktualnim istraživanjima, zbog velikog prostora za napredak te velike raznovrsnosti procesa.

### 2.2.1. Spaljivanje

Spaljivanje je primjenljivo kod vrlo velikih koncentracija organskog onečišćenja. U tom slučaju se samo na početku procesa koristi velika količina energije za pokretanje procesa,

a zatim se nastala toplina može koristiti kao izvor energije. U tom slučaju proces opravdava velike početne troškove. Koriste se postrojenja slična onima koja služe za spaljivanje mulja ili drugih ostataka otpadnih voda, a odlaze u različitim konfiguracijama.<sup>[63-66]</sup>

### 2.2.2. Desorpcija zrakom

Desorpcija zrakom (engl. *stripping*) podrazumijeva prijenos tvari (hlapljivi organski spojevi) iz kapljevite fazu u plinsku fazu povećanjem međufazne površine. U tu svrhu se mogu koristiti kolone s punilima, difuzori, membrane (mikroporozna šuplja vlakna) i desorpcija raspršivanjem. Takvi procesi su jeftini te se s današnjim saznanjima i simulacijskim sustavima lako projektiraju i dobro se razumije njihov rad, pa neposredno prije njihove primjene nije potrebno provoditi puno prethodnih ispitivanja.<sup>[63, 67]</sup> Postupak se uglavnom koristi, kao što je spomenuto, za uklanjanje lako hlapljivih spojeva koji se na taj način lako izdvajaju iz vode (npr. amonijak<sup>[68-70]</sup>, razna otapala<sup>[67, 71-74]</sup>, itd.). Često se koristi u kombinaciji s drugim postupcima ili kao predobrada radi smanjenja opterećenja naknadnih postupaka obrade.<sup>[75-79]</sup>

### 2.2.3. Adsorpcija

Adsorpcija je separacijski proces prilikom kojeg se onečišćivalo iz kapljevite faze prenosi na površinu čvrste faze na kojoj se akumulira u cilju konačnog uklanjanja. Onečišćivala samo prelaze iz jednog medija u drugi, pa ostaje problem vezan uz njihovo zbrinjavanje. Aktivirani ugljen najpoznatiji je i jako učinkovit adsorbens u postupcima obrade otpadnih voda. Kapacitet adsorpcije aktivnog ugljika ovisi o izvoru sirovine, načinu pripreme i obrade i vremenu aktivacije. Aktivni ugljen može se proizvesti iz raznih izvora biomase i otpada, kao što su drvo, kokosove ljuske, kokosova vlakna, otpad šećerne trske, itd. Proizvodi se u različitim oblicima, a u praksi se najčešće okoriste: granularni aktivni ugljen (engl. *granular activated carbon, GAC*), praškasti aktivni ugljen (engl. *powdered activated carbon, PAC*), tkanje ugljena (engl. *carbon cloth*), ugljična vlakna (engl. *carbon fibers*), crni ugljen (engl. *black carbon*), kompoziti aktivnog ugljena (engl. *activated carbon composites*) i komercijalni aktivni ugljen (engl. *commercial activated carbon, CAC*). Za uklanjanje pesticida najučinkovitijima su se pokazali granularni i praškasti oblici ugljena.<sup>[20]</sup>

S obzirom na cijenu aktivnog ugljena razvijaju se ekonomski dostupniji i biorazgradljiviji adsorbensi, kao što su lignocelulozni materijali. Ovi materijali pokazali su se učinkovitim za uklanjanje pesticida zbog interakcije s hidroksilnim i karboksilnim skupinama jako zastupljenim u celulozi i ligninu (predstavljaju oko 90% lignoceluloznih materijala). I neki drugi poljoprivredni otpadni materijali mogu biti učinkoviti za adsorpciju pesticida, npr. rižine ljuske, slama, piljevina hrasta i obra, itd. Biološki materijali čak i kada organizmi više nisu živi mogu se iskoristiti u ovakvim procesima jer mogu pokazivati svojstva koja su neovisna od metabolizma u stanicama kao što su biosorpcijska svojstva (fizikalna i kemijska adsorpcija, ionska izmjena, kelacija itd.). Biosorpciju odlikuju velika selektivnost i učinkovitost te niska cijena koštanja materijala. Prirodni materijali, koji su obilni (npr. morska trava) ili dolaze kao otpad iz industrijskih postrojenja (otpad iz fermentora, aktivni mulj, itd.) također se mogu koristiti kao bioadsorbensi sa svojstvima bliskim smolama ionskih izmjenjivača.<sup>[62]</sup> Kao bioadsorbensi mogu poslužiti živi mikroorganizmi ali su mrtve stanice tj. obrađeni i deaktivirani mikroorganizmi jednostavniji za korištenje i često efikasniji. Industrijski otpad, kao što su primjerice mulj, pepeo i slično, zbog niskih troškova i lokalne dostupnosti također se mogu koristiti kao adsorbensi za pesticide, ali pokazali su se učinkovitima samo za uklanjanje malih koncentracija nekih pesticida. Problemi kao što su visoki troškovi regeneracije mehanički krhkog aktivnog ugljena doveli su do razvoja alternativnih adsorbenata, kao što su polimerne smole. Međutim, postoji vrlo malo radova o njihovoj primjeni za uklanjanje pesticida. Anorganski adsorbensi poznati su od davnina kao prirodni materijali (npr. gline) koji pokazuju veliki kapacitet adsorpcije i potencijal za ionsku izmjenu, a dostupni su u cijelom svijetu i vrlo su jeftini. U industrijskim i tehnološkim procesima za adsorpciju organskih spojeva, kao što su pesticidi, kao alternativa aktivnom ugljenu koriste se organofilne gline uz prethodnu termičku aktivaciju.<sup>[20]</sup>

#### **2.2.4. Membranski procesi**

Kemijski procesi mogu često dovesti do novih problema u zaštiti okoliša, zbog nastajanja toksičnih produkata, zaostajanja neizreagiranih reaktanata koji se mogu nakupljati npr. u filteru aktivnog ugljena, kao i zbog zasićenja adsorbensa. U skladu s tim, uloženi su veliki naponi u razvijanje tlačnih membrana za uklanjanje pesticida i drugih sintetičkih organskih onečišćivala (farmaceutici, kozmetički proizvodi, deterdženti, dezinfekcijska

sredstva i sl.). S obzirom na molarnu masu i veličinu molekula pesticida provedena su i istraživanja u području reverzne osmoze i nanofiltracije kao prikladnih tehnologija.<sup>[80-81]</sup> Prvi radovi na tu temu pojavljuju se 1960-ih, kada su Hindin i sur.<sup>[82]</sup> počinju istraživati uklanjanje kloriranih pesticida. Danas postoje postrojenja za pročišćavanje voda koja koriste nanofiltraciju i ultra-niskotlačnu reverznu osmozu, primjerice Boca Raton (Florida), Méry-sur-Oise (Francuska), Heemserk (Nizozemska), Bajo Almanzora (Španjolska), Debden Road (Engleska). Postrojenje Méry-sur-Oise na sjeveru Pariza dobar je primjer primjene membranske tehnologije, a djeluje još od 1999. godine. Nanofiltracijskim postupkom uspješno proizvodi pitku vodu koristeći rijeku Oise. Međutim, potreba su dodatna istraživanja u tom području da bi se spomenuti procesi mogli koristiti u većoj mjeri. Uspješnost procesa zavisi o brojnim čimbenicima: parametrima membrane (veličina pora, stupanj desalinizacije, materijal, naboj), svojstvima pesticida (molekularna masa i veličina, hidrofilnost i polarnost molekula), kao i svojstvima onečišćene vode (kao što su pH, koncentracija onečišćivala, ionska jakost i sl.).<sup>[1]</sup>

### 2.2.5. Mokra oksidacija

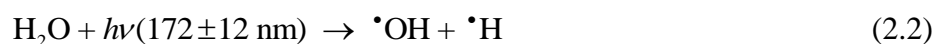
U procesu mokre oksidacije, organski i anorganski spojevi oksidiraju se u kapljevitoj fazi, uz pomoć zraka ili čistog kisika u uvjetima visokih temperatura i tlakova (T: 150 – 350°C i p: 20 – 200 bar). Do oksidacije organskih spojeva dolazi zbog reakcije s nastalim aktivnim radikalima, a pritom dolazi do potpune ili djelomične razgradnje kompleksnih organskih spojeva što značajno smanjuje KPK opterećenje (kemijska potrošnja kisika). Efluent obično sadrži organske spojeve male molekularne mase, amonijeve spojeve, anorganske kiseline i soli. Voda se često obrađuje biološki, čime se razgrađuju preostali spojevi, uz prethodnu obradu ukoliko sadrži preveliku količinu suspendiranih tvari. Mokra oksidacija često se koristi za predobradu u procesima pročišćavanja otpadnih voda s aktivnim muljem ili prilikom obrade samog mulja. Proces se provodi u blažim uvjetima uz manju učinkovitost, ali značajno se poboljšava kakvoća vode (ili mulja) za daljnju biološku obradu. Općenito, mokra oksidacija je primjenjiva za vode u kojima je koncentracija onečišćivala premala za primjenu procesa spaljivanja, a prevelika za primjenu bioloških procesa. Najveća ograničenja kod takvih procesa nalaze se u velikim početnim investicijama i sigurnosnim aspektima rada u zahtjevnim uvjetima rada.<sup>[63, 83-88]</sup>

### 2.2.6. Elektrokemijska oksidacija

Postojani organski spojevi, uključujući i pesticide, mogu se razgraditi i prilikom elektrokemijskih reakcija, pri čemu se na anodi oksidira onečišćivalo oduzimanjem elektrona, dok se na katodi odvija jednostavna anorganska redukcija (npr. razvijanje vodika). Prednost takvih sustava je u tome što se načelno ne moraju dodavati reagensi, međutim ako obrađeni efluent nije dovoljno vodljiv potrebno je dodavati odgovarajuće soli. Mehanizam oksidacije organskog spoja na elektrodi uključuje prijenos elektrona s organske molekule na anodu, pri čemu nastaju radikali. Ovisno u uvjetima u efluentu, pH vrijednostima te zavisno o vrsti elektroda, radikali će prolaziti kroz različite reakcije i rezultirati nastajanjem odgovarajućih produkata. Kao i kod prethodno opisanih procesa, elektrokemijsku oksidaciju moguće je kombinirati s drugim procesima<sup>[63, 89-95]</sup>

### 2.2.7. Fotolitički procesi

Osim u cilju uništavanja mikroorganizama, zračenje UV lampom može se koristiti i za izravnu oksidaciju organskih onečišćivala u vodi. Takvi procesi pokazuju značajna ograničenja - ciljani spojevi moraju apsorbirati UV svjetlo, reakcija razgradnje često ne rezultira potpunom mineralizacijom, pa je moguće nastajanje opasnih razgradnih produkata. Kako kinetika ovisi samo o apsorbiranom svjetlu, brzina takvih reakcija često je vrlo spora. Primjenom niskotlačne živine lampe (254 nm), koja se koristi u dezinfekciji, postižu se relativno loši rezultati, jer do razgradnje dolazi kod primjerice supstituiranih aromata, ali mnogi spojevi ne apsorbiraju u dovoljnoj mjeri na toj valnoj duljini. I pri većim valnim duljinama proces je učinkovit, ali samo uz dodatak spojeva koji će pod utjecajem lampe generirati hidroksilne radikale. Pri jako niskim valnim duljinama (ispod 200 nm), uz uporabu vakuum živine lampe na 185 nm i ksenon lampe na 172 nm dolazi do izravne fotolize vode:



Nastali radikali reagiraju s kisikom stvarajući  $\cdot\text{HO}_2$  radikale koji dalje reagiraju s organskim spojevima. Penetracija zračenja tako kratke valne duljine ograničena je na najviše 70 mm pri

valnoj duljini od 172 nm. U takvim uvjetima, kisik se u sloju jako brzo potroši, pa je ukupna učinkovitost procesa razgradnje organskih spojeva mala. Proces se može dodatno poboljšati poboljšanjem prijenosa kisika u granični sloj izložen UV zračenju.<sup>[63, 96]</sup> Proces fotolitičke razgradnje je jednostavan, ali tehnički i ekonomski nije opravdan zbog velikih troškova UV sustava te zbog relativno male učinkovitosti. Chelme-Ayala i sur.<sup>[97]</sup> su istraživali fotolitičku razgradnju pesticida koristeći bromoksinil i trifluarin te ispitali mogućnosti poboljšanja procesa uvođenjem vodikovog peroksida. Neki autori, npr. Parra i sur.<sup>[98]</sup> predlažu kombinaciju fotolitičkog procesa s procesom biološkog pročišćavanja, imajući za cilj jednostavan i jeftin način uklanjanja pesticida iz vode.<sup>[99-100]</sup> Proces je moguće i značajno ubrzati primjenom dodatnih oksidansa, kao što su vodikov peroksid i/ili ozon na poluvodičkim katalizatorima, pri čemu se radi o naprednim oksidacijskim procesima.<sup>[101-103]</sup>

### 2.2.8. Biološka razgradnja

Biološki postupci obrade otpadnih voda najjeftiniji su s obzirom na opremu, i najjednostavniji su zbog infrastrukture, međutim često su operativno jako kompleksni. Biološka obrada voda obično podrazumijeva proces s aktivnim muljem. Danas se za tu svrhu najviše koriste serijski kotlasti reaktori, SBR (engl. *sequence batch reactor*) u kojima se kombiniraju aerobni i anaerobni procesi. Razgradnja organskih spojeva ovisi o prisutnim mikroorganizmima koji ih koriste kao hranu, što sa sobom donosi i određena ograničenja. Naime neki postojani organski spojevi ne mogu se razgraditi pomoću mikroorganizama, a u obrađenoj vodi moraju biti objedinjeni uvjeti koji omogućavaju barem približno optimalne uvjete za razvoj mikroorganizama. Osim fizikalnih uvjeta, kao što su temperatura i pH vrijednost, izuzetno je važan i omjer nutrijenata, tj. sastav efluenta, koji se izražava kao omjer ugljika, dušika i fosfora. Spomenuti omjer C:N:P optimalno je između 100:10:1 i 100:5:1. Uobičajeno problemi nastaju zbog smanjenja omjera ugljika i dušika; ako omjer C:N padne ispod 100:40 (tj. 2,5) anaerobni dio procesa značajno se usporava te u vodi ostaju nitrati, tj. denitrifikacija ne ide do elementarnog dušika. Problem vezan uz postojane organske spojeve izražava se pomoću omjera KPK i BPK<sub>5</sub> vrijednosti koja govori o udjelu biorazgradivih tvari. Ukoliko omjer KPK:BPK<sub>5</sub> prelazi 2:1, udio biorazgradivih organskih spojeva obično je premalen za biološke procese obrade. Uvjete sastava vode obično je relativno lako postići ukoliko se radi o komunalnim otpadnim vodama, međutim kod industrijskih i ostalih otpadnih

voda to često nije slučaj, pa je potrebno uz biološke procese primijeniti neki drugi proces kao predobradu.<sup>[63, 104-108]</sup>

### 2.2.9. Kemijski postupci oksidacije

Oksidacija bilo kojeg spoja rezultat je oduzimanja elektrona, a prijenos elektrona može se odvijati jedino uslijed razlike potencijala. Potencijal svakog oksidansa dogovorno se izražava u voltima prema vodikovoj elektrodi. U tablici 2.3 prikazani su potencijali uobičajenih oksidanata.

**Tablica 2.3.** Oksidacijski potencijal različitih oksidanata.

Oksidans	Oksidacijski potencijal (V)
Fluor	3,03
Hidroksilni radikal	2,80
Atomarni kisik	2,42
Ozon	2,07
Vodikov peroksid	1,77
Permanganat	1,67
Hipobromasta kiselina	1,59
Klorov dioksid	1,50
Hipoklorasta kiselina	1,49
Hipojodasta kiselina	1,45
Klor	1,36
Brom	1,09
Jod	0,54

Kemijska oksidacija organskih spojeva u vodi zahtjeva dodavanje odgovarajućeg oksidansa te zbog toga gotovo nikada ne može poslužiti kao izdvojen postupak obrade otpadnih voda, već samo u postupcima predobrade (primjerice za razgradnju biološki nerazgradivih spojeva koji inhibiraju biološke procese ili prije njihovog ispuštanja u recipijent). Uz kemijsku oksidaciju veže se i problem produkata, jer reakcijom s kemijskim oksidansima mogu nastati novi potencijalno toksični spojevi, kao i toksični produkti onečišćivala (jer reakcija obično ne ide do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O). S obzirom na spomenute probleme i trošak kemikalija, kemijska oksidacija se koristi za obradu efluenata koji sadrže male koncentracije ili efluenata koji sadrže veću koncentraciju pretežno jednog spoja. U tom

slučaju se oksidans puno manje troši na reakcije s velikim brojem spojeva, koje često mogu biti nepredvidive po pitanju potrošnje kemikalija i nastalih produkata. Kemijski oksidacijski procesi uobičajeno se dijele na klasične i napredne oksidacijske procese.

### ***Klasični kemijski oksidacijski procesi***

Kao što je prethodno spomenuto klasični kemijski procesi provode se uz dodatak odgovarajućeg oksidansa u onečišćenu vodu. Najčešće korišteni kemijski oksidansi su sljedeći:

- *Klor (natrijev hipoklorit)* poznat je oksidans za pročišćavanje voda, a koristi se i za dezinficiranje voda. Koristi se u većini pogona za obradu pitke vode, jer omogućava uklanjanje mnogih pesticida koji mogu biti prisutni u prirodnim izvorima vode. Problem vezan uz njegovu primjenu odnosi se na nastajanje sporednih produkata, kao što su trihalogenmetani - spojevi koji su dokazano kancerogeni. Zato se danas često umjesto klora ili natrijevog hipoklorita za oksidaciju koristi ozon, iako su uz njega vezani veći ukupni troškovi.<sup>[60, 63]</sup>
- *Kalijev permanganat* se jako dugo koristi kao oksidans. Snažan je i ujedno skup oksidans, a učinkovit je u širokom području pH vrijednosti. Nedostatak kalijevog permanganata je u mogućem nastajanju netopljivih soli koje treba izdvojiti iz vode nakon obrade, što unosi dodatne troškove.<sup>[63]</sup>
- *Kisik*, kao što je već spomenuto u poglavlju 2.2.4., s organskim spojevima u vodi reagira pri visokim temperaturama i tlakovima. S obzirom da se jednostavno može koristiti zrak, kisik je jeftin oksidans, ali postrojenja su skupa.<sup>[63]</sup>
- *Vodikov peroksid* se koristi u mnogim sustavima: samostalno, u kombinaciji s drugim oksidansima ili s katalizatorom te u kombinaciji s UV lampom zbog nastajanja hidroksilnih radikala. U kombinaciji s željeznim sulfatom kao katalizatorom, dolazi kao Fentonov proces. Vodikov peroksid jedan je od najjeftinijih oksidanata pri obradi voda; jak je oksidans, jednostavan je za primjenu, topljiv je u vodi i ne stvara toksične produkte. Vodikov peroksid može se proizvoditi *in-situ* elektrodukcijom kisika u otopini, ali je to obično skup proces.<sup>[63]</sup>
- *Ozon*, slično kao kisik i vodikov peroksid u reakcijsku smjesu ne uvodi nove elemente. Pri standardnim uvjetima temperature i tlaka ozon je slabo topljiv u vodi i nestabilan (s vremenom poluživota od nekoliko minuta), pa se u procesu koristi



veća koncentracija ozona u odnosu na stehiometriju. Ozonizacija se može svrstati u napredne oksidacijske procese, s obzirom da ozon može reagirati na dva načina s organskim spojevima: a) neizravnom reakcijom (generiranjem hidroksilnih, superoksidnih, ozonidnih i peroksidnih radikala) ili b) izravnom reakcijom (oksidacijom). Osim toga, s ozonom se puno bolje uklanjaju boja, miris i otopljeno željezo i mangan, što olakšava proces koagulacije. Reaktivnost organskih spojeva s ozonom zavisi o funkcionalnim skupinama prisutnim u spoju. Ozon se, zbog ograničene stabilnosti mora proizvoditi na mjestu primjene, što zahtjeva dodatni pogon i povećava troškove procesa. Ozonizacija se često koristi u postrojenjima za obradu pitke vode, oksidaciju organskih spojeva u industrijskim otpadnim vodama (tvornice papira) te u poljoprivredi (za obradu vode onečišćene pesticidima).<sup>[60, 63, 93, 109-112]</sup>

### ***Napredni oksidacijski procesi***

Napredne oksidacijske procese karakterizira sposobnost generiranja HO<sup>·</sup> radikala koji omogućuju mineralizaciju teško razgradivih organskih spojeva u vodi. Napredni oksidacijski procesi u pravilu se odvijaju u uvjetima tlaka i temperature bliskim normalnim te se trenutno smatraju najznačajnijim metodama uklanjanja postojanih organskih spojeva. Naime, prethodno opisane tehnologije uglavnom su se temeljile na tradicionalnim separacijskim tehnikama te naknadnom zbrinjavanju, dok se u ovom slučaju onečišćivala u vodi prevode u bezopasne spojeve, pružajući potpuno rješenje u jednom koraku. Kinetika reakcija obično je prvog reda u odnosu na koncentraciju hidroksilnih radikala i koncentraciju organskih spojeva koji se oksidiraju. Brzina reakcije obično je reda veličine  $10^8 - 10^{11} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , pri čemu je koncentracija hidroksilnih radikala reda veličine  $10^{-10}$  do  $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ , iz čega proizlazi konstanta reakcije pseudo prvog reda koja je reda veličine 1 do  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Prema tome, hidroksilni radikali su oksidansi jačeg oksidacijskog potencijala od onih koji se koriste u klasičnim kemijskim procesima, neselektivno razgrađuju većinu organskih spojeva te ne stvaraju toksične spojeve s obzirom da vrlo lako može doći do potpune mineralizacije. Međutim neki jednostavni organski spojevi ne mogu reagirati s hidroksilnim radikalima, npr. octena, maleična i oksalna kiselina, aceton ili osnovni organski spojevi s klorom, kao što su kloroform ili tetrakloretan. Ovisno o ciljanom spoju moguća su dva reakcijska puta oksidacije hidroksilnim radikalima: a) hidroksilni radikal može organskoj molekuli oduzeti vodik pri čemu nastaje molekula vode ili b) može doći do adicije, kao primjerice u reakciji s aromatima.

U pravilu je reakcija oksidacije najsporija, ako se radi o zasićenim spojevima, jer hidroksilni radikali lakše reagiraju sa spojevima koji posjeduju dvostruku vezu. <sup>[63, 113]</sup> Konstante brzine reakcija nekoliko klasa spojeva s hidroksilnim radikalom prikazane su u tablici 2.4.

**Tablica 2.4.** Konstanta brzine kemijske reakcije ( $k$ ,  $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) <sup>[63]</sup>

Spoj	HO <sup>•</sup>
Klorirani alkeni	$10^9$ do $10^{11}$
Fenoli	$10^9$ do $10^{10}$
Organski spojevi s dušikom	$10^8$ do $10^{10}$
Aromati	$10^8$ do $10^{10}$
Ketoni	$10^9$ do $10^{10}$
Alkoholi	$10^8$ do $10^9$
Alkani	$10^6$ do $10^9$

Napredni oksidacijski procesi razlikuju se po načinu nastajanja hidroksilnih radikala, koji se s obzirom na nestabilnost kontinuirano moraju stvarati u mediju (voda). Pritom kao osnovnu podjelu razlikujemo UV napredne oksidacijske procese i napredne oksidacijske procese s vodikovim peroksidom, naravno postoje i procesi koji su kombinacija ovih dvaju izvora radikala. UV procesi koriste energiju UV zračenja kako bi potaknuli proizvodnju hidroksilnih radikala odabranog oksidansa (ozon, vodikov peroksid, poluvodički katalizatori itd.) pri čemu do razgradnje može doći i direktnom fotolizom ukoliko molekula ciljanog organskog spoja snažno adsorbira korištenu valnu duljinu. Vodikov peroksid je često korišten oksidans u naprednim oksidacijskim procesima jer je snažan oksidans koji se razgrađuje na vodu i kisik tj. ne stvara toksične produkte svojom razgradnjom. Vodikov peroksid vrlo je nestabilan te stvara hidroksilne radikale i bez pomoćnih tvari, međutim mnogi napredni oksidacijski procesi koriste se kako bi se optimizirala ta reakcija i povećala učinkovitost procesa, najbolji primjer su istraživanja Fenton procesa. Upravo te razlike u brzinama nastajanja HO<sup>•</sup> radikala omogućuju izbor odgovarajuće izvedbe procesa s obzirom na uvjete ulazne i zahtjeve izlazne struje. Usprkos prednostima napredni oksidacijski procesi uglavnom se koriste kao nadopuna, a ne kao zamjena za postojeće i ekonomski prihvatljivije biološke procese, s obzirom da se većina tih procesa zasniva na primjeni skupih kemikalija (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).<sup>[63]</sup>

### 2.2.9.1. UV procesi

Kao što je već spomenuto fotolitički procesi često su neučinkoviti ili spori, a brzina reakcije kao i broj obuhvaćenih spojeva može se značajno povećati dodatnom vodikovog peroksida i/ili ozona, anorganskih soli ili poluvodiča. Do razgradnje dolazi zbog sinergijskog učinka oksidansa i ultraljubičastog zračenja, čime se postižu učinci veći od zbroja pojedinačnih učinaka.

#### 2.2.9.1.1. UV/O<sub>3</sub> procesi

U ovom procesu, voda koju treba obraditi zasiti se ozonom i izloži UV svjetlosti pri valnoj duljini od 253,7 nm, čime se učinkovito uklanjaju organska onečišćivala. Molarna apsorpcija ozona pri valnoj duljini od 253,7 nm iznosi 330 dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, što je znatno veća vrijednost nego u slučaju vodikovog peroksida (18,6 dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). Zbog toga je i brzina raspada ozona puno veća od brzine razgradnje vodikovog peroksida.

Mehanizam oksidacije počinje fotolitičkom razgradnjom ozona, pri čemu dolazi do nastajanja hidroksilnih radikala koji se rekombiniraju i dovode do nastajanja vodikovog peroksida.



Iz izraza 2.3.-2.6. je vidljivo da se oksidacija/nastajanje hidroksilnih radikala može odvijati na tri načina: pomoću UV zračenja te djelovanjem ozona ili vodikovog peroksida.<sup>[63, 113-114]</sup> Nekoliko autora istraživalo je UV/O<sub>3</sub> proces za razgradnju pesticida, primjerice Benitez i sur.<sup>[115]</sup> koristili su karbofuran, često korišteni karbamatni pesticid, dok su Wols i sur.<sup>[102]</sup> proveli usporedbu različitih naprednih oksidacijskih procesa za cijeli niz postojanih organskih onečišćivala. U usporedbi s drugim procesima, u literaturi se malo radova odnosi na primjenu UV/O<sub>3</sub> procesa za oksidaciju pesticida; ozon se često koristi kao jedini oksidans ili u kombinaciji s vodikovim peroksidom s ili bez UV zračenja.<sup>[116]</sup>

2.2.9.1.2. UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesi

Dodavanjem vodikovog peroksida u UV/O<sub>3</sub> sustav ubrzava se razgradnja ozona, zbog povećanja brzine nastajanja hidroksilnih radikala. Osim toga, u UV/O<sub>3</sub> sustavu dolazi do oksidacije organskih spojeva apsorpcijom UV zračenja, izravnom oksidacijom s ozonom i vodikovim peroksidom. Kod dodatka vodikovog peroksida, ravnoteža se pomiče na stranu nastajanja hidroksilnih radikala, pa ozon gotovo više i ne reagira izravno s organskim spojevima. U literaturi nisu pronađeni radovi o primjeni ovog sustava za oksidaciju pesticida.<sup>[63]</sup>

2.2.9.1.3. Fe<sup>3+</sup>/UV-vis procesi

Za razliku od foto-Fentonovog procesa ovdje nije potrebno dodavati vodikov peroksid, a kisik iz zraka je jedini prisutni elektron-akceptor. Hidroksilni radikali nastaju fotoeksitacijom [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> monomera u kiseloj vodenoj otopini željenih soli pri 360 nm:



pri čemu se Fe(OH)<sup>2+</sup> odnosi na [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>[63]</sup> Ovaj sustav u literaturi je korišten za razgradnju aromata,<sup>[117]</sup> međutim nisu pronađeni radovi koji se odnose na razgradnju pesticida.

2.2.9.1.4. UV/TiO<sub>2</sub> procesi – heterogena fotokataliza

U ovom procesu se za nastajanje hidroksilnih radikala koristi katalizator, čime se uklanja potreba za dodavanjem dodatnih oksidansa. Fotokatalizator kroz reakciju prolazi nepromijenjen, a UV zračenje dovodi do fotoeksitacije poluvodiča TiO<sub>2</sub> u prisutnosti kisika. U tim uvjetima dolazi do nastajanja oksidansa, hidroksilnog radikala ili šupljine. S obzirom da sustav uključuje kapljevitu fazu (otopina) i čvrstu fazu (katalizator) radi se o heterogenoj fotokatalizi. Ukoliko je katalizator nanesen na odgovarajući nosač, nestaje potreba za odvajanjem čvrste i kapljevite faze nakon provedenog procesa, što je od velike praktične važnosti. Proces heterogene fotokatalize, koji se u ovoj disertaciji koristi za razgradnju modelnih komponenti pesticida detaljnije će biti opisan u poglavljima 2.3, 2.5, 2.6 i 2.7. Mnogi autori izučavaju proces heterogene fotokatalitičke oksidacije kao potencijalni proces za razgradnju pesticida. TiO<sub>2</sub> fotokatalizator koristi se u čistom obliku ili dopiran, u suspenziji ili

u imobiliziranom obliku. Herman i Guillard <sup>[118]</sup> istraživali su oksidaciju pesticida u otpadnim poljoprivrednim vodama primjenom UV/TiO<sub>2</sub> sustava, koristeći sunce kao izvor UV-a svjetla, te uz odgovarajuće modifikacije imobiliziranog sloja TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora. Lhomme, Brosillon i Wolbert <sup>[119]</sup> koristili su TiO<sub>2</sub> sloj i UV lampu (365 nm) tijekom heterogene fotokatalitičke razgradnje komercijalnih pripravaka klortolurona i siprokonazola s ciljem utvrđivanja utjecaja aditiva na reakciju oksidacije. Puma, Toepfer i Gora <sup>[120]</sup> određivali su kinetiku fotokatalitičke razgradnje smjese pesticida izoproturona, simazina i propazina u anularnom reaktoru sa suspenzijom TiO<sub>2</sub>, s ciljem uvećanja procesa na postrojenje za pročišćavanje pesticida u otpadnoj vodi.

### 2.2.9.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesi

#### 2.2.9.2.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV proces

Slično UV/O<sub>3</sub> procesu, ovaj sustav generira hidroksilne radikale fotolizom otopljenog vodikovog peroksida:



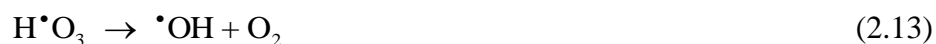
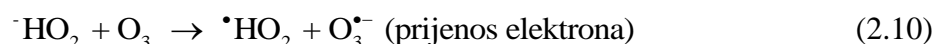
Ovaj sustav je jednostavan u odnosu na proces s ozonom, jer ne zahtijeva postrojenje za generiranje ozona nego je dovoljan jeftiniji vodikov peroksid. Međutim, problem je u maloj molarnoj apsorpciji UV zračenja koja iznosi 18,6 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> pri 253,7 nm. Zbog toga u zamućenim sustavima ili sustavima s visokom koncentracijom organskih spojeva koji apsorbiraju na toj valnoj dolazi do malog iskorištenja UV zračenja.

Autin i sur. <sup>[121]</sup> uspoređivali su H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV i TiO<sub>2</sub>/UV procese pri razgradnji pesticida metaldehida. U uzorcima metaldehida u čistoj vodi dobili su slične brzine razgradnje, pri čemu su bile potrebne velike količine vodikovog peroksida zbog njegove slabe apsorpcije UV zračenja. Chu <sup>[122]</sup> je istraživao razgradnju 2,4-D herbicida u H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV sustavu, postižući dobru brzinu razgradnje pri neutralnim pH vrijednostima kada dominira reakcija oksidacije hidroksilnim radikalima. Tizaoui i sur. <sup>[123]</sup> usporedili su procese heterogene fotokatalize, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV i razgradnju ozonom koristeći herbicid klopuralid kao modelnu komponentu. Unatoč početnoj većoj brzini razgradnje u sustavu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV i O<sub>3</sub>, jedino je UV/TiO<sub>2</sub> sustav bio uspješan, iako je uočena jako spora razgradnja herbicida. Prema tome, u fotokatalitičkom

procesu razgradnji pesticida pridonosi nastajanje radikala, ali i adsorpcija pesticidne modelne komponente na površinu  $\text{TiO}_2$  katalizatora. Chelme-Ayala i sur.<sup>[97]</sup> također su istraživali razgradnju pesticida, bromoksilnina i trifluralina, u  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  sustavu te su ga uspoređivali s fotolitičkom razgradnjom. Katsoyiannis i sur.<sup>[124]</sup> su uspoređivali energetske zahtjeve različitih procesa razgradnje organskih mikroonečišćivala u vodi, razgradnju s  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

#### 2.2.9.2.2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ proces

Proces kojeg su otkrili Johannes Staehelin i Jürg Hoigné 1982.<sup>[125]</sup> ponekad se naziva i *perokson(ov) postupak*. Dodavanje vodikovog peroksida u često primjenjivani postupak ozonizacije ubrzava raspad ozona i u konačnici rezultira nastajanjem povećane koncentracije hidroksilnih radikala. Vodikov peroksid se u vodi djelomično razgrađuje na hiperoksidne anione ( $\text{HO}_2^-$ ), koji u reakciji s ozonom putem niza lančanih reakcija dovodi do nastajanja hidroksilnih radikala.<sup>[63, 96]</sup>



Prednost ovog sustava je neosjetljivost na zamućenje vode, s obzirom da nema potrebe za primjenom UV lampe, a slaba apsorbancija vodikovog peroksida kao i drugih organskih spojeva ne utječe na proces. Sustav se često koristi za pročišćavanje voda iz kojih je potrebno ukloniti boje i pigmente<sup>[126-127]</sup>. Proces je često istraživani i kao potencijalni proces za uklanjanje drugih organskih onečišćivala<sup>[114, 124, 128-129]</sup>, uključujući i pesticide.<sup>[116, 130]</sup>

## 2.2.9.2.3. Fenton i foto-Fenton procesi

Fentonova reakcija najviše je istraživana napredni oksidacijski proces. H.J. Fenton otkrio je reakciju 1894., a 40 godina kasnije, 1934. godine, Haber-Weis je predložio i mehanizam reakcije, te je potvrđeno da se oksidacija provodi pomoću hidroksilnih radikala. Pojednostavljeno, Fentonova reakcija može se prikazati na sljedeći način:



pri čemu je M - prijelazni metal, poput Fe ili Cu. Nastali hidroksilni radikali reagiraju s organskim spojevima, a metalni ion koji je u reakciji s vodikovim peroksidom prešao u više oksidacijsko stanje se nizom reakcija vraća u niže oksidacijsko stanje. Primjer takvog sustava s  $Fe^{2+}$  ionima možemo vidjeti u jednadžbama 2.18 do 2.24. Prednost ovog postupka u  $H_2O_2/Fe^{2+}$  kombinaciji je mala cijena vodikovog peroksida kao oksidansa i željeza kao katalizatora.<sup>[63, 96]</sup>



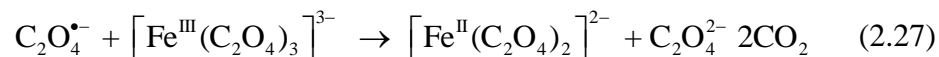
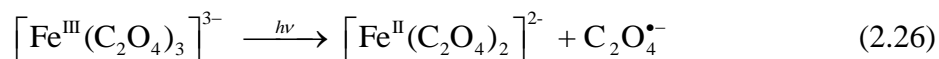
pH vrijednost otopine ključna je za učinkovito provođenje reakcije zbog utjecaja na oblike kompleksa  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  u vodi.

Pobudom u UV/vis području značajno se može povećati brzina Fentonove reakcije. Tijekom reakcije u odsutnosti svjetla, u sustavu se akumuliraju  $Fe^{3+}$  ioni, unatoč reakcijama regeneracije, a kada se potroše  $Fe^{2+}$  ioni - reakcija praktički prestaje. Uz već spomenuti utjecaj UV lampe na vodikov peroksid, u otopini dolazi do fotokemijske regeneracije  $Fe^{2+}$  iona redukcijom  $Fe^{3+}$  iona. Novonastali  $Fe^{2+}$  ion reagira ponovno s  $H_2O_2$  pri čemu nastaje hidroksilni radikal i reakcija se nastavlja.



Fentonova reakcija ne ovisi samo o koncentraciji željeznih iona i vodikovog peroksida, nego i o pH vrijednosti otopine. Optimalni pH je oko 3, zbog mogućnosti taloženja  $\text{Fe}^{3+}$  iona pri pH vrijednostima iznad 3.<sup>[96]</sup>

Dodatno poboljšanje foto Fentonovog procesa predstavlja UV/ $\text{Fe}^{3+}$ -oksalat/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sustav:



Izlaganje oksalatnog kompleksa željeza UV zračenju dovodi do nastajanja ugljikovog dioksida i željeznih  $\text{Fe}^{2+}$  iona, slobodnih ili u oksalatnom kompleksu koji u kombinaciji s  $\text{H}_2\text{O}_2$  omogućavaju kontinuirani izvor Fentonovog reagensa. Ovaj sustav za pročišćavanje voda troši puno manje energije od foto Fentonovog procesa zbog sljedećih razloga: oksalatni kompleks željeza apsorbira svjetlo u širem području valnih duljina (200 – 400 nm), učinkovitije apsorbira zračenje, kvantni prinos iznosi između 1 i 1,2, dok u slučaju foto Fentonovog procesa kvantni prinos pada na 0,14 na 313 nm, a na 360 nm čak i na 0,017. Posebno velika razlika u učinkovitosti primijećena je pri oksidaciji aromata čiji derivati nastali u prvom koraku oksidacije snažno apsorbiraju u istom području valnih duljina, kao i  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , što u velikoj mjeri usporava reakciju razgradnje.<sup>[113]</sup>

### 2.2.10. Kombinacija naprednih oksidacijskih procesa i biološke razgradnje

Kao što je već naglašeno, kemijska oksidacija do potpune mineralizacije obično je vrlo skup proces. Međuprodukti se obično sve teže oksidiraju, pa svaki od tih procesa zahtijeva potrošnju energije i kemijske tvari (katalizatori, oksidansi, itd.). Prethodno navedeno, pored neprihvatljive cijene, značajno vremenski produžuje postupak. S obzirom da se neki spojevi zbog svoje postojane prirode ne mogu razgraditi biološkim postupcima, kao rješenje se nameće kombinacija različitih načina obrade onečišćenih voda. Pritom se kemijski procesi koriste u svrhu predobrade, a zatim se provode biološki procesi. Kemijska predobrada mora se optimalno provoditi, jer nedostatna obrada može rezultirati međuproduktima sličnim



početnim spojevima koji i nisu dovoljno biorazgradivi. Ukoliko kemijska predobrada traje predugo, može doći do nepotrebne mineralizacije organskih spojeva, čime se nepotrebno troše kemikalije i energija. Pesticidi zbog svoje toksične prirode često nepovoljno utječu na mikrobiološku populaciju u sustavima za biološku oksidaciju, pa je često potrebna kemijska predobrada. Mnogi napredni oksidacijski procesi predmet su intenzivnih istraživanja vezanih uz razgradnju pesticida u svrhu prethodne obrade, kao što su: UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/UV, Fenton i foto Fenton, O<sub>3</sub> te O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[131]</sup> Parpa i sur.<sup>[98]</sup> ispitivali su kombinacije različitih fotokemijskih oksidacijskih procesa s biološkom razgradnjom kao potencijalnih procesa za uklanjanje pesticida metobromurona i izoproturona. Potvrđeno je potpuno uklanjanje izoproturona i učinkovitost razgradnje organskih spojeva od 95%, izraženo s preostalom TOC vrijednošću. Farré i sur.<sup>[132]</sup> su kombinacijom ozonizacije i Fentonovog procesa pokušali povećati biorazgradivost odabranih pesticida (pentaklorfenol, izoproturon, diuron, alaklor i atrazin). Do povećanja biorazgradivosti došlo je kod izoproturona, diurona, alaklora i atrazina, ali ne i kod pentaklorfenola. Kod alaklora i atrazina povećanje biorazgradivosti popraćeno je i povećanjem toksičnosti. Poseban interes pokazan je za sustave u kojima bi se UV lampa mogla zamijeniti sunčevim svjetlom u foto Fentonovom procesu u cilju postizanja parcijalne oksidacije.

Međutim, treba naglasiti da rezultati brojnih istraživanja često nisu usporedivi ili su dobiveni u različitim uvjetima provedbe procesa, pa je stoga teško iznositi odgovarajuće zaključke o opravdanosti i primjenjivosti spomenutih procesa. Općenito, biorazgradivost i biotoksičnost procjenjuje se različitim metodama koje za iste uzorke mogu dati veliku razliku u rezultatima. Biorazgradivost se uglavnom procjenjuje na temelju BPK vrijednosti, ili omjera BPK/KPK ili BPK/TOC. Međutim, neki autori koriste za istu svrhu promjenu TOC vrijednosti, brzinu potrošnje kisika, itd. Kod procjene i usporedbe biotoksičnosti također se javljaju problemi, s obzirom da se često koriste različiti mikroorganizmi koji pokazuju različitu osjetljivost na pojedina onečišćivala, pa se osim poteškoća u usporedbi rezultata pojavljuju i problemi vezani uz primjenu rezultata na realne sustave.<sup>[63, 131]</sup>

### **2.2.11. Postupci remedijacije**

Iako se u mnogim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda nastoje ukloniti postojani organski spojevi, uključujući i pesticide, zbog velikih koncentracija oni ipak ponekad završe u okolišu. Razlog tome nije samo neučinkovitost spomenutih postrojenja, jer spomenuti spojevi dospijevaju u okoliš neovisno o primijenjenom sustavu za pročišćavanje otpadnih voda. Kod kontaminacije tla, površinskih i podzemnih voda, primjenjuju se i tehnike remedijacije. Bioremedijacija tla zasniva se na djelovanju živih organizama koji razgrađuju organske spojeve do ugljikovog dioksida i vode ili metana. Anorganski spojevi se ne razgrađuju, ali se mogu prevesti u manje toksične spojeve. Da bi se onečišćenje potpuno uklonilo često nije dovoljno postići određene uvjete rada, nego je potrebno uvjete rada mijenjati da bi se zadovoljile potrebe jednog ili više mikroorganizama. Prednost ovakvih tehnika je niska cijena i jednostavnost izvedbe, a pritom se postižu relativno visoki postoci uklanjanja neželjenih sastojaka. Kemijski postupci remedijacije tla su kompleksniji i skuplji, češće se primjenjuju za smanjenje anorganskog onečišćenja, a za smanjenje organskog onečišćenja primjenjuje se oksidacija klorovim dioksidom, vodikovim peroksidom, fotolitički ili neki drugi katalitički sustav. Fizikalne metode također uključuju kompleksniju opremu i veća sredstva ulaganja. Spaljivanje onečišćenog tla provodi se u spalionicama pri temperaturama od 870 do 1200 °C, dok se kod vitrifikacije tlo električki zagrijava na temperature od 1600 do 2000 °C. Onečišćeno tlo može se i ispirati, stabilizirati (solidifikacija), termički desorbirati ili se može ispirati parom. Bioremedijacija površinskih i podzemnih voda također se temelji na upotrebi specifičnih mikroorganizama, ali je taj postupak relativno skup zbog tehničkih zahtjeva. Kemijski postupci teško su primjenjivi za uklanjanje pesticida, a fizikalni uključuju desorpciju zrakom i tehnike spaljivanja.<sup>[133]</sup>

### **2.2.12. Oporaba i zbrinjavanje**

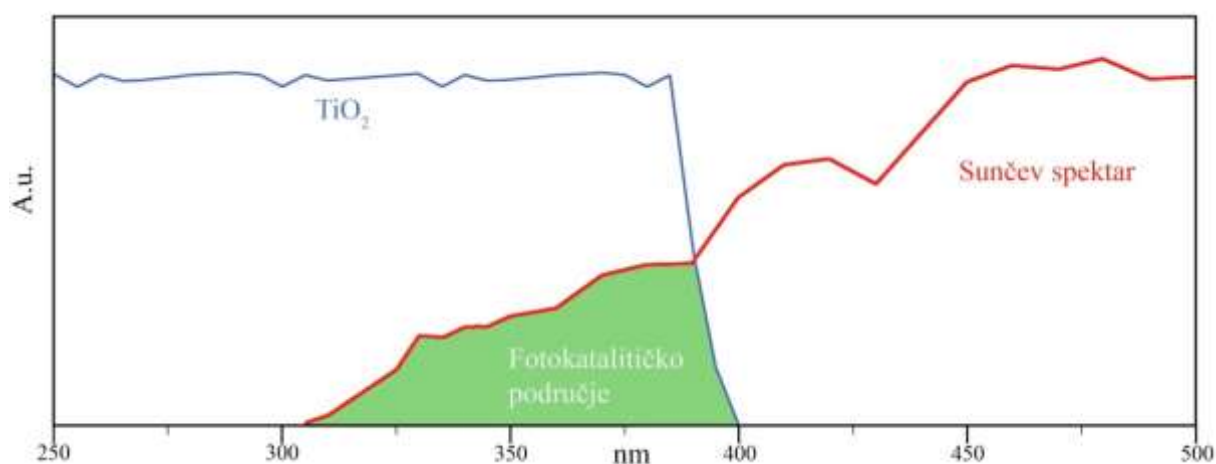
U Republici Hrvatskoj je, u skladu s propisima Europske Unije, zakonski regulirano postupanje s opasnim otpadom, koji, između ostalog, uključuje pesticide i njihovu ambalažu. Zakon o sredstvima za zaštitu bilja (NN 070/2005) propisuje način stavljanja u promet tih sredstava, koje je dozvoljeno samo u originalnoj ambalaži s pripadajućom deklaracijom i uputom za uporabu. Uredbom o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom

otpada i listom opasnog otpada (NN 050/2005) klasificiraju se pesticidi i tvari koje sadrže pesticide (ambalaža npr.) opasnim otpadom ukoliko prelaze granične vrijednosti koncentracije i ispunjavaju svojstva iz priloga II. koja ga čine opasnim. Sredstvo se nakon isteka roka trajanja ne smije koristiti te se obrađuje kao opasni otpad. Opasni otpad mora se predati na konačno zbrinjavanje tvrtkama ovlaštenim za postupanje opasnim otpadom, a postupak konačnog zbrinjavanja predanog otpada potvrđuje se ovjerom Pratećeg lista ovlaštenog obrađivača otpada. Takav otpad u konačnici se obrađuje spaljivanjem. Ambalaža se nakon korištenja može na lokaciji ispirati od ostataka, ukoliko se radi o tvarima koje su topljive u vodi. Na taj se način može postići klasifikacija ambalaže kao neopasnog otpada, uz moguće probleme koji se pojavljuju uslijed takvih postupaka (ovisnost učinkovitosti o materijalu od kojeg je izrađena ambalaža, mogućnosti ugrožavanja osobe koja provodi ispiranje, ovisnost ostataka o tehnici radnika, itd.)

## 2.3. Fotokatalitička oksidacija

### 2.3.1. Teorijske osnove

Istraživanja na temu fotokatalize jako su napredovala od 70-ih godina 20. stoljeća. Prve radove na tu temu, u kojima je proučavano fotoelektrokemijsko ponašanje poluvodiča metalnih oksida sa širokom zabranjenom zonom, objavili su Fujishima i Honda<sup>[134]</sup>. Spomenuti autori su se zanimali za fotoinduciranu disocijaciju vode pomoću TiO<sub>2</sub> rutil elektroda. Unatoč brojnim pokušajima i velikom broju istraživanja, konverzija vode pomoću sunčeve svjetlosti jedva je dosegla nekoliko postotaka. Razlog tomu je mala količina svjetla koju apsorbira TiO<sub>2</sub>, jer se apsorpcija odigrava u UV dijelu spektra (Slika 2.5).



**Slika 2.5.** Usporedba sunčevog spektra i apsorpcijskog spektra TiO<sub>2</sub><sup>[135]</sup>

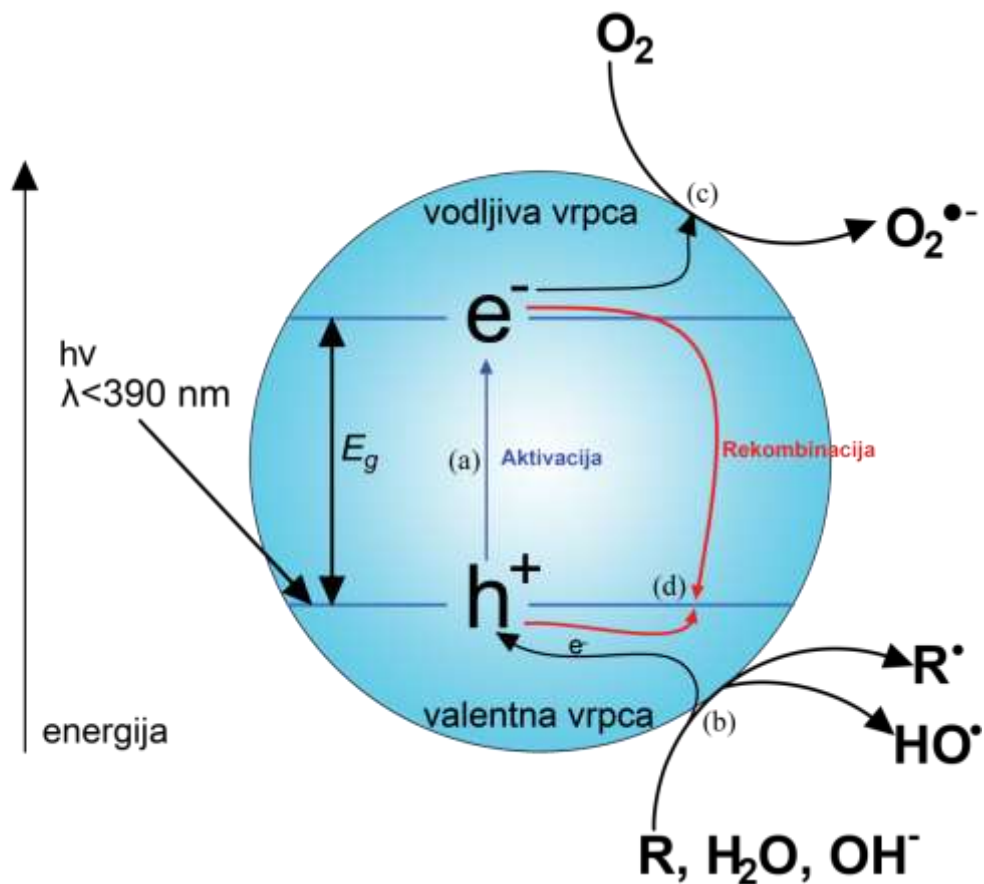
Elektronska struktura poluvodiča sastoji se od popunjene valentne vrpce, (eng. *valent bond*, VB) i prazne vodljive vrpce, (eng. *conductive bond*, CB) (slika 2.6.). Područje energije između dviju vrpca, koje ne sadrži dopuštene energetske nivoe na kojima se nalaze elektroni naziva se zabranjena zona, E<sub>g</sub>. sa stajališta fizike krutog stanja poluvodiči su definirani kao krutine u kojima je pri temperaturi od 0 K najviša energetska vodljiva vrpca elektronski potpuno popunjena. Kako se elektricitet u krutinama provodi pomoću elektrona u djelomično popunjenim vrpcama, u poluvodičima do provodnosti dolazi samo uz termički ili optički pobuđene elektrone. Pri sobnoj temperaturi mali dio elektrona je termički pobuđen iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o energiji zabranjene zone. Poluvodiči posjeduju E<sub>g</sub> < 4 eV već pri sobnoj

temperaturi. Određeni poluvodički materijali koji pripadaju ovoj skupini, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije (kakva je npr. sunčeva svjetlost).

Dva kristalna oblika  $\text{TiO}_2$  pokazuju fotokatalitičku aktivnost: anatazni i rutilni. Anatazni oblik ima zabranjenu zonu od 3,23 eV (384 nm), a rutilni od 3,02 eV (411 nm). Anatazni oblik se pokazao kao aktivniji, biološki je i kemijski inertan, nije skup, a otporan je na fotokoroziju i kemijsku koroziju. Unatoč tome, i rutil se ponekad pokazao učinkovitijim od anataza, koji kod valne duljine iznad 385 nm pokazuje velik pad aktivnosti (slika 2.5). Često se koriste i drugi čisti ili dopirani poluvodiči metalnih oksida (kao npr. ZnO, CdS,  $\text{SnO}_2$ , Fe(III)-dopirani  $\text{TiO}_2$ ) kao fotokatalizatori u fotokatalitičkim oksidacijama (engl. *photocatalytic oxidation*, PCO). Najčešći izvori svjetla/pobude su ultraljubičaste (UV) svjetiljke. U prisutnosti kisika ili zraka UV zrakama ozračeni  $\text{TiO}_2$  sposoban je potpuno razgraditi većinu organskih onečišćujućih tvari.

Tri su komponente neophodne da bi došlo do heterogene fotokatalitičke reakcije: emitirani foton (odgovarajuće valne duljine), površina katalizatora (obično poluvodič) i snažni oksidans (najčešće kisik). Pasquali i sur. (1996) <sup>[136]</sup> ističu da bi apsorbirani foton trebalo smatrati nematerijalnim reaktantom, koji je, kao i drugi reaktanti, neophodan za uspješno odigravanje reakcije.

Kada se poluvodič izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron  $e_{CB}^-$  pobuđuje se iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina,  $h_{VB}^+$ . Pobuđeni elektroni koji se nalaze u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može doći do procesa rekombinacije i otpuštanja dobivene energije (toplina). Navedeni procesi ilustrirani su na slici 2.6. <sup>[137-138]</sup> Kada dođe do fotoekscitacije elektrona u zabranjenoj zoni (slika 2.6.(a)), nastali par elektron-šupljina može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na adsorbirane specije na međufaznoj površini između poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, odvija se egzoterman proces kojega nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je stvaranje parova elektron-šupljina unutar poluvodiča. Nakon ekscitacije odvojeni elektron i šupljina mogu reagirati na nekoliko načina.



**Slika 2.6.** Glavni procesi u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ :

- (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija elektrona i šupljine

Rekombinacija elektrona i šupljine (slika 2.6.(d)) može se odigrati na površini poluvodiča, unutar poluvodiča, ili pak do nje može doći otpuštanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati molekule koje su elektron-akceptori (kisik ili voda), (slika 2.6.(c)), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koji se oksidira (voda) (slika 2.6.(b)). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površini poluvodiča. Vjerojatnost i brzina procesa prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energetske granicama valentne i vodljive vrpce i o redoks potencijalu adsorbirane molekule. Nažalost, postoji i konkurentni proces rekombinacije elektrona i šupljine, što rezultira smanjenjem učinkovitosti procesa i gubitkom energije donesene fotonom. Upravo se rekombinacija može smatrati glavnim ograničenjem fotokatalitičkog procesa.

### 2.3.2. Procjena učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje

U većini radova koji se odnose na fotokatalitičku razgradnju rezultati se prezentiraju kao postotak razgradnje, brzina razgradnje ili kao vrijeme poluraspada. Međutim, zbog različitih eksperimentalnih čimbenika, ovi podaci su međusobno teško usporedivi ako želimo izvesti zaključke o učinkovitosti sustava. Za tu svrhu mogu se koristiti jedinična masa, električna energija po jediničnoj masi ili kvantni prinos. Jedinična masa odnosi se na omjer mase razgrađenih onečišćivala i mase katalizatora, ne uzimajući u obzir energiju korištenu u obliku svjetla.

Učinkovitost se može izraziti i preko početnih koncentracija ili na temelju koncentracije nastalog  $\text{CO}_2$  na kraju procesa. Na kraju procesa mogu se odrediti međuprodukti bitni za razumijevanje mehanizma reakcije, a moguće je i odrediti toksičnost nastalih produkata i međuprodukata. Nadalje, mjerenje nastajanja  $\text{CO}_2$  u realnom uzorku dat će informacije o stvarnom doprinosu katalitičkog sustava u odnosu na prirodne procese razgradnje. U tim slučajevima reakciju se jednostavno može pratiti mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC), kemijske potrošnje kisika (KPK, engl. COD) i/ili biološke potrošnje kisika (BPK, eng. BOD). Međutim, najbolji način praćenja brzine fotokatalitičke razgradnje uključuje određivanje konverzije (2.29) i/ili iskorištenja (2.30):

konverzija:

$$X = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}} \quad (2.29)$$

iskorištenje

$$I_{p,A} = \frac{n_{p,A}}{n_{A,0}} \quad (2.30)$$

U industrijskim uvjetima točno određivanje učinkovitosti bitno je za određivanje ekonomske isplativosti sustava. Pritom postoje dvije mogućnosti, ovisno o početnoj koncentraciji onečišćivala. Ako je koncentracija onečišćivala velika kinetika je nultog reda, električna energija po jedinici mase definira se kao električna energija (kWh) potrebna da se razgradi 1 kg onečišćivala. Ako je početna koncentracija onečišćivala niska i reakcija

odgovara kinetici prvog reda. Taj omjer se definira kao električna energija po redu veličine, tj. definira se kao električna energija potrebna da se razgradi onečišćivalo prema redu veličine u jednom m<sup>3</sup> kontaminirane vode.

Ako se u proračun želi uključiti i učinkovitost apsorbiranog fotona koji inducira reakciju, mora se koristiti ukupni kvantni prinos (eng. *quantum yield*), kao bezdimenzijska veličina koja se definira kao omjer dviju brzina: brzine kemijske reakcije i učinkovitosti apsorpcije fotona (fotoni/sekunda):

$$\Phi_{\text{ukupni}} = \frac{r}{\varphi} = \frac{\text{brzina reakcije}}{\text{brzina apsorpcije fotona}} \quad (2.31)$$

Vrijednost  $\Phi$  ovisi o pokrivenosti katalizatora reaktantom, pa je kvantni prinos najveći kod velikih koncentracija onečišćivala u kapljevitoj fazi, dok u slučaju onečišćivala u tragovima vrijednost poprima ispod 1% sukladno zakonitostima Langmuir Hinshelwoodovog kinetičkog izraza.<sup>[139]</sup>

## 2.4. Fotokatalizatori

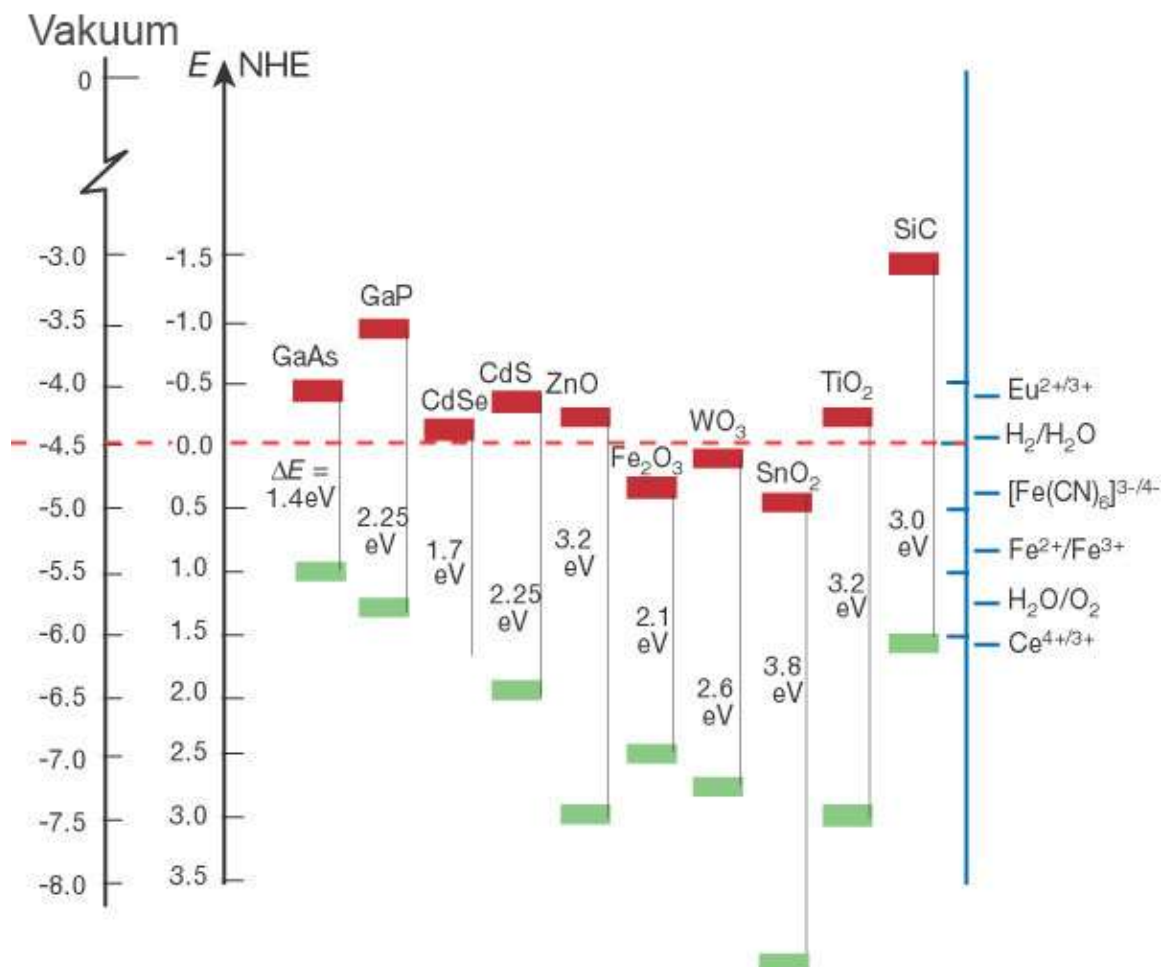
Sposobnost poluvodičkog katalizatora (fotokatalizatora) da sudjeluje u reakcijama prijenosa fotoinduciranih elektrona na adsorbirane molekule na katalitičkoj površini ovisi o položaju energetske vrpce poluvodiča te o redoks potencijalu adsorbirane molekule. Redoks potencijal molekule koja je akceptor elektrona i njegovog reduciranog redoks para, mora biti pozitivniji od potencijala vodljive vrpce poluvodiča. Vrijedi i obrnuto, redoks potencijal molekule donora mora biti negativniji od potencijala valentne vrpce poluvodiča. Prvi kriterij koji mora imati poluvodički fotokatalizator da bi razgradio organske spojeve jest da ima redoks potencijal veći od redoks potencijala para H<sub>2</sub>O/•OH. Redoks potencijal iznosi  $E_{\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}}^0 = -2,8 \text{ V}$  za reakciju koja je opisana izrazom:



Materijali koji su prikladni za takav oblik fotoekscitacije prikazani su na slici 2.7.



Vrijednosti energije na lijevoj strani dane su u usporedbi s vakumskim nivoom, a na desnoj ordinati je usporedba sa standardnom vodikovom elektrodom, SHE. Vrijednosti su izvedene iz potencijala ravnih vrpca u dodiru s vodenim elektrolitom pri pH = 1.



**Slika 2.7.** Širine zabranjene zone,  $E_g$  za različite poluvodiče u vodenom elektrolitu pri pH = 1. <sup>[140-141]</sup>

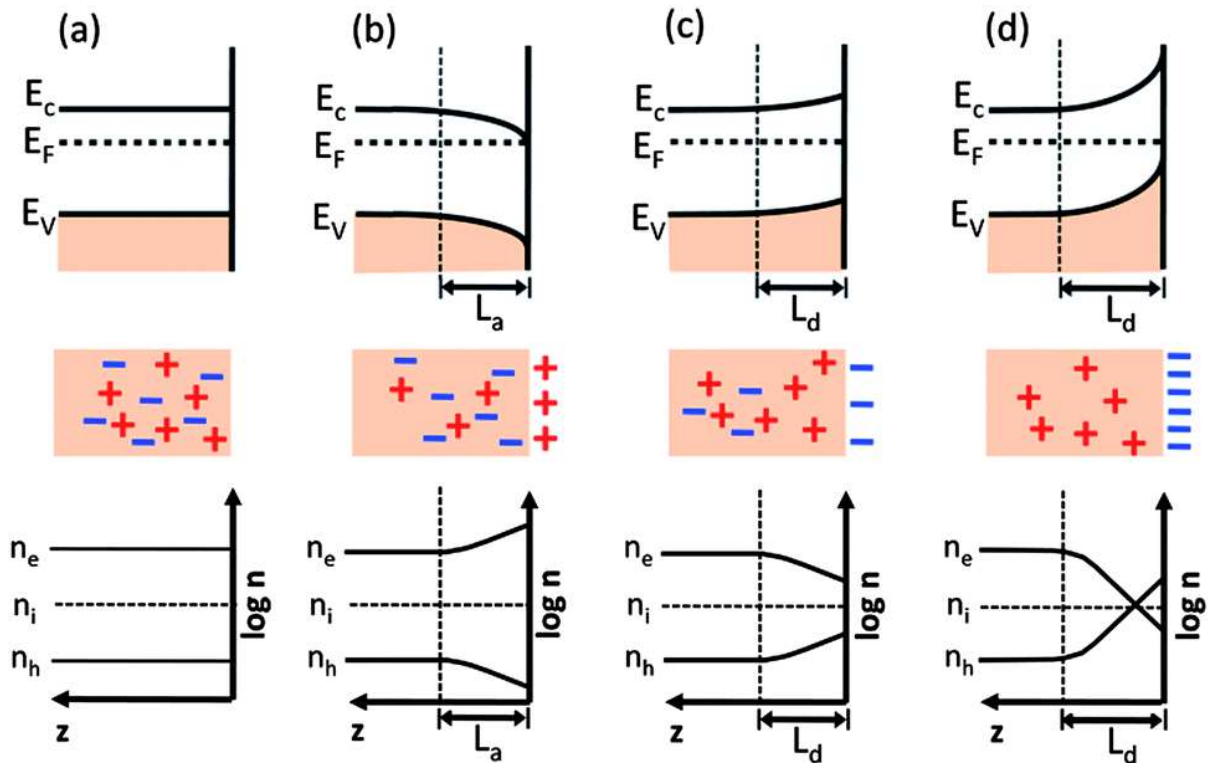
Kvantizirana energija elektromagnetskog zračenja (sunčeve svjetlosti),  $E$  proporcionalna je njenoj frekvenciji,  $\nu$ . Valna duljina svjetlosti,  $\lambda$  obrnuto je proporcionalna frekvenciji, stoga je apsorpcija svjetlosti manje valne duljine (kakav je npr. UV dio spektra) zapravo apsorpcija veće energije. Iznos energije potreban da se elektron pobudi iz valentne u vodljivu vrpca karakterističan je za poluvodički materijal. Širina zabranjene vrpce poluvodiča,  $E_g$  označava energetske prag optičke apsorpcije materijala koji određuje granicu apsorpcijskog spektra poluvodiča,  $\lambda_0$ . Za primjenu u poluvodičkoj fotokatalizi najprikladnija je sunčeva svjetlost (vidljivi i UV dio spektra), pa se prema tome izdvajaju najpogodniji materijali za katalitičku primjenu:

- $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ),
- $\text{WO}_3$  ( $E_g = 2,8 \text{ eV}$ ),
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 3,1 \text{ eV}$ ) i
- $\text{ZnO}$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ).

Dodatna prednost navedenih materijala je biološka i kemijska inertnost. Do sada se  $\text{TiO}_2$  pokazao kao najprihvatljiviji katalitički materijal u zaštiti okoliša, zbog prednosti koje posjeduje u odnosu na druge materijale, kao što su npr. stabilnost, otpornost na foto- i kemijsku koroziju, inertnost, nije skup, itd.<sup>[141]</sup>

Područje površine poluvodiča koja je u kontaktu s drugom fazom (tekućinom ili plinom) i čija se svojstva razlikuju od unutrašnjosti obje faze naziva se međufaza, a uključuje preraspodjelu molekula, električnog naboja, a time i potencijala i naziva se elektrokemijski dvosloj. Slika 2.8. prikazuje nabijene slojeve nastale prijelazom naboja kroz granični sloj poluvodič-otopina za poluvodič n-tipa.

Poluvodiči n-tipa, kao npr.  $\text{TiO}_2$ , u interakcijama poluvodič-plinovita faza mogu imati mjesta na površini pogodna za privlačenje elektrona. Rezultat toga je da površina može postati negativno nabijena. Kako bi se održala električna neutralnost, unutar poluvodiča se stvara sloj pozitivnog naboja, što uzrokuje pomak elektrostatičkog potencijala i savijanje energetske vrpce prema površini. Fermijeva energija (Fermijev nivo,  $E_f$ ) sustava, u kojem se nalaze čestice koje međusobno ne djeluju jedne na druge, je maksimalna energija koju može postići jedna čestica u svom osnovnom stanju. Može se definirati i kao kemijski potencijal pri temperaturi apsolutne nule. Izolirani poluvodič sadrži jednoliku raspodjelu naboja, jer je odsutan nabijeni sloj, kao što se može vidjeti na slici 2.8.(a). Pri kontaktu poluvodiča i tekućine dolazi do prijenosa naboja sve dok se ne postigne elektrostatička ravnoteža. Tada su Fermijevi nivoi obje faze izjednačeni i stvara se sloj bez nosioca naboja, što rezultira savijanjem vrpce. Ako je energija Fermijevog nivoa poluvodiča veća od potencijala molekulskih redoks parova u otopini, elektroni „prelaze“ u otopinu koja postaje negativno nabijena, a poluvodič postaje pozitivno nabijen. Višak naboja na poluvodiču raspodijeljen je i na površini, ali i u unutrašnjosti poluvodiča, gdje čini zaseban sloj. Električno polje koje je rezultat nastajanja tog sloja odgovorno je za savijanje vrpce u smislu razdiobe potencijala u ovisnosti od udaljenosti od međufazne površine. Vrpce se savijaju prema gore kad je poluvodič pozitivno nabijen, a prema dolje kad je negativno nabijen. Postojanje pozitivnog naboja na graničnoj površini poluvodič-otopina uzrokuje elektronski prijenos naboja u blizini površine, u sloju koji se naziva akumulacijski sloj.



**Slika 2.8.** Raspodjela potencijala u nastalim slojevima na granici faza između n-tipa poluvodiča i otopine, a) početno stanje, b) akumulacija, c) trošenje, d) inverzija

$E_c$  – energija vodljive vrpce,  $E_f$  – Fermijev nivo,  $E_v$  – energija valentne vrpce,  $L_a$  ili  $L_d$  – širina sloja,  $n_e$  – koncentracija slobodnih elektrona,  $n_h$  – koncentracija slobodnih šupljina,  $n_i$  – koncentracija intrinzičnih prijenosnika naboja.<sup>[141]</sup>

Vrpce poluvodiča savijaju se prema dolje kako se približavaju prema međufaznoj površini kao rezultat smanjenja potencijalne energije elektrona, a koji opada s približavanjem pozitivno nabijenog vanjskog sloja, slika 2.8.(b). Ukoliko se negativni naboj akumulira na granici faza, koncentracija elektrona kao glavnog nosioca naboja manja je u dijelu poluvodiča blizu površine, nego u unutrašnjosti poluvodiča (slika 2.8.(c)). Nastali sloj blizu površine tada uzrokuje savijanje vrpce prema gore. Kada se glavni nosioci naboja električki neutraliziraju, energija Fermijeveg nivoa može se smanjiti ispod energije Fermijeveg nivoa koja odgovara intrinzičnim poluvodičima (čistim, bez primjesa), što je na pola puta između dna vodljive vrpce i vrha valentne vrpce. Površina poluvodiča tada se ponaša kao p-tip poluvodiča, dok se unutrašnjost poluvodiča ponaša kao n-tip poluvodiča. Takav sloj naboja blizu površine naziva se inverzni sloj, slika 2.8.(d).<sup>[141]</sup>

### 2.4.1. Titanijev (IV) oksid, $\text{TiO}_2$

Titanijev (Ti) je četvrti najzastupljeniji metal na Zemlji (nakon aluminijsa, željeza i magnezija) i deveti najzastupljeniji element na Zemlji, a u prosjeku sačinjava 0,63% Zemljine kore. Najprije je otkriven kao novi element u rudi ilmenitu, a kemičar Heinrich Klaporth otkrio ga je u rutilu i nazvao prema Titanima, mitološkim sinovima božice Gee. U prirodi ne dolazi u elementarnom obliku, već u obliku spojeva. Uglavnom se nalazi u rudama: rutilu (93-96%  $\text{TiO}_2$ ), ilmenitu (44-70%  $\text{TiO}_2$ ), leukoksenu (do 90%  $\text{TiO}_2$ ), brukitu, anatazu, perovskitu i sfenu, a u obliku titanata nađen je u mnogim željeznim rudama. U različitim rudama titanij i željezo najčešće se zajedno nalaze u obliku mješavine oksida, što isključuje mogućnost jednostavnog fizičkog razdvajanja. Rude se pojavljuju češće u obliku stijena na sjevernoj polutki i u obliku pijeska na južnoj polutki. Oko 98% svjetske proizvodnje koristi se za proizvodnju bijelog pigmenta, a samo preostalih 2% koristi se za proizvodnju metalnog titanija i ostalih proizvoda. Zanimljivo je da kamenje doneseno s Mjeseca u sklopu misije Apollo 17 sadrži 12,1%  $\text{TiO}_2$  <sup>[135, 141]</sup>.

$\text{TiO}_2$  je najviše proučavan fotokatalizator za razgradnju organskih spojeva (o čemu će biti govora kasnije), a koristi se i kao sterilizator virusa, bakterija, gljivica, algi te stanica raka.  $\text{TiO}_2$  se također koristi za fotoinduciranu redukciju/oksidaciju anorganskih spojeva. Postoji više kristalnih struktura koje se međusobno razlikuju prema fizičkim značajkama, što se može vidjeti u tablici 2.5. <sup>[13, 142]</sup>

$\text{TiO}_2$  pripada skupini oksida prijelaznih metala. Najveću primjenu ima kao bijeli pigment, a njegova godišnja proizvodnja iznosi preko 4 milijuna tona. Početkom 20. stoljeća zamijenio je toksične olovne bijele pigmente. Koristi se u tekstilnoj industriji, u prehrani kao aditiv (E-171), u farmaciji (obloga tableta, u pastama za zube, u kremama za sunčanje za apsorpciju UV-zračenja). Proizvodi se na dva načina: postupkom sa sulfatnom kiselinom i postupkom s klorom <sup>[135, 141]</sup>.

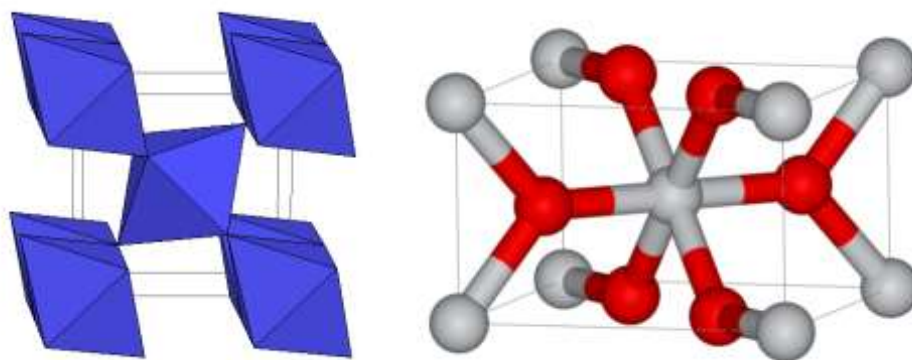
$\text{TiO}_2$  dobio je na važnosti zbog kemijske stabilnosti, netoksičnosti, niske cijene i drugih poželjnih osobina. Zbog pogodnog indeksa loma, koristi se kao antirefleksijska navlaka u silikonskim solarnim ćelijama. Koristi se i kao plinski senzor (detekcija kisika, CO, metana pri visokim temperaturama). Zbog tzv. hemokompatibilnosti s ljudskim tijelom, koristi se kao biomaterijal (zamjena za kosti i mehaničke proteze) <sup>[140, 142]</sup>.

**Tablica 2.5.** Kristalne strukture TiO<sub>2</sub> i njihove fizičke značajke

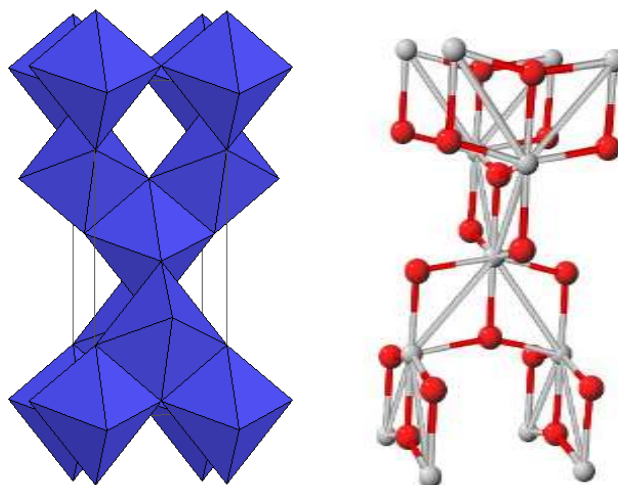
Osobine	Rutil	Anataz	Brukit
Kristalna struktura	tetragonalna	tetragonalna	ortogonalna
Gustoća, g cm <sup>-3</sup>	4,27	3,90	4,13
Indeks refrakcije	2,72	2,52	2,63
Tvrdoća po Mohsu	7,0~7,5	5,5~6,0	5,5~6,0
Relativna permitivnost	114	48	79
Talište, °C	1825	prelazi u rutil	prelazi u rutil

Titanijev (IV) oksid je poluvodič koji postoji u različitim kristalnim oblicima: rutilnom, anataznom i brukitnom, a veliki broj oblika dobiva se uporabom visokog tlaka. U prilog njenoj kompleksnosti govori podatak da se TiO<sub>2</sub> pojavljuje i u različitim nestehiometrijskim oblicima, npr.: TiO<sub>2-x</sub> ili TiO<sub>2+x</sub>.

Rutil je tetraedarski sustav kationa (slika 2.9), u kojem oktaedri kisika okružuju katione. Iako je rutil izolator, dodatkom malih količina Ti<sup>3+</sup> električna vodljivost može se inducirati interakcijom kation – kation ili Ti<sup>3+</sup> - anion – Ti<sup>4+</sup>. Srednja međuionska udaljenost iznosi 1,959 Å za Ti-O vezu te 2,96 Å i 3,57 Å za Ti-Ti veze.<sup>[135]</sup>

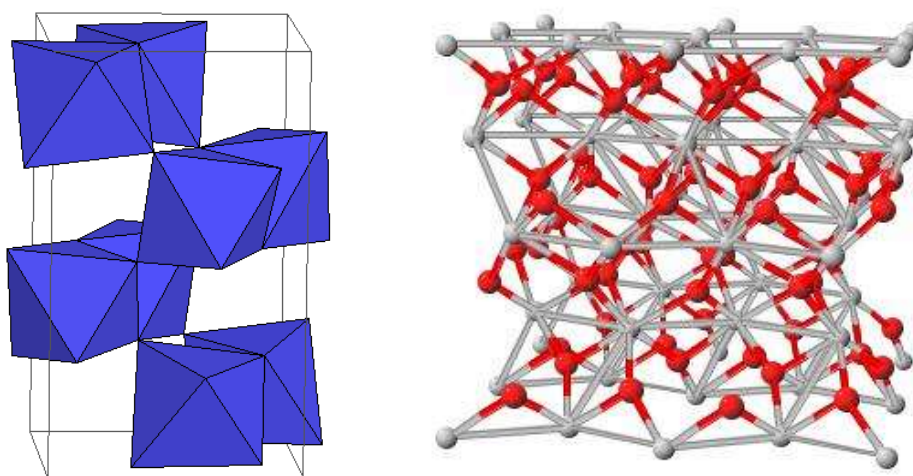
**Slika 2.9.** Kristalografska struktura rutila<sup>[143-144]</sup>

Anataz ima izduženu tetraedarsku strukturu s nepravilnim oktaedrima kisika, ali su udaljenosti Ti-O (1,917 Å u prosjeku) slične onima u rutilu (slika 2.10.).



**Slika 2.10.** Kristalografska struktura anataza<sup>[143-144]</sup>

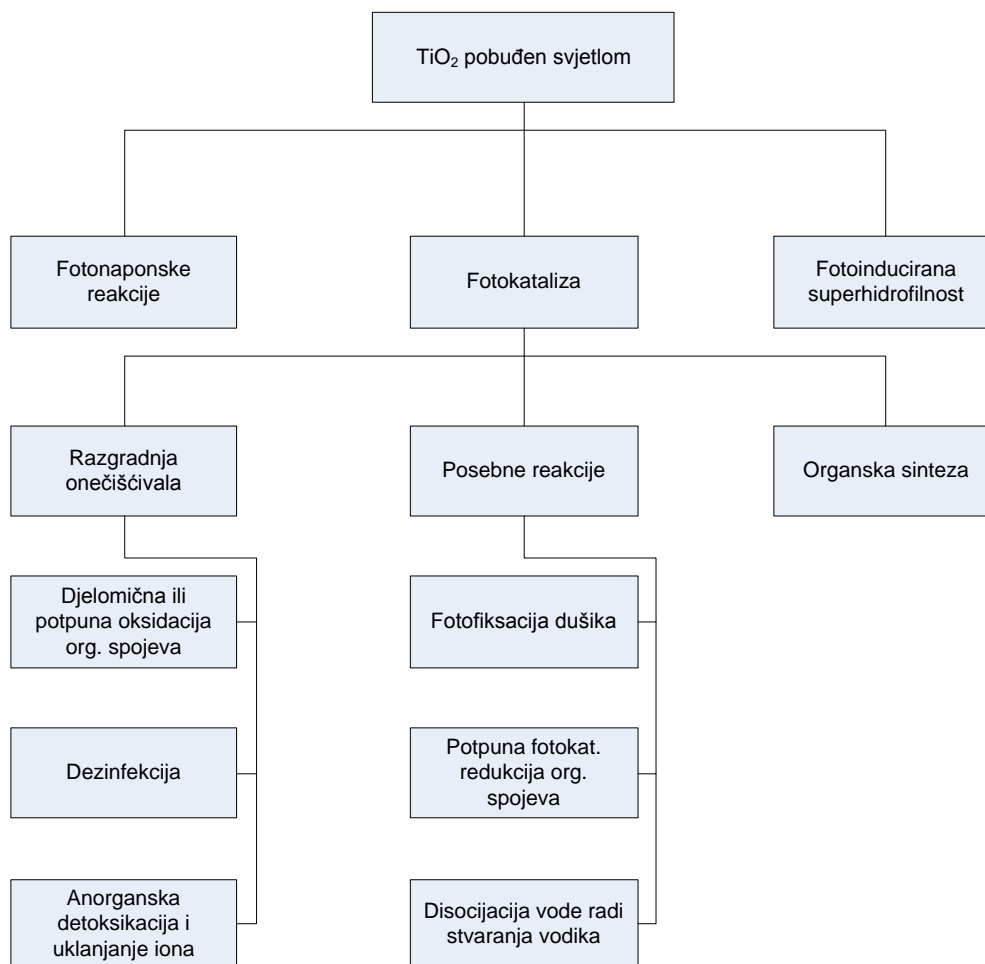
Brukit ima ortorompsku kompleksnu strukturu, Ti-O udaljenosti slične su onima u drugim strukturama (slika 2.11.).



**Slika 2.11.** Kristalografska struktura brukita<sup>[143-144]</sup>

### 2.4.1.1. Specijalne primjene fotokatalitičkih reakcija

Prema literaturnim podacima,  $\text{TiO}_2$  se kao katalizator može koristiti za različite svrhe, kao što je prikazano na slici 2.12.<sup>[141]</sup>:



**Slika 2.12.** Mogući fotoinducirani procesi na  $\text{TiO}_2$

Razvoj fotoinduciranih procesa na  $\text{TiO}_2$  počeo je 70.-ih godina 20. stoljeća, a veže se uz 1972. godinu kada su Fujishima i Honda koristili rutil kao anodu u sustavu za disocijaciju vode. Nešto kasnije, 1983. Ollis objavljuje prvi rad na temu oksidacije organskih spojeva<sup>[141]</sup>. U literaturi se najviše izučavaju sljedeća područja potencijalne primjene:

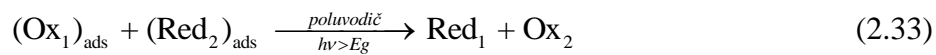
#### a) Fotonaponske ćelije

Fotonaponskom ćelijom se sunčeva energija u obliku svjetla pretvara izravno u električnu energiju. Ključnu ulogu u fotonaponskim ćelijama imaju poluvodiči. Izloženi fotonima

energije veće od zabranjene zone, elektroni prelaze iz valentne u vodljivu vrpce i tada se kroz vanjski strujni krug obavlja rad. Kako je brzina rekombinacije prebrza da bi se učinkovito mogao koristiti, poluvodič se dopira u svrhu dobivanja p- i n- tipa poluvodiča. Kada se ta dva tipa spoje dolazi do rekombinacije na mjestu kontakta, ali pozitivno nabijeni donori i negativno nabijeni akseptori ostaju u kristalnoj rešetki, pa se formira osiromašena zona. Ako adsorpcija fotona nastane unutar ili blizu PN spoja, zbog nastalog električnog polja šupljine se kreću prema p-strani, a elektroni prema n-strani. Ako je ćelija spojena na strujni krug elektron može kroz vodič obaviti rad. Prvi put su takvu ćeliju opisali O'Regan i Grätzel 1991. godine. Danas se još uvijek u komercijalne svrhe koriste silikonske solarne ćelije čija je najveća teorijska učinkovitost 31%. S TiO<sub>2</sub> fotonaponskim ćelijama trenutno se postiže oko 12%-tna učinkovitost, međutim zasad nema komercijalne primjene<sup>[141]</sup>.

#### b) Fotokataliza

Općenito, fotokatalitičke reakcije mogu se prikazati sljedećim izrazom:



S obzirom na predznak promjene Gibbsove energije reakcije ( $\Delta G^0$ ), tj. ovisno o tome da li je negativan ili pozitivan, fotokatalitička reakcija može biti reakcija razgradnje ili reakcija sinteze. U slučaju umjetne fotosinteze moguće je primjerice CO<sub>2</sub> reducirati do organskih spojeva, kao što su metan, metanol, itd. u prisutnosti vode te uz oslobađanje kisika. Međutim takve reakcije nastupaju samo u posebnim uvjetima i manje su učinkovite od reakcija oksidacije organskih spojeva iz dva razloga: a) redukcijski potencijal elektrona iz vodljive vrpce daleko je manji od oksidacijskog potencijala šupljine valentne vrpce i b) većina reducibilnih spojeva kinetički se ne natječe s kisikom u primanju fotoinduciranih elektrona iz vodljive vrpce<sup>[141]</sup>.

#### c) Dobivanje vodika iz vode

Kao što je prije rečeno, takvim su istraživanjima počeli radovi oko fotoinduciranih procesa na TiO<sub>2</sub>, te su zabilježeni mnogi radovi na tu temu<sup>[145-150]</sup>. Fujishima i Honda su tada koristili rutil, na kojem se proizvodio kisik, a za nastajanje vodika koristila se Pt elektroda. Glavni je problem povoljan položaj vrpce zajedno s apsorpcijom u vidljivom



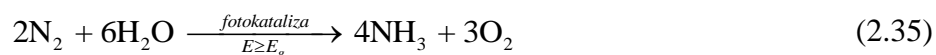
dijelu spektra i stabilnost (bez fotokorozije), što je teško postići s jednim materijalom. U ovom trenutku istraživanja se jednim dijelom fokusiraju na dopiranje TiO<sub>2</sub> kako bi se omogućila apsorpcija u vidljivom dijelu spektra. Druga istraživanja su usmjerena na primjenu potrošnih elektron donora<sup>[141]</sup>.

d) *Fotofiksacija dušika*

U prirodi fiksacija dušika odvija se zahvaljujući enzimu *nitrogenazi*, dok se u industriji koristi Haberov proces koji zahtjeva visoke temperature i tlakove te primjenu čeličnih katalizatora:



Amonijak i drugi dušikovi spojevi (NO<sub>x</sub>) nastaju fotokatalitički u atmosferi iz vode i dušika prema sljedećem izrazu:



1977. godine Schrauzer i suradnici objavili su da su uspjeli sintetizirati amonijak koristeći TiO<sub>2</sub> kao katalizator. Do danas su radovi koji se odnose na fotofiksaciju dušika još uvijek kontroverzni te su potrebna dodatna istraživanja da se potvrdi je li moguće na taj način zamijeniti Haberov proces<sup>[141]</sup>.

e) *Fotoinducirana superhidrofilnost*

UV pobuda TiO<sub>2</sub> može uzrokovati superhidrofilnost površine, što omogućuje bolje rasprostiranje vode i ulja po takvoj površini. Superhidrofilnost prati i fotokatalitička aktivnost, pa se moguća onečišćivala ili oksidiraju ili ispiru (moguća primjena za samočišćenje prozore). Superhidrofilnost uključuje redukciju Ti(IV) kationa do Ti(III) pomoću elektrona, dok su šupljine zarobljene u kristalnoj rešetki (premošćujući tako kisik). Ova pojava uzrokuje slabljenje veze između kisika i titanija, zbog čega kisik izlazi iz rešetke, a voda se adsorbira i nastaju hidroksilne skupine. Kemisorbirane OH skupine dovode do pojačanja van der Waalsovih sila između vode i OH skupina. Što je duže osvjetljena površina, to je manji kontaktni kut vode, a kut blizu nule znači i gotovo savršenu raspodjelu vode po površini<sup>[141]</sup>.

Velik broj radova u literaturi dovodi do potencijalnih i primjenjivih komercijalnih ili barem mogućih primjena. Tako su reakcije na  $\text{TiO}_2$  katalizatoru i njegovim modifikacijama dovele do razvoja sljedećih sustava:

1. *Samočišćenje površine* – s obzirom da  $\text{TiO}_2$  može razgraditi organske tvari kad je izložen UV svjetlu, njime se mogu prekrivati površine koje su teško dostupne ili je potrebno da se konstantno održavaju čistima. Jedno od prvih komercijalno dostupnih rješenja su samočišćenja stakla lampi u tunelima autocesta u Japanu. S obzirom da te lampe emitiraju malu količinu UV zračenja, na površini stakla  $\text{TiO}_2$  može razgraditi i spojeve iz ispušnih plinova i na taj način omogućiti da površina stakla može dugo ostati prozirna<sup>[150]</sup>.
2. *Pročišćavanje vode* – prvi radovi na temu pročišćavanja vode objavili su Frank i Bard 1977., pokazujući da  $\text{TiO}_2$  u suspenziji može fotokatalizirati cijanid u cijanat. Prednost pročišćavanja vode pomoću tog sustava je u tome što su potrebni samo katalizator i izvor UV zračenja, što ga čini jednostavnijim i jeftinijim od drugih naprednih oksidacijskih sustava ( $\text{UV/O}_3$ ,  $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ , Fenton). Međutim, zbog male učinkovitosti u ovom trenutku primjenjiv je samo u sustavima s manjim koncentracijama onečišćivala<sup>[150-151]</sup>.
3. *Pročišćavanje zraka* – to je jedna od glavnih primjena  $\text{TiO}_2$  fotokatalize. Za razliku od filtarskih sustava u kojima se onečišćivala nakupljaju na granici faza, kod fotokatalitičkih sustava organski spojevi se razgrađuju, čak se i uništavaju neki mikroorganizmi<sup>[150]</sup>.
4. *Sterilizirajuće površine* –  $\text{TiO}_2$  fotokataliza može uništiti bakterije koji se nalaze na njegovoj površini. Takve površine bile bi jako korisne u, primjerice, bolnicama. U Japanu su testirane i komercijalno korištene pločice prekrivene slojem  $\text{TiO}_2\text{-Cu}$  fotokatalizatora<sup>[150]</sup>.
5. *Nezamagljujuće površine* – stakla i ogledala mogu se zamagliti kad zbog naglog pada temperature dolazi do formiranja sitnih kapi na njihovoj površini. Te kapi, reda veličine od mikrometra do milimetra raspršuju ili reflektiraju svjetlo. Watanabe i sur.<sup>[152]</sup> otkrili su da  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  poprima izuzetno hidrofilna svojstva, pa se voda rasprši jednoliko po površini ostajući prozirna<sup>[150]</sup>.
6. *Prijenos i raspršenje topline* – superhidrofilna svojstva mogu poboljšati prienos topline uz prateći prijelaz iz tekuće u parnu fazu. Ispitivanja su pokazala da se na

premazanoj površini stabilni film vode stvara pri puno manjim protocima, nego kod površine koja nema premaz. S obzirom da je prijenos topline bolji kod tanjih slojeva, može se očekivati poboljšanje isparivača s padajućim filmom, koji se koriste kod desalinacije i koncentriranja mlijeka i sokova. Superhidrofilne površine pokazuju se 40 puta učinkovitijima od običnih površina pri malim protocima vode i malim količinama topline<sup>[150]</sup>.

7. *Antikorozivne primjene* – metali se od korozije štite na nekoliko uobičajenih načina: slojem pasivnog metala, slojem premaza, metalom manje pozitivnog korozijskog potencijala „koji se žrtvuje“, itd. Problem kod uobičajenih premaza je, primjerice, u tome što su učinkoviti, samo što potpuno prekrivaju zaštićeni metal. Kada se prekrije čelik  $\text{TiO}_2$  premazom, on pod UV svjetlom emitira elektrone u čelik, koji je pritom zaštićen od korozije, dok se na generiranim šupljinama oksidiraju organski spojevi i time čisti površina<sup>[150]</sup>.
8. *Ekološka obrada površina* – konvencionalna tehnologija proizvodnje tiskanih pločica podrazumijeva oksidaciju smola sa snažnim oksidansima, kao što su permanganat i 6 valentni krom. Osim uobičajenih problema vezanih za taj postupak sve se više razmišlja o utjecaju takvih tehnologija na okoliš. Istraživanja su pokazala da je moguće s vodenom suspenzijom  $\text{TiO}_2$  pod utjecajem UV svijetla oksidirati epoksi smole u dubini od 30 do 50 nm<sup>[150]</sup>.
9. *Fotokatalitička litografija* – aktivni radikali, kao što su hidroksilni radikal i kisikovi radikali koji nastaju tijekom fotokatalize, mogu oksidirati, ne samo organske spojeve nego i anorganske, pa je moguće razviti nove litografske metode. Prednost takve metode bila bi jednostavnost i povoljna cijena, jer nema potrebe za skupim fotootpornim materijalima i posebnom opremom<sup>[150]</sup>.
10. *Fotokromatski materijali* – fotokromatski materijali reverzibilno mijenjaju boju pod utjecajem svijetla. Imaju raširenu primjenu, kao npr. „pametni“ prozori, displeji i memorije. Konvencionalni fotokromatski materijali reagiraju monokromatski, tj. daju samo jednu boju, dok je za polikromatsku primjenu potrebno koristiti kombinaciju materijala ili filtere. Kada bi se jednostavni fotokromatski materijal mogao koristiti višebojno, tada bi to otvorilo put velikom broju potencijalnih primjena, kao što višekratni papir, optički memorijski moduli, itd. Pokusi s  $\text{Ag-TiO}_2$  nanomaterijalom dali su zanimljive rezultate: početno smeđi sloj katalizatora poprimio je gotovo bilo koju boju i vratio početnu boju nakon izlaganja UV svjetlu<sup>[150]</sup>.

11. *Mikrokemijski sustavi* – mikrokemijski sustavi koji koriste mikrokanale kao reakcijski prostor pružaju mnoge prednosti u odnosu na konvencionalne reaktore za sintezu ili sustave za analizu. Unutarnje stjenke prekrivene  $\text{TiO}_2$  katalizatorom omogućavaju provedbu fotokatalitičke reakcije. Istražene su fotokatalitičke sinteze u kojima su zabilježene daleko veće brzine konverzije s jednakom selektivnošću i enantiomerskim omjerima<sup>[150]</sup>.
12. *Kirurški materijali i sustavi za otpuštanje lijekova u organizam* – zubni implantanti u većini slučajeva su titanski materijali, koji su kirurški umetnuti u kost čeljusti, a na njih se montira struktura te navlaka koja u konačnici izgleda kao prirodni zub. Vrlo mali broj implantanata potrebno je nakon instalacije ukloniti, zbog infekcija ili odvajanja od kosti. Istraživanja su pokazala da korištenje  $\text{TiO}_2$  nanocijevi na površini implantanta može pomoći u borbi protiv infekcije umetanjem protuupalnih lijekova u šupljine i zahvaljujući općem učinku zarastanja kosti oko implantanta, zbog bolje adhezije kosti na te materijale.  $\text{TiO}_2$  nanocijevi mogu se koristiti i za druge mogućnosti doziranja protuupalnih lijekova na odgovarajuća mjesta u organizmu.<sup>[153]</sup>

#### 2.4.1.2. Morfologija i sinteza $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  dolazi u obliku prahova, vlakana, prevlaka, tankih filmova te poroznih membrana. Prahovi jedno- ili višekomponentnih kompozita mogu se proizvesti kao čestice koje mogu biti nanometarskih veličina, čime se postižu izuzetne mogućnosti primjene. Potencijalna područja primjene su u elektronici, stomatologiji, biomedicini i katalizi. Vlakna (ili cjevčice) mogu biti ispređena ili izvučena iz prekursorske otopine ili prevučena u obliku tankog filma na predmetima. Optička i refraktometarska vlakna mogu se koristiti kao optički senzori ili termalni izolatori. Staklene monolitne prevlake i organsko-anorganski hibridi koriste se za pripremu leća, staklenih podloga, optičkih uređaja određenog indeksa loma, optičkih filtara, kemijskih senzora, pasivnih i nelinearnih aktivnih vodiča valova i lasera. Membrane se koriste za separacijske procese (filtraciju), ali i kao katalizatori. Nedavno se pojavila i mogućnost primjene u biotehnologiji, pri čemu se u membranu ugrađuju biomolekule (proteini, enzimi, antitijela, itd.)<sup>[154]</sup>. Prahovi i filmovi mogu se prirediti iz kristalita, a kad se žele dobiti nanočestice obično je potrebno provoditi usitnjavanje. Za primjenu u katalitičke svrhe obično se upotrebljavaju prahovi i tanki filmovi. Za pripremu

tankih filmova poželjna je metoda taloženja iz tekuće faze, iako je moguća priprema iz plinske faze. Prednosti ove metode su odabir stehiometrije, proizvodnja homogenog materijala te omogućavanje nastajanja kompleksnih oblika, dok su nedostaci: skupi prekursori, dugo vrijeme pripreme, te prisutnost nečistoća<sup>[155]</sup>.

**Metode pripreme iz otopine uključuju<sup>[141]</sup>:**

- *Precipitacijske (taložne) metode* – uključuju taloženje hidroksida pomoću lužnatih otopina (NaOH, NH<sub>4</sub>OH i sl.), nakon čega se žarenjem kristalizira oksid. Na taj način obično se dobiva anatazni oblik. Nedostaci metode su u otežanoj kontroli veličina i raspodjele veličina čestica.
- *Solvotermalne metode* – ove metode koriste kemijske reakcije u vodi (hidrotermalna metoda) ili organskom otapalu (kao što su metanol, 1,4 butanol, toluen) pri niskim temperaturama i normalnom tlaku. Obično, iako ne uvijek, potreban je toplinski proces radi kristalizacije konačnog materijala. Ove metode korisne su za kontrolu veličine čestica, morfologije, kristalne faze i površinskih svojstava mijenjanjem sastava otopine, reakcijskih uvjeta (temperatura, tlak, otapalo, aditivi, vrijeme reakcije).
- *Sol-gel metode* – ove metode koriste se za sintezu tankih filmova, prašaka i membrana. Prekursori (početni spojevi) za pripremu sastoji se od metala ili polumetala okruženog različitim ligandima (dodaci koji ne sadrže metal ili polumetal). Ligandi koji se najčešće upotrebljavaju navedeni su u tablici 2.6.<sup>[155]</sup> Sinteza se provodi na dva načina: a) nealkoksidni put kod kojeg se koriste anorganske soli (nitrati, kloridi, acetati, karbonati i sl.) i koji zahtijevaju dodatno uklanjanje anorganskih iona; i b) češće primjenjivani način - alkoksidni, koji uključuje primjenu alkoksida kao polaznih spojeva. Takvim metodama često se priprema TiO<sub>2</sub>.

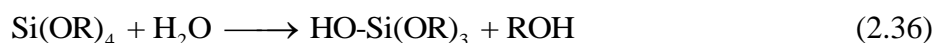
**Tablica 2.6.** Najčešće korišteni ligandi prilikom uporabe sol-gel metoda<sup>[155]</sup>

Alkil		Alkoksi	
metil	•CH <sub>3</sub> *	metoksi	•OCH <sub>3</sub>
etil	•CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	etoksi	•OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -propil **	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -propoksi	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>izo</i> -propil	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>3</sub>	<i>izo</i> -propoksi	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>3</sub>
<i>n</i> -butil	•CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -butoksi	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
<i>sek</i> -butil	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<i>sek</i> -butoksi	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>izo</i> -butil	•CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>izo</i> -butoksi	•OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>terc</i> -butil	•C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>terc</i> -butoksi	•OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Drugi ligandi			
Acetat		•OOCCH <sub>3</sub>	
Acetilacetonat		H <sub>3</sub> COC(•O)CH <sub>2</sub> (O•)COCH <sub>3</sub>	

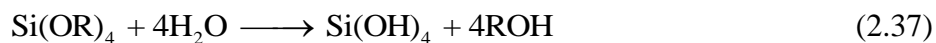
\* točke (•) indiciraju mjesto veze,

\*\* simboli *n* = normalni (linearni lanac), *sek* = sekundarni, *terc* = tercijarni

Alkoksidi se češće koriste, jer lako reagiraju s vodom. Hidroliza alkoksida može se prikazati sljedećim izrazom<sup>[155]</sup>:



gdje R predstavlja proton ili drugi ligand (ako je R alkil, onda je •OR alkoksilna skupina), a ROH alkohol. Ovisno o količini vode i katalizatora, hidroliza može ići do kraja (tako da se sve OR skupine zamijene s OH skupinama):



ili može stati u trenutku kad je metal djelomično hidroliziran, Si(OR)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>.

Sol-gel metoda ima mnogo prednosti u odnosu na druge metode, kao što su visoka čistoća, homogenost, lakoća dopiranja u visokim koncentracijama, kontrola stehiometrijskih omjera, lakoća obrade, kontrola sastava i mogućnost prekrivanja velikih i kompleksnih površina.

- *Mikroemulzija* – mikroemulzija vode u ulju uspješno je korištena za sintezu nanočestica. Mikroemulzije su termodinamički stabilne, optički homogene otopine

dviju kapljevina te se sastoje od mikrodomena kapljevina od kojih je jedna ili obje stabilizirana filmom surfaktanta. Molekula surfaktanta obično ima polarni (hidrofilni) dio i dugi alifatski lanac (hidrofoban). Te molekule optimiziraju dodirnu površinu smanjujući napetost. Hidroliza titanijevih alkoksida mikroemulzijom temeljenoj na sol-gel metodi dovodi do nekontroliranih zgrušavanja i flokulacije, osim pri vrlo niskim koncentracijama. Nedavno se umjesto ulja koristio CO<sub>2</sub> u pripremi nanočestica TiO<sub>2</sub>.

- *Sinteza izgaranjem* – njome se dobivaju kristalne čestice velike površine. Metoda uključuje brzo zagrijavanje otopine koja sadrži smjesu. Tijekom izgaranja, temperatura doseže u kratkom periodu od 1-2 min 650°C kristalizirajući prisutnu tvar. S obzirom na kratko vrijeme trajanja, otežan je rast TiO<sub>2</sub>, kao i pretvorba u rutil.
- *Elektrokemijska sinteza* – temelji se na elektrodepoziciji TiO<sub>2</sub> iz različitih Ti-spojeva, kao što su TiCl<sub>3</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>) i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, međutim primjenu anorganskih soli titanija prate poteškoće zbog tendencije soli da hidroliziraju. Iz tih razloga elektroliza zahtijeva kiselu otopinu i uklanjanje kisika, ili se mogu koristiti ne-vodene otopine. Ovom metodom mogu se dobiti tanki filmovi, a promjenom parametara kao što su potencijal, jakost struje, temperatura i pH lako se mogu kontrolirati svojstva produkta.

#### **Metode pripreme iz parne faze<sup>[141]</sup>:**

- *Kemijsko taloženje iz parne faze* – koristi se za prekrivanje velikih površina u kratkom vremenu. U industriji služi za proizvodnju keramičkih i poluvodičkih filmova. Sloj nastaje kemijskom reakcijom ili depozicijom (taloženjem) prekursora iz parne faze na površinu.
- *Fizičko taloženje iz parne faze* – druga je metoda nanošenja tankih filmova. Film se stvara iz parne faze, ali bez kemijske pretvorbe prekursora u produkt, a postupak je moguć samo s tvarima koje su stabilne u parnoj fazi.
- *Taloženje sprej pirolizom* – to je tehnika stvaranja tankog filma i praška slična kemijskom taloženju iz parne faze, uz neke iznimke: umjesto pare prekursora formira se aerosol, aerosol se usmjerava direktno na uzorak u većini slučajeva; grijani supstrat je na normalnom tlaku, dok je para obično u uvjetima smanjenog tlaka. To je zapravo hibridna metoda sinteze, jer započinje s otopinom, koja se može koristiti na različite načine.

- *Ostale metode* – postoji još nekoliko sofisticiranih metoda nanošenja filma. Raspršivanje (eng. *sputtering*) često se koristi za dobivanje TiO<sub>2</sub> filmova. Kod molekularnog snopa (eng. *molecular beam epitaxy*) koristi se plazma argona i kisika. Ubrzani argon udara u TiO<sub>2</sub> ili u Ti elektrodu, pri čemu dolazi do isparavanja jednog dijela koji se zatim nanosi na supstrat.

#### 2.4.1.3. Poboljšanje učinkovitosti fotokatalitičkih reakcija

TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizator ponekad pokazuje vrlo malu učinkovitost (manju od 10%). Osim toga, fotokatalitičke reakcije su u nekim slučajevima neselektivne. S obzirom da se fotokatalitička razgradnja zasniva na mehanizmu slobodnih radikala, brzina reakcije približno je jednaka za veliki broj molekula. Iako je manjak selektivnosti ponekad i prednost, nedovoljna selektivnosti jednako tako znači da je nemoguće razlikovati i selektivno razgraditi toksične tvari od onih koje su manje opasne. Problem vezan uz malu selektivnost dolazi do izražaja zbog toga što se manje opasne tvari obično mogu razgraditi biološkim putem, dok toksične tvari nisu biorazgradive. Iz tih razloga ulažu se veliki naponi u daljnji razvoj fotokatalitičkih sustava koji će moći selektivno razgraditi onečišćivala, koristeći pritom vidljivi dio spektra.<sup>[141]</sup> U nekim radovima opisuju se i sonokemijski procesi, tj. primjenom metodologije intenzifikacije procesa nastoji se ostvariti dodatno poboljšanje učinkovitosti fotokatalitičkih reakcija primjenom ultrazvuka i odgovarajućih aditiva<sup>[156]</sup>.

Fotokatalitička aktivnost ne ovisi samo o površini fotokatalizatora, već i o dostupnosti aktivnih centara. Prema tome, svojstva kao što su kristalna struktura, veličina pora, raspodjela OH skupina, kiselost površine, broj i priroda defekata na površini i unutar kristala, kao i adsorpcijsko-desorpcijske značajke imaju važan utjecaj na fotokatalitičku učinkovitost. Primjerice, velika površina može omogućiti adsorpciju velikog broja organskih molekula, ali isto tako velika površina može značiti uvjetovati veliki broj defekata koji potiču rekombinaciju elektrona i šupljina. Postupci pripreve fotokatalizatora mogu značajno utjecati na poboljšanje svojstava površine<sup>[141]</sup>.

Veličina čestica fotokatalizatora iznimno je važan parametar s obzirom da se način rekombinacije elektron-šupljina može razlikovati ovisno o veličini čestica. Osim toga, veličina čestica utjecat će i na odnos mase i površine katalizatora. Iz tog razloga u novije vrijeme raste interes za razvojem nanomaterijala. Smanjenjem veličine čestica katalizatora

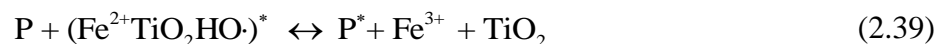
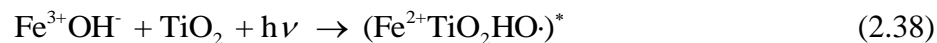


manjuje se udaljenost koju moraju proći elektroni i šupljine prilikom reakcije s adsorbiranim tvarima i samim time smanjuje se mogućnost rekombinacije. Pritom se kao optimalna veličina čestice navodi 10 nm. Zabilježeni su i slučajevi obrnutog trenda, ukoliko se smanjenjem čestice povećava broj površinskih defekata materijala<sup>[141, 145-146, 157]</sup>.

Površinske hidroksilne skupine također imaju važnu ulogu pri fotokatalitičkoj razgradnji koja se očituje u zadržavanju fotoinduciranih šupljina na površini pri čemu nastaju reaktivni hidroksilni radikali ili u promjeni adsorpcijskih svojstava površine. Povećanje sadržaja OH skupina može se postići, npr. impregnacijom uzoraka vodom ili sintezom nestehiometrijskog  $\text{TiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ). Defekti u strukturi zbog manjka kisika utječu na adsorpciju, kao i na brzinu disocijacije vode. Mjesta s kiselim karakterom (manjak kisikovih atoma) vežu na sebe molekulu vode, a mjesta s lužnatim karakterom (izloženi kisikov atom) primaju protone. Ovaj proces je moguć ako su ta mjesta prikladno raspoređena. Za tu svrhu katalizator se može modificirati postupcima, kao što su sulfatiranje, redukcija vodikom i halogeniranje<sup>[141]</sup>.

Mnogo je bilo pokušaja poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$  katalizatora pomoću dopiranja s metalima. Takve metode poboljšanja aktivnosti fotokatalizatora ponekad su davale kontroverzne rezultate<sup>[158-159]</sup>. Naime, da bi se postigla optimalna separacija elektrona i šupljina, širina zabranjene zone ne bi smjela biti manja 0,2 eV. Unatoč nastojanjima da se smanji širina zabranjene zone kako bi fotokatalitička reakcija bila moguća i pod djelovanjem vidljivog svjetlom zbog disocijacije vode, donja granica vodljive vrpce mora biti negativnija od redoks potencijala  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 V prema SVE), dok gornja granica valentne vrpce mora biti pozitivnija od redoks potencijala  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1,23 V prema SVE)<sup>[157]</sup>. U tom slučaju minimalna širina zabranjene zone iznosi 1,23 eV. Širina zabranjene zone smanjuje se s koncentracijom dopirajućeg elementa, a samim time raste brzina rekombinacije<sup>[146, 148, 160-163]</sup>. Općenito, postoji: a) p-tip dopiranja kationima manje valencije od  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ ), pri čemu kationi djeluju kao akceptori šupljina i b) n-tip dopiranja s kationima veće valencije ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ), gdje kationi djeluju kao elektron-akceptori. Pritom se  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$  i  $\text{Gd}^{3+}$  izdvajaju kao dopirajući elementi, jer imaju polupunjene elektronske konfiguracije ( $d^5$  i  $f^7$ ) za koje je poznato da su stabilnije. Kada ti kationi prime elektron, stabilnost konfiguracije naglo se smanjuje i elektron se lako prenese na kisik adsorbiran na površini<sup>[141]</sup>. Kao alternativa prijelaznim metalima, jako dobri rezultati postignuti su s plemenitim metalima, međutim u industrijskim mjerilima jako su skupi te je njihova primjena ograničena<sup>[164]</sup>.

Dodatkom željeznih oksida u  $\text{TiO}_2$  omogućava se apsorpcija sunčeve svjetlosti umjesto UV zračenja. Željezni ioni posreduju elektronskom prijelazu putem ionskog kompleksa  $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ . Kada se  $\text{Fe}^{3+}$  ion reducira do  $\text{Fe}^{2+}$  nastaje hidroksilni radikal. Hidroksilni radikal reagira sa onečišćivalom:



Drugi pristup koji se primjenjuje u cilju aktivacije vidljivim svjetlom sastoji se u dopiranju s nemetalima<sup>[141]</sup>. Primjerice, dopiranje s ugljikom i dušikom pobuđuje veliki interes brojnih istraživača zbog malih troškova te zbog potvrđenog smanjenja razmaka između vodljive i valentne vrpce, zbog značajnog poboljšanja apsorpcije u vidljivom spektru, iako neki radovi govore i o suprotnom učinku<sup>[165]</sup>. Dopiranje ugljikom pokazalo se boljim rješenjem od dopiranja s dušikom<sup>[145, 166-167]</sup>. Međutim C- $\text{TiO}_2$  općenito je teže sintetizirati nego N- $\text{TiO}_2$  i rjeđe se primjenjuje.<sup>[167]</sup> Zabilježen je i sinergijski učinak dopiranja ugljikom i dušikom, što je rezultiralo većom brzinom razgradnje modelne komponente<sup>[167-168]</sup>. Nedavno su i halogeni elementi predloženi kao alternativna sredstva za dopiranje  $\text{TiO}_2$  katalizatora. Poznato je da ioni sličnog promjera promjerima  $\text{Ti}^{4+}$  ili  $\text{O}^{2-}$  mogu u  $\text{TiO}_2$  kristalnoj strukturi zauzeti mjesto supstitucijom. Mnogi halogeni ovisno o ionskom naboju mogu zamijeniti  $\text{Ti}^{4+}$  ili  $\text{O}^{2-}$  i poboljšati optička svojstva katalizatora. Nadalje, dopiranje halogenima ne samo da smanjuje razmak između vodljive i valentne vrpce, nego se može i pomaknuti položaj valentne ili vodljive vrpce<sup>[169]</sup>. Za razliku od metalnih kationa u slučaju nemetala, anioni će stvarati manje rekombinacijskih centara i na taj način povećati fotokatalitičku aktivnost<sup>[148, 170]</sup>.

U slučaju dopiranja s metalom, vodičem, ukoliko je minimalna energija potrebna da izbaci elektron (izlazni rad metala) veća od zabranjene zone poluvodiča, elektroni se odvede s  $\text{TiO}_2$  čestica prema metalnim atomima u blizini svake metalne čestice. Na primjer izlazni rad u slučaju platine iznosi 5,12 – 5,93 eV dok je širina zabranjene zone  $\text{TiO}_2$  približno 3,2 eV. To rezultira stvaranjem Schottkyeve barijere, što dovodi do smanjenja rekombinacije elektron-šupljina, kao i do uspješne separacije naboja. Platina s  $\text{TiO}_2$  iz primjera dovodi do stvaranja najveće Schottkyeve barijere. Kao posljedica tog učinka, depozicija metala na površini  $\text{TiO}_2$  poboljšava fotokatalitičku reakciju ubrzavajući prijenos elektrona prema

adsorbiranom kisiku. Najpogodniji za to su metali VIII. grupe ili plemeniti metali<sup>[141, 149, 164, 171]</sup>.

Osjetljivost svjetlost valnih duljina manje energije (u slučaju  $\text{TiO}_2$  to su valne duljine iznad 390 nm) poluvodičkog katalizatora moguće je povećati i pomoću adsorbiranog bojila ili metalnog kompleksa, čime se povećava učinkovitost procesa ekscitacije, tj. proširuje se raspon valnih duljina ekscitacijom adsorbirane čestice, nakon čega slijedi prijenos elektrona između vodljive vrpce i adsorbirane čestice<sup>[141, 164]</sup>. Primjerice dodavanjem elektron donora koji uvode višak elektrona u poluvodič kako bi ireverzibilno reagirali s fotoinduciranim šupljinama nastaje višak fotoinduciranih elektrona u odnosu na fotoinducirane šupljine te se poboljšava separacija elektrona i šupljina. Za tu svrhu obično se koriste organski spojevi, jer se oksidiraju na šupljinama.<sup>[148]</sup> Mogu se koristiti i spojevi koji oduzimaju elektrone, kao što su primjerice fulereni<sup>[172]</sup> ili peroksidisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )<sup>[173]</sup>. Drugo rješenje je dodavanje karbonatnih soli da bi se spriječila povratna reakcija.<sup>[148]</sup>

Uparivanje dvaju poluvodiča s različitim energetske razinama pripadnih vodljivih i valentnih vrpce može dovesti do učinkovitije separacije naboja, sporije rekombinacije i boljeg prijenosa naboja na površini adsorbiranih supstrata, kao što su primjerice  $\text{CdS-TiO}_2$ ,  $\text{CdSe-TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZnO-TiO}_2$  ili  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>[148, 164, 174]</sup>.

Fotokatalitička razgradnja u mnogim slučajevima ovisi o pH vrijednosti otopine. To je jedan od razloga što izoelektrična točka čistog katalizatora iznosi oko 6,5 pH, te je pri tom pH najveća brzina razgradnje. U jako kiseljoj otopini može doći do pozitivnog nabijanja katalizatora i organske molekule, ukoliko dolazi do protoniranja. U jako lužnatoj otopini najveći problem predstavlja smanjenje nastajanja hidroksilnih radikala zbog pomicanja ravnoteže njihovog nastajanja (jednadžba 2.50). Ukoliko se znatno smanji nastajanje  $\text{HO}_2^\bullet$  radikala u jednadžbi 2.50 u određenoj mjeri se sprječavaju reakcije u jednadžbama 2.52 do 2.56. Isto tako smanjuje se i proizvodnja  $\text{OH}^-$  iona čime lakše dolazi do pada pH vrijednosti, tako da najveći pad pH možemo očekivati u reakcijama koje počinju u bazičnim uvjetima. Dodavanjem spoja koji ima znatno nižu izoelektričnu točku, npr.  $\text{SiO}_x$  može se značajno ubrzati reakcija razgradnje u jako kiselom području te na taj način učinkovito provoditi reakcija i u takvim uvjetima<sup>[160, 175-176]</sup>.

Na učinkovitost fotokatalitičkih reakcija pokušalo se utjecati i istraživanjem utjecaja različitih nosača i tehnika imobilizacije fotokatalitičkog sloja. Tako se praškasti fotokatalizator može na različite načine nanositi na nosač ili se može sintetizirati fotokatalizator izravno na materijalu nosača. Nanošenje fotokatalizatora na odgovarajući

nosač može dovesti do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti zbog djelomičnog blokiranja aktivne površine, pa je stoga važno pronaći najpovoljniju tehniku imobilizacije. Rezultat primjene odgovarajuće tehnike imobilizacije je ostvarenja najveće moguće površine pobude, ostvarenje maksimalnog kapaciteta adsorpcije te postizanje prihvatljive selektivnosti fotokatalitičke reakcije<sup>[141, 177]</sup>.

## 2.5. Heterogena fotokataliza

Heterogena katalitička reakcija podrazumijeva kataliziranu reakciju pri kojoj se katalizator i reaktanti nalaze u različitim fazama. Bilo koja heterogena katalitička reakcija može se raščlaniti u 5 faza:

1) Prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora: gradijent koncentracije između mase fluida i međufazne površine nastaje uslijed trošenja reaktanata i nastajanja produkata na površini katalizatora. Prijenos tvari, ukoliko se zanemari konvektivni prijenos, opisuje se međufaznom difuzijom, tj. Fickovim zakonom.

2) Fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru: dolazi do kidanja međumolekularnih veza i stvaranja veze s aktivnim centrom na površini katalizatora. Adsorbirane molekule predstavljaju prijelazne komplekse koji međusobnom reakcijom omogućuju reakciju po mehanizmu koji se razlikuje od termičke aktivacije.

3) Reakcija na površini, odnosno između adsorbiranih molekula reaktanata: ovaj stupanj uključuje složeni mehanizam reakcije, nastajanje prijelaznih (aktiviranih) kompleksa kao i konačnih produkata.

4) Desorpcija adsorbiranih produkata s površine katalizatora: da bi se mogao obnoviti ciklus djelovanja katalizatora nužno je da se stvoreni produkti desorbiraju s površine i na taj način učine dostupnim za ponovnu reakciju.

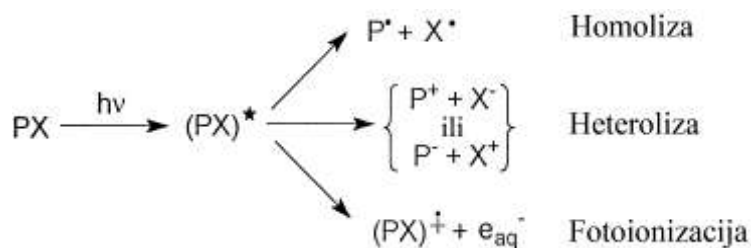
5) Prijenos produkata sa površine katalizatora u masu reakcijske smjese međufaznom difuzijom<sup>[135, 178]</sup>.

Heterogena fotokataliza je relativno nova alternativna metoda za uklanjanje organskih onečišćenja iz otpadnih voda (Carey, 1976).<sup>[136]</sup> Izraz fotokataliza još uvijek je tema brojnih rasprava. Na primjer, raspravlja se o tome da je ideja fotokatalizirane reakcije fundamentalno pogrešna, jer ukazuje da je svjetlo katalizator reakcije, dok svjetlo uvijek zapravo djeluje kao reaktant koji se troši u reakciji, dok je primjerice TiO<sub>2</sub> kao poluvodič doista po

fundamentalnom poimanju katalizator u reakciji. Međutim, u stvarnosti je izraz fotokataliza široko prihvaćen. Treba naglasiti da nije namjera da ovaj pojam označava katalizu pomoću svjetla, nego je naglasak na "ubrzanju fotoreakcije u prisutnosti katalizatora". Prema tome, heterogena fotokataliza odnosi se na fotoreakciju, koja se provodi na površini katalizatora. Ako se proces fotoaktivacije odigrava na adsorbiranoj molekuli, proces se naziva *katalizirana fotoreakcija*. Ako se početna fotoaktivacija odigrava na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o *aktiviranoj fotoreakciji*. U tom slučaju, heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore ili na poluvodičke "fotoaktivatore"<sup>[135, 140]</sup>.

### 2.5.1. Mehanizam fotokatalitičkih i fotolitičkih reakcija

Većina pesticida apsorbira svjetlo u području kratkih UV valnih duljina. S obzirom da se sunčeva svjetlost sastoji, između ostalog, od UV-A s promjenjivim udjelom UV-B, općenito se ne očekuje značajna izravna fotolitička razgradnja pesticida. U mnogo radova istražuje se izloženost pesticida UV zračenju, uz uporabu Sunca ili umjetnog izvora zračenja.<sup>[97, 147, 179-184]</sup> Izravno izlaganje zračenju pobuđuje molekule pesticida, koje nakon toga prolaze kroz homolitički, fotoionizacijski ili heterolitički proces (slika 2.13). Istraživanja triazinskih pesticida pokazala su da do fotolize dolazi samo pri valnim duljinama kraćim od 300 nm.<sup>[183]</sup>



**Slika 2.13.** Mogući reakcijski putevi u fotolitičkoj reakciji

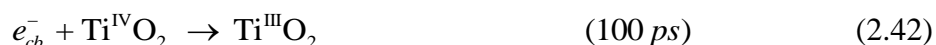
Kod heterogene fotokatalize, čvrsti katalizator apsorbira UV zračenje ( $\lambda < 380$  nm) energije veće od energije zabranjene zone (za anatanski oblik  $\text{TiO}_2$   $E \approx 3,2$  eV), pri čemu nastaje par elektron-šupljina u vodljivoj i valentnoj vrpici katalizatora. U odnosu na fotolizu, kod heterogene fotokatalize može se koristiti zračenje manje energije bliže valnim duljinama vidljivog svjetla.

Heterogena fotokatalitička reakcija može se prikazati kao niz različitih procesa na primjeru  $\text{TiO}_2$ <sup>[136, 185-186]</sup>:

Kada se poluvodički katalizator (kao što je  $\text{TiO}_2$ ) osvjetli ultraljubičastim zrakama ( $\lambda < 380$  nm) nastaju parovi elektron-šupljina, pri čemu se ova dva naboja nasumično kreću prema površini katalizatora, ta faza se naziva fazom fotoeksitacije.



Fotoeksitirani naboji, vrlo se brzo elektron i šupljina razdvajaju se i kreću prema površini katalizatora, dolazi do metastabilnog zarobljavanja razdvojenih naboja u strukturi ili na površini:

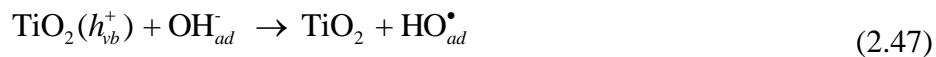


U odsutnosti drugih spojeva, bilo da se radi o spojevima na površini katalizatora koji se mogu oksidirati na šupljini ili reducirati s elektronom ili nečistoći u katalizatoru dolazi do brze rekombinacije razdvojenih naboja. Na brzinu rekombinacije najviše utječu defekti u strukturi i morfologija čestica. U odsutnosti prikladnog elektron-akceptora ili donora, absorbirana energija u obliku fotona vrlo se brzo gubi u obliku topline prilikom rekombinacije, odnosno nastali naboji šupljina i slobodnih elektrona vrlo brzo se poništavaju, čime dolazi do gubitka energije fotona iskorištene za eksitaciju. Upravo je rekombinacija u katalizatoru jedan od glavnih faktora koji utječu na učinkovitost fotokatalitičkih procesa.



Unutar vremena naznačenog u jednadžbi 2.43 šupljina oslobođena zračenjem reagira s vodom, s površinski vezanim organskim spojem ili s površinski vezanim hidroksidnim ionom stvarajući pritom hidroksilni radikal. Hidroksilni radikal ( $\bullet\text{OH}$ ) može dalje reagirati s

organskim spojem u otopini ili na površini katalizatora. Sve spomenute reakcije oksidacije mogu dovesti do potpune mineralizacije organskih spojeva do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.



Molekularni kisik ili drugi spoj služi kao elektron-akceptor pri prijenosu elektrona, odgađajući na taj način rekombinaciju unutar poluvodiča. Ta je reakcija najsporija, tj. reda veličine *ms* s obzirom na vrijeme potrebno da dođe do rekombinacije tog elektrona ta je reakcija malo izgledna te je potrebna velika koncentracija kisika na površini katalizatora kako bi došlo do značajnog utjecaja na učinkovitost fotokatalitičke reakcije:



U današnje vrijeme još se uvijek raspravlja o točnom mehanizmu oksidacije organskih spojeva. Općenito se smatra da se oksidacija može odigravati izravno na šupljini ili posredstvom nastalih hidroksilnih radikala (bez obzira radi li se o radikalima adsorbiranim na površini katalizatora ili onima u otopini)<sup>[187]</sup> ili se obje reakcije odigravaju istovremeno ovisno o adsorpciji organskog spoja.<sup>[186]</sup> Međutim osim spomenutih reakcija i druge reakcije dovode do nastajanja dodatnih hidroksilnih radikala.





$\text{H}_2\text{O}_2$  se ponekad dodaje u reakcijski sustav kao izvor hidroksilnih radikala, ali u optimalnim koncentracijama. Ukoliko se dodaje u suvišku može reagirati sa šupljinama te spriječiti reakcije prikazane izrazima 2.45 - 2.47 te se na taj način može smanjiti učinkovitost fotokatalitičkog procesa.

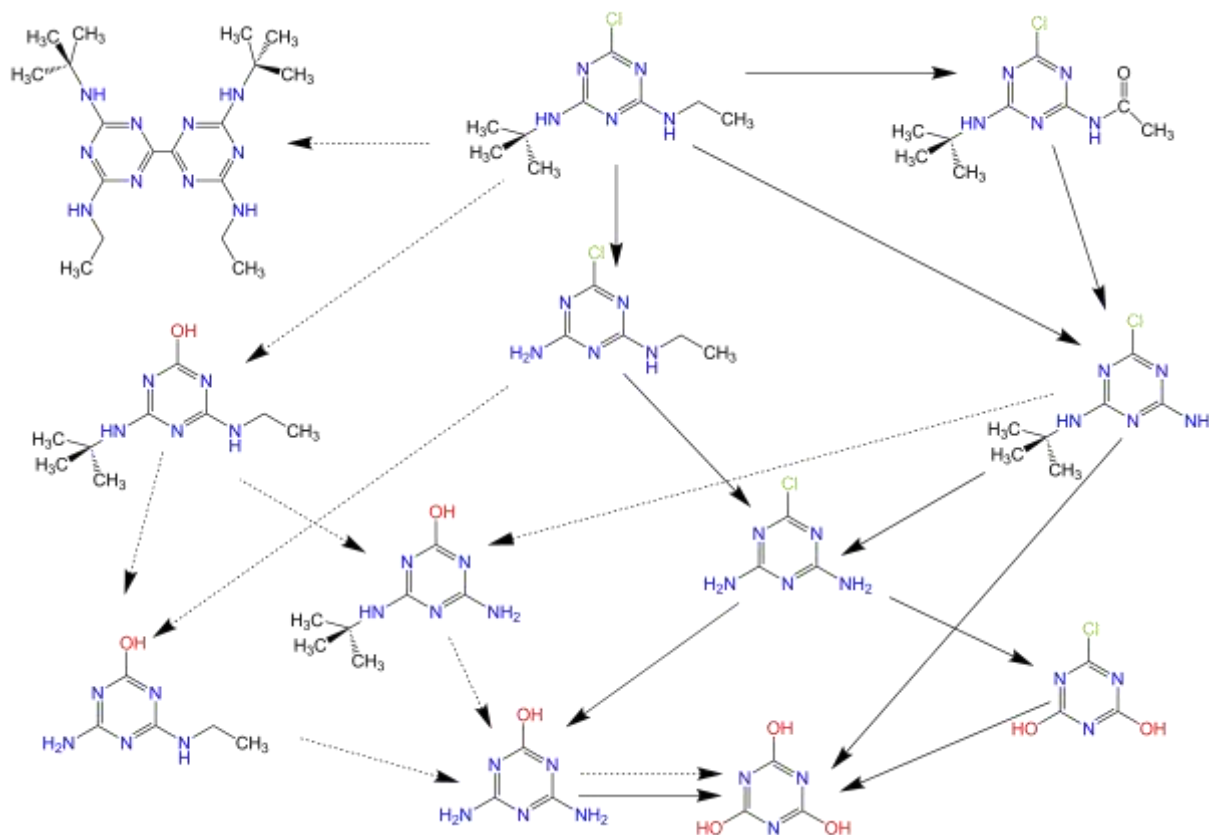
### 2.5.2. Mehanizam i brzina fotokatalitičke oksidacije terbutilazina

U pojedinim europskim zemljama atrazin je zabranjen 90-ih prošlog stoljeća, (npr. U Italiji i Njemačkoj), međutim na razini EU do zabrane dolazi tek 2004. Tek tada se široka primjena atrazina zamjenjuje terbutilazinom, koji je tada slabo istražen. Iz svih navedenih razloga terbutilazin je slabo istražen u dostupnoj literaturi<sup>[188]</sup>, najčešće su to radovi koji obrađuju nekoliko pripadnika triazinskih herbicida. Iako se mogu povući neke paralele sa atrazinom koji je najviše istraživan, mnoge razlike proizlaze iz strukture molekule, a tek nekoliko radova obrađuje različite mehanizme razgradnje terbutilazina. Općenito, triazinski herbicidi najjače apsorbiraju svjetlo valnih duljina manjih od 290 nm pa je fotoliza na sunčevu svjetlu u prirodi vrlo spora i neučinkovita. Hidroliza je drugi mehanizam razgradnje koja najviše ovisi o temperaturi i pH vrijednosti, ali su triazinski pesticidi vrlo stabilni u uvjetima koji obično vladaju u okolišu<sup>[189]</sup>, tako da je dominantni mehanizam razgradnje u prirodi mikrobiološki.<sup>[182, 188]</sup>

Fotolitička razgradnja najčešće se provodi primjenom UV svjetla valne duljine od 254 nm jer je to najčešće dostupni UV-C izvor zračenja. U literaturi su opisani eksperimenti koji se odnose na fotolitičku razgradnju pokazuju da se na taj način teško dolazi do cijanurne kiseline (1,3,5-triazin-triol) kao konačnog produkta razgradnje. Cijanurna kiselina se odnosi na triazinski prsten terbutilazina na kojem su svi bočni lanci, uključujući i klorov atom zamijenjeni hidroksilnom skupinom. Nakon razgradnje u reakcijskoj smjesi mogu zaostati toksični klorirani spojevi, a glavni produkt je amelid (2-amino-4,6-dihidroksi-1,3,5-s-triazin). Ostali značajni produkti su spomenuta cijanurna kiselina i hidroksi-terbutilazin (N-tert-butil-6-hidroksi-N'-etil-1,3,5-triazin-2,4-diamin).<sup>[190]</sup> Prilikom razgradnje provedene u prisutnosti izvora hidroksilnih radikala, kao što su  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{H}_2\text{O}_2$  uz izvor UV zračenja, dominira mehanizam dealkilacije bočnih lanaca u odnosu na hidroksilaciju (slika 2.14). Sanlaville i



sur.<sup>[191]</sup> su, osim UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/TiO<sub>2</sub> ispitali i utjecaj drugih spojeva (kao što su aceton i humična kiselina) na učinkovitost fotolitičke razgradnje. Iako je razgradnja terbutilazina bolja u prisutnosti tih spojeva, točni mehanizam razgradnje nije u potpunosti istražen.



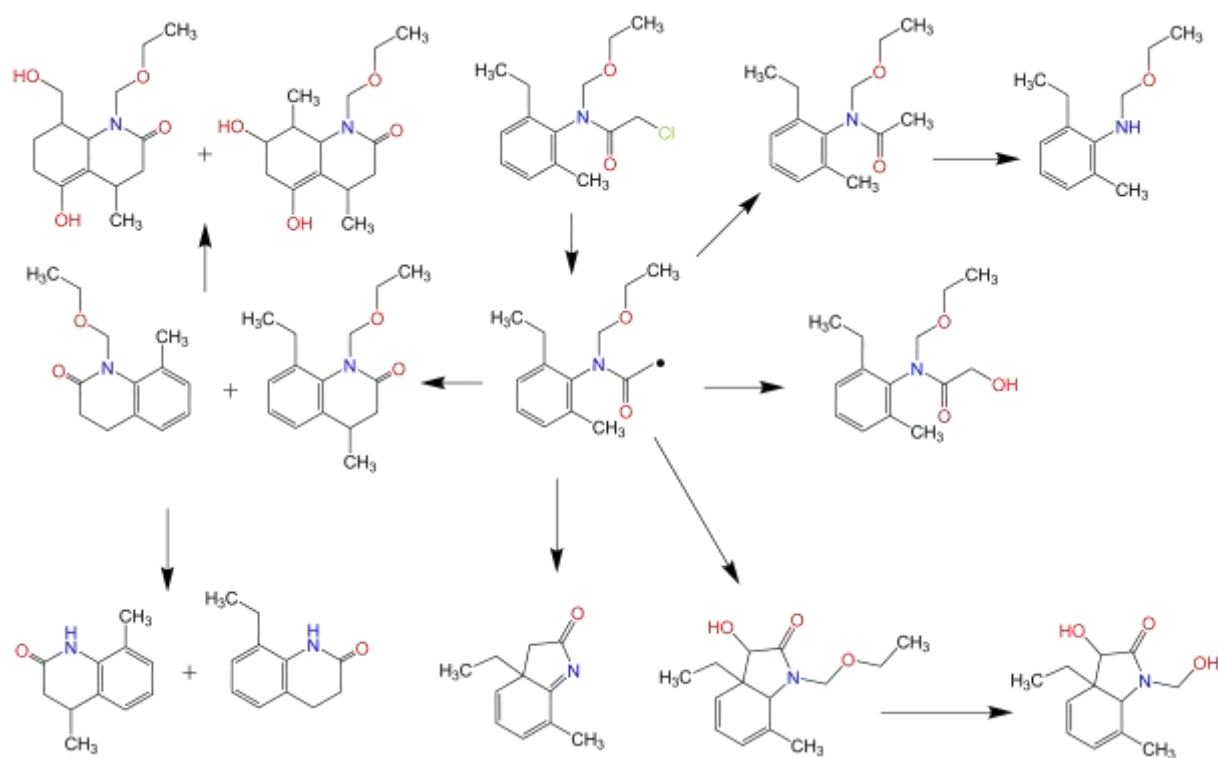
**Slika 2.14.** Predloženi mehanizmi fotorazgradnje terbutilazina ( —————> fotokatalitički i fotolitički - - - -> mehanizam nastajanja cijanurne kiseline)<sup>[182, 190-191]</sup>

### 2.5.3. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije acetoklora

Kloroacetanilidni herbicidi koriste se u sličnim ili čak i većim koncentracija kao i triazinski herbicidi, a često se koriste u kombinaciji u različitim formulacijama proizvoda. U prirodi acetamidni herbicidi prolaze kroz veliki broj kemijskih pretvorbi koje mogu rezultirati toksičnim, pa i postojanijim spojevima. Mehanizmi uglavnom uključuju modifikacije kloroacetanilidne funkcionalne skupine ili N-(alkoksi)alkilnog lanca. Istraživanja pokazuju da je u prirodnim uvjetima potpuna mineralizacija teško ostvariva.<sup>[192-195]</sup> U prirodi acetoklor mikrobiološkom razgradnjom može generirati dvije skupine spojeva: ionske razgradne spojeve (acetoklor etansulfonska kiselina, acetoklor oksanilnu kiselinu i acetoklor sulfinoctenu kiselinu), kao i neutralne razgradne spojeve (kao što su hidroksi acetoklor, des-

klor acetoklor, 2-kloro-2'-etil-6'-metilacetanilid, 2- hidroksi -2'-etil-6'- metilacetanilid, 2'-etil-6'- metilacetanilid, 2-etil-6- metilacetanilid). Smatra se da su neutralni razgradni spojevi toksičniji od ionskih oblika. Međutim, problem leži i u slaboj učinkovitosti njihovog uklanjanja u postojećim uređajima za pročišćavanje.<sup>[196]</sup>

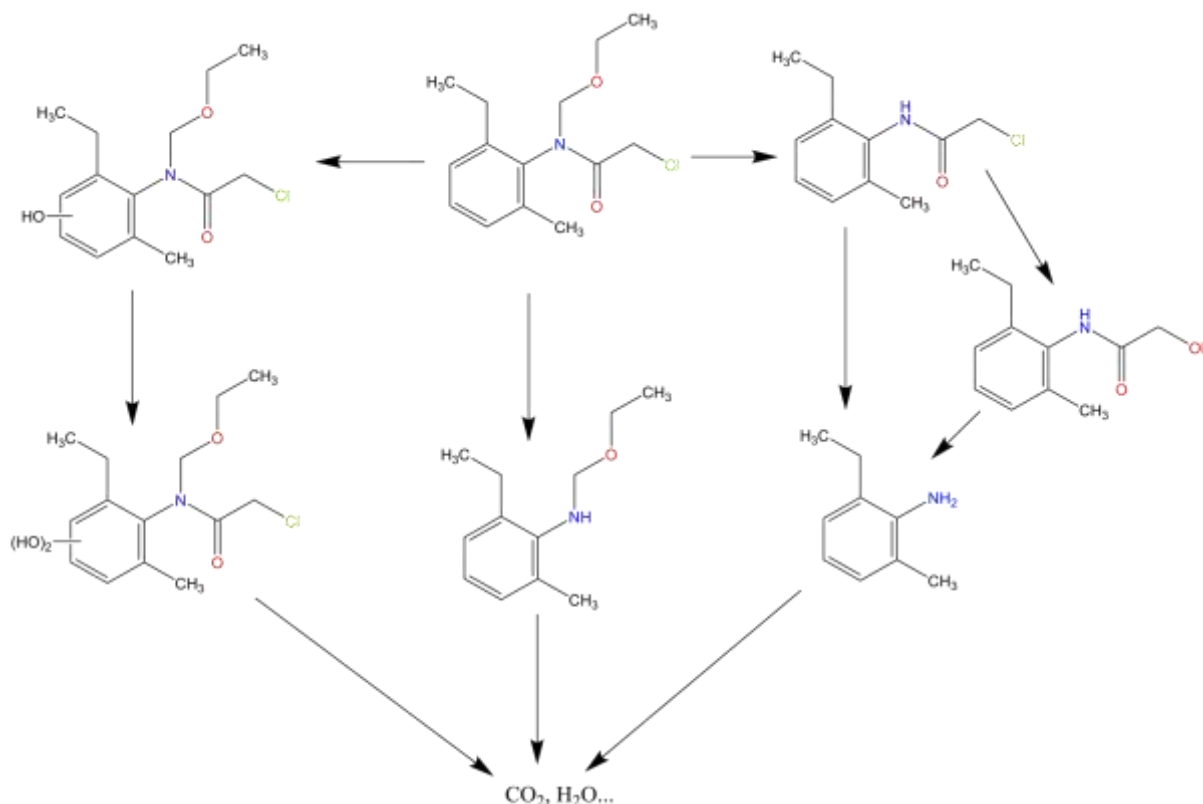
Fotolitička razgradnja kloracetanilidnih herbicida također je istražena radi utvrđivanja smanjenja toksičnosti. Fotolitička razgradnja počinje cijepanjem klora i stvaranjem radikala acetoklora koji dalje prolazi kroz hidroksilaciju i ciklizaciju alkilnih bočnih lanaca, stvarajući spojeve u kojima više nema kloracetanilidne funkcionalne skupine (slika 2.15). Istraživanja su pokazala da unatoč razgradnji više od 90% acetoklora, nije došlo do smanjenja toksičnosti otopine, što podrazumjeva da su razgradni fotolitički produkti jednako toksični kao i sam acetoklor.<sup>[181, 197]</sup>



**Slika 2.15.** Predloženi mehanizmi fotolitičke razgradnje acetoklora<sup>[181]</sup>

Razgradnja acetoklora uz pomoć hidroksilnih radikala, tj. naprednim oksidacijskim procesima moguća je do potpune mineralizacije. Mehanizam razgradnje je bitno drugačiji. Za razliku od fotolize, početni razgradni spojevi i dalje sadržavaju klor, a do reakcije dolazi na bočnim lancima pri čemu su ponovno moguće ciklizacije. U području poluvodičke fotokatalize, vrlo malo radova problematizira razgradnju samog acetoklora. Međutim, na

temelju radova koji se bave kloracetamidnim herbicidima može se zaključiti da je vrlo sličan znatno istraženijem alakloru. U jednom takvom usporednom radu <sup>[198]</sup> utvrđeno je da brzina fotokatalitičke razgradnje raste u nizu alaklor < acetoklor < metolaklor < butaklor < propaklor. Tri su moguća degradacijska puta u slučaju oksidacije s hidroksilnim radikalima (slika 2.16.), prvi ide preko reakcije hidroksilnih radikala s benzenskim prstenom, pri čemu nakon otvaranja prstena reakcije vrlo brzo dolazi do potpune mineralizacije s međuproduktima koji dosada nisu identificirani u literaturi. U drugom, hidroksilni radikal reagira sa eterskim lancem na dušikovom atomu, a u trećem hidroksilni radikal reagira s kloriranim acetoaniliniskom skupinom. Svaki od ovih mehanizama razgradnje ubrzo vodi do potpune mineralizacije herbicida.



**Slika 2.16.** Predloženi mehanizmi fotokatalitičke razgradnje acetoklora <sup>[198]</sup>

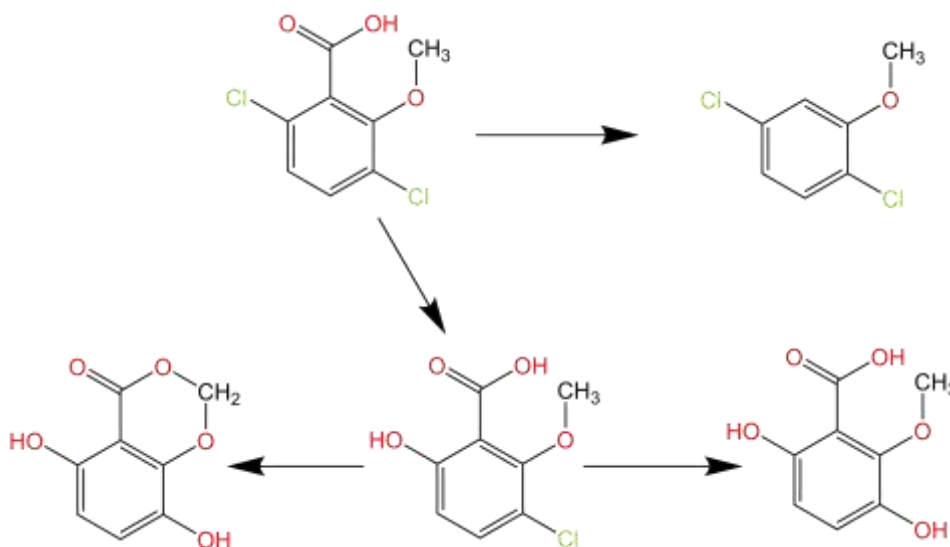
Na brzinu razgradnje najviše utječe koncentracija hidroksilnih radikala. Razliku u brzini razgradnje čini utjecaj reakcije s fotogeneriranim šupljinama. Tako hidroksilni radikali reagiraju prvenstveno s ugljikovim atomima koji su vezani na amino skupinu, kao i na njegove para pozicije u benzenskom prstenu, dok će šupljine reagirati s kloriranim acetoanilidnim lancem jer će se taj dio molekule najvjerojatnije adsorbirati na površinu

fotokatalizatora. Utjecaj reakcije sa šupljinama ovisi o afinitetu adsorpcije herbicida na površinu  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora koji je upravo u istom redoslijedu, tako da se acetoklor koji je predmet ovog rada adsorbira bolje od svih drugih kloracetanilidnih herbicida izuzev alaklora.<sup>[198]</sup>

#### 2.5.4. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije dikambe

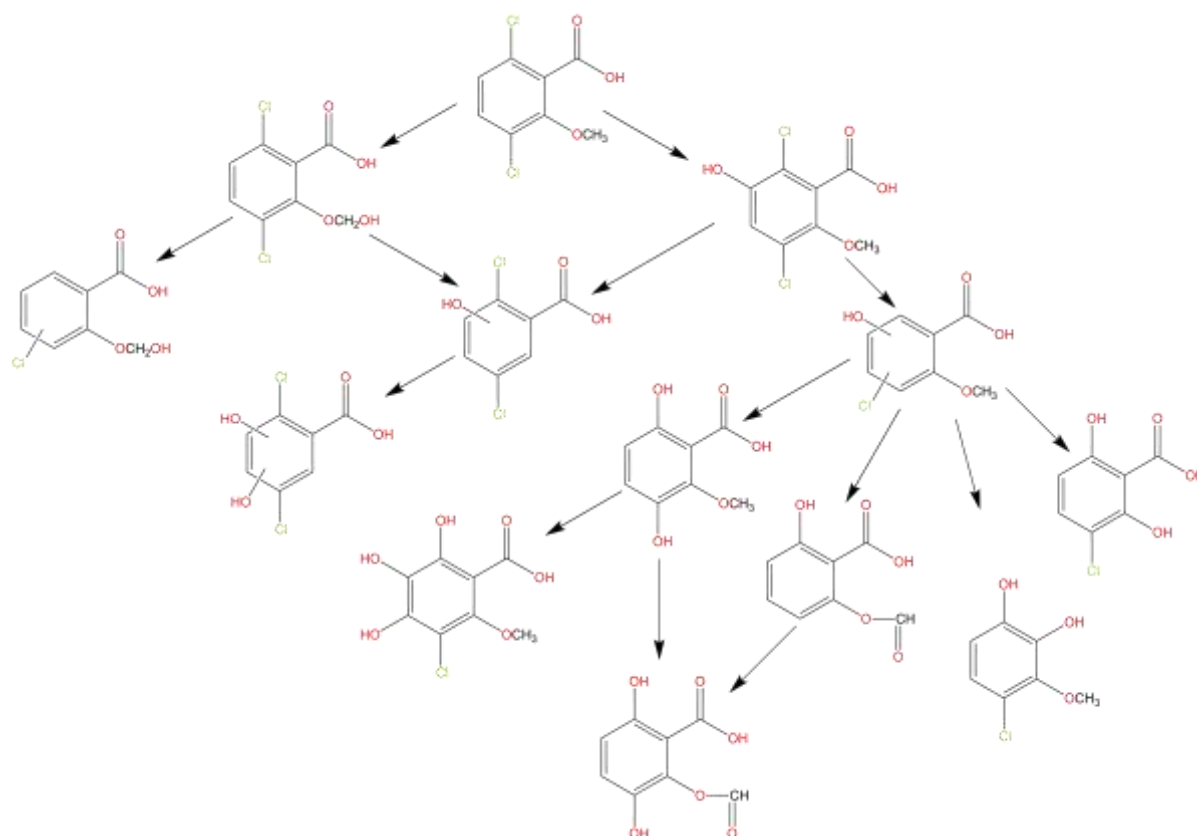
Dikamba je spoj topljiv u vodi, koji pokazuje veliku postojanost u tlu, kao i veliku mobilnost, čime opravdava veliku zabrinutost američke EPA-e u pogledu onečišćenja površinskih i podzemnih voda s ovim spojem. Otporan je na kemijsku hidrolizu, pa se u prirodi uglavnom biorazgrađuje, pri čemu kao glavni produkti nastaju 3,6-dikloro salicilna kiselina i 2,5-dikloro fenol.<sup>[199-200]</sup> Fotolitička razgradnja u prirodi vrlo je spora te se uglavnom odvija preko fotolitičke hidrolize atoma kloro do ciklizacije bočnih lanaca (slika 2.17.).<sup>[201]</sup>

U laboratorijskim uvjetima fotolitičkom razgradnjom još uvijek se postižu relativno male razine mineralizacije. Fabbri i sur.<sup>[202]</sup> postigli su najviše 60% od početne koncentracije dikambe tijekom provedbe reakcije u vremenu od 250-minutne. Važno je naglasiti mnogo brže oslobađanje kloro od ukupne mineralizacije, što podrazumijeva da nastaje veliki broj postojanih međuprodukata nakon uklanjanja kloro (slika 2.18.). Brzina nastajanja klorida u otopini zapravo prati brzinu razgradnje dikambe.



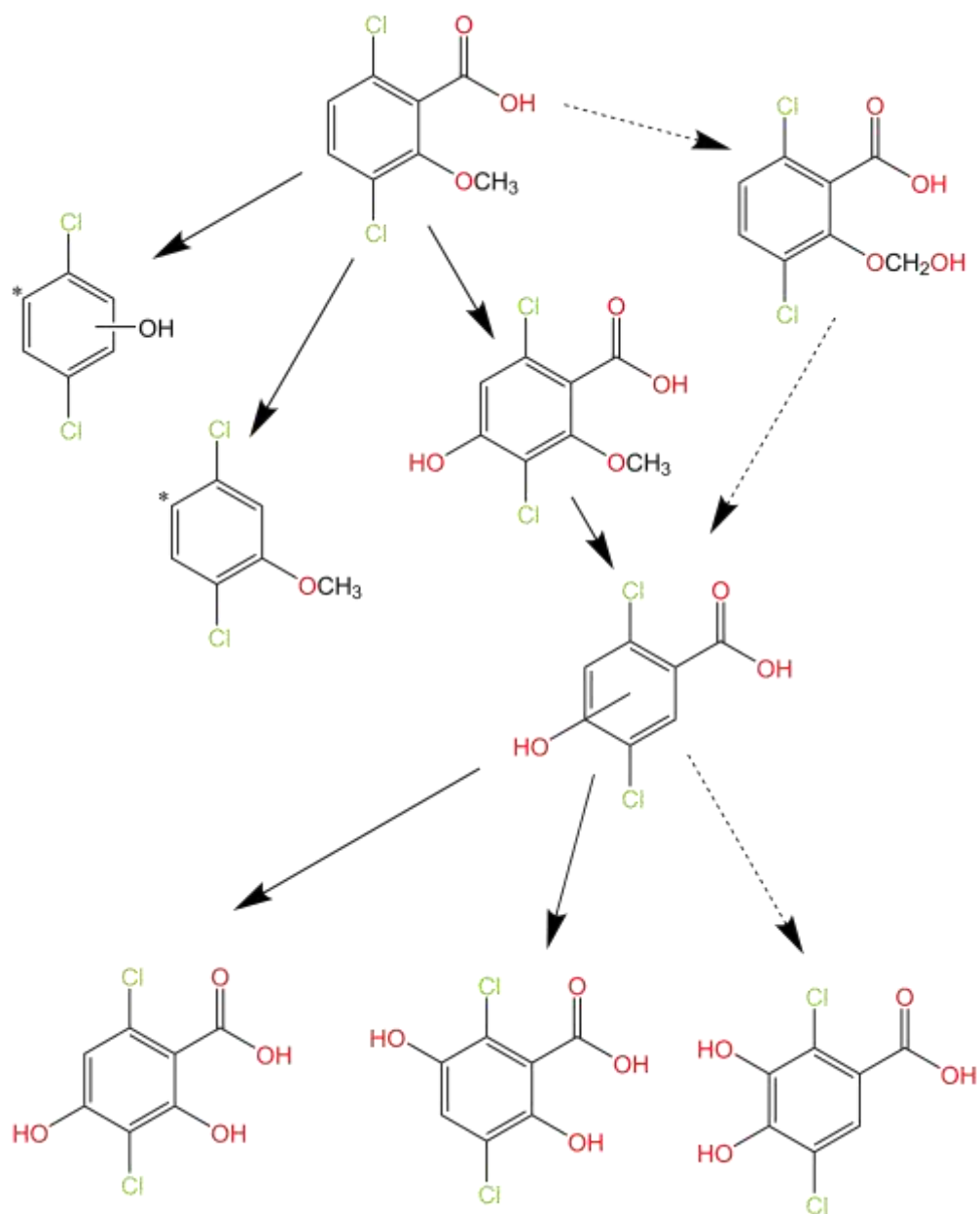
Slika 2.17. Predloženi mehanizmi fotolitičke razgradnje dikambe u prirodi<sup>[201]</sup>

Kod fotokatalitičke razgradnje isti su autori mnogo brže postigli potpunu mineralizaciju. Međutim, nakon 75 minuta brzina mineralizacije odgovara brzini otpuštanja klora, što znači da tijekom razgradnje nastaju spojevi koji sadrže klor tijekom cijele reakcije, ali svi se podjednako lako razgrađuju uz pomoć  $\text{TiO}_2$  (slika 2.19.).



**Slika 2.18.** Predloženi mehanizmi fotolitičke razgradnje dikambe<sup>[202]</sup>

U slučaju fotolize u prisutnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mehanizam reakcije je nešto drugačiji jer nastaju međuprodukti koji se ne pojavljuju u slučaju fotokatalitičke razgradnje. Zanimljivo je napomenuti da u slučaju razgradnje isključivo hidroksilnim radikalima, koji se generiraju razgradnjom vodikovog peroksida, klor se ne oslobađa istom brzinom kao u slučaju fotokatalize. Oslobađa se mnogo brže u odnosu na mineralizaciju dikambe, što je sličnije fotolitičkom procesu. To ujedno ukazuje da u slučaju fotokatalize dolazi i do reakcija sa šupljinama na površini katalizatora koje omogućuju mineralizaciji da prati brzinu uklanjanja klora. Samim time, u slučaju razgradnje vodikovim peroksidom uz UV zračenje očekuju se isti međuprodukti kao i kod fotolitičke reakcije.<sup>[202]</sup>



**Slika 2.19.** Predloženi mehanizmi fotokatalitičke razgradnje dikambe ( ————— ) i razgradnje uz UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( - - - - - )<sup>[202]</sup>

## 2.6. Brzina heterogeno-katalitičke reakcije

Brzina odnosno kinetika fotokatalitičke kemijske reakcije ovisi primarno o sljedećim parametrima:<sup>[203-204]</sup>

- 1) masi i tipu katalizatora,
- 2) valnoj duljini i intenzitetu izvora zračenja,
- 3) početnoj koncentraciji reaktanata,
- 4) vrsti reaktanata i njihovih supstituiranih skupina,
- 5) pH otopine,
- 6) temperaturi,
- 7) iskorištenju energije zračenja, te
- 8) koncentraciji oksidansa odnosno elektron-akceptora,

### 2.6.1. Masa i tip katalizatora

Bez obzira na tip reaktora brzina heterogene fotokatalitičke reakcije obično raste s porastom mase fotokatalizatora do postizanja određene mase. Daljnjim rastom mase katalizatora brzina postaje neovisna o masi katalizatora, a ta granica ovisi o tipu, geometriji reaktora i uvjetima reakcije. U literaturi teoretske granice mase po jedinici površine za imobilizirani TiO<sub>2</sub> fotokatalizator iznose 1,3 mg cm<sup>-2</sup> dok za reaktor sa suspendiranim TiO<sub>2</sub> koncentracija suspenzije iznosi do 2,5 mg cm<sup>-3</sup>. U praksi su te granice obično manje i jedinstvene su za određeni reakcijski sustav. Iako se povećanjem mase fotokatalizatora povećava broj aktivnih centara ujedno se smanjuje i učinkovitost apsorpcije energije zračenja izvora svjetla. TiO<sub>2</sub> je najkorišteniji i najviše istraženi fotokatalizator a njegova fotokatalitička aktivnost, a samim time i brzina reakcije, ovise o kristalnom sastavu, specifičnoj površini, raspodjeli veličine čestica, poroznosti i površinskoj gustoći hidroksilnih skupina. Osim najčešće korištenog P25 TiO<sub>2</sub> koji proizvodi tvrtka Evonik, u literaturi se navode i drugi komercijalno dostupni izvori TiO<sub>2</sub> kao što su TiO<sub>2</sub> Rhodia i TiO<sub>2</sub> Merck<sup>[205]</sup>, Millennium PC500<sup>[206]</sup>, Hombikat UV100<sup>[207]</sup> i TTP (Travancore Titanium Products, India)<sup>[208]</sup>. Dok se, recimo, P25 sastoji od 75% anataznog i 25% rutilnog oblika, Hombikat UV100 sastoji se od 100% anataznog oblika kao i PC500. Razlikuju se i po specifičnoj površini, veličini čestica,

količini nečistoća, defektima u strukturi, kao i u koncentraciji hidroksilnih skupina, što u konačnici utječe na učinkovitost katalizatora i brzinu reakcije.<sup>[203, 209]</sup>

### 2.6.2. Karakteristike izvora zračenja

Promjena brzine reakcije s valnom duljinom izvora zračenja u izravnoj je korelaciji s adsorpcijskim spektrom fotokatalizatora, koji ovisi o širini zabranjene zone poluvodiča. Već je spomenuto da u slučaju TiO<sub>2</sub> ona iznosi 3,02 eV, što odgovara valnoj duljini od približno 390 nm (UV-A područje). Daljnje smanjenje valne duljine, odnosno povećanje energije zračenja, ne utječe na brzinu reakcije uz konstantni intenzitet zračenja. Ukoliko se postigne valna duljina na kojoj sami reaktanti snažno adsorbiraju svjetlo, može doći do dva ishoda. Smanjenja brzine reakcije jer je sam katalizator manje izložen (koncentracija reaktanata ili produkta mora biti znatno veća u usporedbi s količinom katalizatora) ili može doći do prividno veće brzine reakcije zbog fotolitičke ili fotolitički inducirane reakcije (homogena kataliza). Intenzitet zračenja na zadanoj valnoj duljini određuje količinu energije koja se prenosi zračenjem, obično se naziva i tokom zračenja (eng. *radiant flux*), a odgovara postotku iskorištenosti električne energije od strane izvora zračenja. To je ujedno energija koju će s određenom učinkovitošću apsorbirati fotokatalizator, o čemu ovisi brzina formiranja parova elektron/šupljina. Upravo raspodjela intenziteta zračenja unutar reaktora određuje ukupnu učinkovitost sustava i konverziju reaktanata prema produktima. Porast brzine reakcije obično linearno prati povećanje intenziteta izvora zračenja ukoliko nema dodatnih efekata (raspršenosti ili adsorpcije svjetla od strane reaktanata ili produkta itd.), ali samo do približno 25 mW cm<sup>-2</sup>. Daljnjim povećanjem intenziteta zračenja brzina reakcije raste s kvadratnim korijenom intenziteta. U tom području intenziteta zračenja brzina stvaranja parova elektron/šupljina veća je od brzine fotokatalitičke reakcije, što potiče bržu rekombinaciju.<sup>[163, 203-204, 209]</sup>

### 2.6.3. Iskorištenje energije zračenja

Intenzitet ili tok zračenja karakteristika je samog izvora zračenja. Apsorpcija te energije, odnosno fotona koji induciraju fotokatalitičku reakciju, ovisi o samom katalizatoru, i o njegovom adsorpcijskom spektru, ali i o značajkama reaktorskog sustava (o tipu i prirodi katalizatora, eksperimentalnim uvjetima kao što su temperatura i masa katalizatora, o sastavu



otopine, ali i o samom tipu reakcije). Kvatni prinos (engl. *quantum yield*) zapravo omogućuje izravnu usporebu različitih katalizatora za istu reakciju u istom reaktoru, kao i procjenu energetske učinkovitosti određenog sustava. Radi se o bezdimenzijskoj veličini, omjeru brzine fotokatalitičke reakcije i učinkovite apsorpcije toka zračenja, tj. brzine apsorpcije fotona, pa će za zadani sustav ovisiti o pokrivenosti katalizatora reaktantom, kao i koncentraciji elektron-akceptora. Naime, kako do reakcije reaktanata dolazi preko nastajanja parova elektron/šupljina i nastajanjem radikala, sprječavanje rekombinacije dovest će do veće iskorištenosti apsorbiranog mola fotona. <sup>[139, 204, 210-212]</sup>

#### 2.6.4. Početne koncentracije i vrste reaktanata

U većini slučajeva brzina reakcije prati Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam, pri čemu brzina reakcije linearno raste s početnom koncentracijom, tj. s pokrivenošću katalizatora sve do njegovog zasićenja, nakon čega brzina reakcije ostaje nepromijenjena ili pada. Naime, povećanjem početne koncentracije reaktanta (ili reaktanata) sve se veći broj molekula adsorbira na površini fotokatalizatora, istovremeno potrebno je sve više radikala kako bi došlo do reakcije s molekulama reaktanata. Međutim, pri konstantnom intenzitetu i zadanoj valnoj duljini količina radikala koja se generira na površini fotokatalizatora raste, pa brzina reakcija raste dok su radikali i aktivni centri u suvišku odgovarajući kinetici prvog reda, a nakon toga brzina reakcije pada. Na brzinu reakcije ne utječe samo početna koncentracija reaktanta nego i vrsta. Kompleksni spojevi stvaraju međuprodukte koji se zatim mogu kompetitivno adsorbirati na fotokatalizator i dalje reagirati s dostupnim radikalima. Različite kemijske strukture reaktanata i međuprodukta isto tako mogu dovesti do različitih afiniteta prema adsorpciji na sam fotokatalizator i dodatno utjecati na brzinu. Iz istog razloga različito supstituirani reaktanti (primjerice, fenoli i nitrofenoli ili različiti triazinski herbicidi) u odvojenim reakcijama mogu imati različite brzine reakcije neovisno o početnoj koncentraciji. Veza Cl – C, vrlo česta u slučaju pesticida, teško puca u reakciji s hidroksilnim radikalom i znatno utječe na brzinu razgradnje i konačne mineralizacije. <sup>[203, 209]</sup>

### 2.6.5. pH otopine

Svojstva organskih spojeva u otopini u velikoj mjeri ovise o pH vrijednosti. Ako je pH vrijednost otopine manja od pKa vrijednosti organskog spoja koji se ponaša kao slaba kiselina, taj će spoj biti protoniran i negativno nabijen ako je pH vrijednost iznad pKa. U slučaju slabe baze pri pH iznad pKa organski spoj će biti protoniran i pozitivno nabijen a bez naboja ispod pKa. Sama stabilnost spoja ili njegova reaktivnost sa generiranim radikalima često ovisi upravo o ionizaciji samog reaktanta. Isto tako pH otopine utjecat će na samu površinu fotokatalizatora mijenjajući naboj površine. Elektrostatske interakcije između površine fotokatalizatora, otapala, reaktanata i radikala koje ovise o pH otopine određuju kinetiku adsorpcije pa samim time i znatno utječu na brzinu reakcije. Za TiO<sub>2</sub> fotokatalizator (Evonik P25) izoelektrična točka iznosi približno 6,25 te pri nižoj pH vrijednosti dobiva pozitivni naboj a negativni u bazičnom. Suspendirane čestice TiO<sub>2</sub> imaju tendenciju agregacije u kiselim otopinama čime se smanjuje raspoloživa površina za adsorpciju i absorpciju svjetla. U slučaju imobiliziranog sloja na adsorpciju utječu i svojstva tvari koja se koristi za imobilizaciju. Iz navedenih razloga utjecaj pH otopine jedinstven je za svaki sustav.<sup>[160, 203, 209, 213]</sup>

### 2.6.6. Temperatura otopine

S obzirom na to da se aktivacija katalizatora provodi svjetlošću, tj. energijom fotona, nije potrebno dovođenje topline te se uobičajene fotokatalitičke reakcije provode pri sobnoj temperaturi. Kako dovođenje topline u temperaturnom području oko sobne temperature nije potrebno (20°C do 80°C), ne možemo govoriti o klasičnom pojmu energije aktivacije koji se primjenjuje u uobičajenim katalitičkim sustavima. Prividna energija aktivacije koja se može izmjeriti obično je vrlo mala, reda veličine od nekoliko kJ mol<sup>-1</sup>. Pri jako niskim temperaturama smanjuje se aktivnost katalizatora pa se posljedično povećava prividna energija aktivacije jer brzina reakcije ovisi o desorpciji produkata s površine katalizatora. U slučaju vrlo visokih temperatura, viših od 80°C, ograničavajući korak postaje adsorpcija reaktanata na površinu katalizatora kao egzotermnog koraka. Upravo iz tih razloga temperaturno područje 20 – 80°C idealno je za fotokatalitičku reakciju, što također znači da nije potrebno dovoditi energiju radi intenzifikacije procesa.<sup>[204]</sup>

### 2.6.7. Koncentracija oksidansa odnosno elektron-akceptora

Kao što je prethodno spomenuto, na učinkovitu iskorištenost energije izvora zračenja bitno utječe rekombinacija parova elektron/šupljina na što bitno utječe koncentracija elektron-akceptora tj. oksidansa. Oksidans, najčešće kisik, osim što sprječava rekombinaciju oduzimanjem elektrona iz vodljive vrpce, u heterogenoj fotokatalitičkoj reakciji povećava koncentraciju hidroksilnih radikala te sudjeluje u reakciji stvarajući nove radikale ili reagirajući s reaktantima. U plinovitoj fazi utjecaj kisika lako je odrediti mjerenjem tlaka kisika u odnosu na brzinu reakcije. U tekućoj fazi pretpostavlja se da se kisik adsorbira na površini katalizatora iz otopine u kojoj se otapa prema Henryjevom zakonu. Topljivost kisika u vodenom mediju općenito je vrlo mala (oko  $8,3 \text{ mg L}^{-1}$  pri  $25^\circ\text{C}$ ) pa je teško odrediti nadomješta li se kisik u otopini i na površini katalizatora jednakom brzinom kao što se i troši u reakciji. Osim kisika u vodenoj fazi koriste se i drugi oksidansi, primjerice  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ili  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bromatni ion kao i kisik oduzima elektron iz vodljive vrpce, tiosulfatni ion stvara sulfatne radikal anione koji s vodom stvaraju hidroksilne radikale, dok vodikov peroksid stvara par hidroksilnih radikala i hidroksidnog iona u slučaju oduzimanja valentnog elektrona ili se, pak, pod utjecajem svjetla raspada na hidroksilne radikale. Na povećanje brzine reakcije najviše utječu oksidansi koji najučinkovitije sprječavaju rekombinaciju. Iako se to može mijenjati ovisno o uvjetima, u tri navedena primjera bromatni ion uglavnom najviše povećava brzinu reakcije, zatim tiosulfatni ion i tek na kraju peroksid, suprotno očekivanjima da bi izvor radikala najpovoljnije utjecao na reakciju. U slučaju dodatka alternativnih oksidanasa reakcije su uglavnom brže pri nižem pH.<sup>[139, 204, 209]</sup>

### 2.6.8. Način primjene fotokatalizatora – suspendirane čestice/imobilizirani sloj

U literaturi su provedene mnoge usporedbe sustava sa suspendiranim česticama i imobiliziranim slojem katalizatora<sup>[14-15, 17-19, 214-216]</sup>, čime se nepobitno dokazuje veća učinkovitost suspendiranih čestica u odnosu na imobilizirani fotokatalizator. Razlozi tome su veća specifična površina, bolji prijenos tvari, veća izloženost čestica izvoru zračenja, itd. Međutim nužni korak separacije suspendiranih čestica iz otopine na kraju reakcije, kao i zagađivanje okoliša nanočesticama čini takav sustav nepraktičnim za industrijsku primjenu. S druge strane imobilizirani sloj koji je lakše koristiti osim manje učinkovitosti postavlja

problem potrebe regeneracije takvog sloja zbog trovanja katalizatora. Modifikacijom imobiliziranog sloja, imobilizacijom na materijalima koji će povećati specifičnu površinu ili poboljšati adsorpcijska svojstva (staklo, zeoliti i sl.), prilagođenim dizajnom reaktora znatno se može utjecati na učinkovitost i brzinu reakcije čime se može smanjiti razlika sa suspendiranim česticama.<sup>[209]</sup>

## 2.7. Kinetički modeli heterogene fotokatalitičke razgradnje

Kinetički model kemijske reakcije predstavlja matematičku funkciju koja izražava ovisnost između brzine kemijske reakcije te reakcijskih veličina i parametara. U homogenim sustavima uglavnom govorimo o vezi između temperature i koncentracije spojeva uključenih u reakciju, dok su kod heterogenih sustava važni i fizički procesi prijenosa tvari do granične površine na kojoj se odvija kemijska reakcija, pa takvi sustavi posljedično zahtijevaju složenije modele.<sup>[178]</sup> U slučaju kompleksnih organskih spojeva, osim adsorpcije i razgradnje primarnog spoja na površini katalizatora, dolazi i do paralelnih reakcija međuprodukata, pa se nastajanje i razgradnja međuprodukata može opisati setom matematičkih jednadžbi. Nadalje, ukoliko je adsorpcija brža od reakcije na površini katalizatora, tu nastaje adsorpcijska ravnoteža, a reakcija na površini proporcionalna je količini adsorbiranih reaktanata. Kako se u heterogenoj katalizi reakcija odvija u adsorbiranom monosloju, u literaturi se najčešće koristi Langmuir-Hinshelwoodov model (L-H model) koji uzima u obzir brzinu adsorpcije reaktanata na površini, kao i brzinu kemijske reakcije koja se na toj površini odvija. Nakon početne razgradnje primarnog spoja dolazi do kompetitivne adsorpcije međuprodukata koji imaju različite konstante adsorpcije na površini katalizatora. Ukoliko u sustavu dolazi i do fotolitičke reakcije u otopini moramo pribrojiti i brzinu reakcije u homogenom sustavu. Fotolitička reakcija ne ovisi o koncentraciji drugih reaktanata jer se može pretpostaviti da je suvišak fotona koji uzrokuju reakciju dovoljan. Opći oblik ukupne jednadžbe glasi:

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = k_i^f C_i + k_i^k \frac{K_i^A C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j^A C_j} \quad (2.58)$$

gdje je  $r_i$  brzina kemijske reakcije spoja  $i$ ,  $k_i^f$  konstanta brzine fotolitičke reakcije za spoj  $i$ ,  $k_i^k$  konstanta brzine katalitičke reakcije za spoj  $i$ ,  $K_i^A$  adsorpcijska konstanta spoja  $i$ , a  $n$  broj

spojeva uključenih u reakciju, pri čemu indeks  $j$  označava pojedinačno sve spojeve koji se adsorbiraju na katalizator. Kao što je prethodno spomenuto (poglavlje 2.6.6.), za brzinu  $k_i^k$  ne možemo govoriti o klasičnom poimanju energije aktivacije jer je to brzina reakcije na koju ne utječe temperatura u temperaturnom području primjene fotokatalitičkih reakcija (20 - 80°C) te se obično primjećuje samo prividna energija aktivacije reda veličine nekoliko kJ mol<sup>-1</sup>. Međutim, ostale brzine,  $k_f^k$  i  $K_i^A$  temperaturno su ovisne veličine, opisane Arrheniusovom jednadžbom:

$$K^A = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.59)$$

pri čemu je  $E_a$  energija aktivacije, zbog čega je fotokatalitička reakcija ovisna o temperaturi bez obzira na samu prirodu reakcije na površini katalizatora.

Razlika u iznosima konstanti adsorpcije za reaktant, međuprodukte i konačne produkte u jednadžbi (2.58) može rezultirati različitim funkcijskim oblicima. U slučaju da je konstanta adsorpcije jednog od spojeva vrlo mala njen član u nazivniku može se zanemariti pa se neće uopće pojaviti u jednadžbi, tj. neće utjecati na brzinu reakcije. Također ukoliko se produkt ili neki od međuprodukata znatno jače adsorbira od ostalih sudionika u reakciji, njegova adsorpcija predstavlja spori stupanj reakcije koji određuje ukupnu brzinu (eng. *rate determining step*).

Ukoliko jednadžbu (2.58) pojednostavnimo na izraz koji uključuje samo početni reaktant:

$$r_R = -\frac{dC_R}{dt} = k_R^f C_R + k_R^k \frac{K_R^A C_R}{1 + K_R^A C_R} \quad (2.60)$$

gdje indeks  $R$  označava reaktant, fotokatalitički član jednadžbe može se izraziti u dva granična slučaja. U prvom je konstanta adsorpcije reaktanta vrlo mala pa član je  $K_R^A C_R \ll 1$  i fotokatalitički član jednadžbe poprima jednostavni oblik za reakciju prvog reda:

$$r_R^k = k_R^k C_R \quad (2.61)$$

Uz vrlo male koncentracije reaktanta kada je  $K_R^A C_R \ll 1 + K_R^A C_R$  brzina fotokatalitičke reakcije također postaje prvog reda s obzirom na reaktant a pri povišenim koncentracijama

kada je  $K_R^A C_R \gg 1 + K_R^A C_R$  reakcija postaje nultog reda jer se sva katalitički aktivna mjesta zasićuju reaktantom pa je brzina reakcije jednaka umnošku broja katalitički aktivnih mjesta i konstante brzine reakcije. Ukoliko je valna duljina izvora zračenja dovoljno visoka da ne dođe do fotolitičke reakcije, prvi član jednadžbe (2.58)  $k_i^f C_i$  također se može zanemariti.

Kompleksnost modela u konačnici će ovisiti o razumijevanju mehanizma fotokatalitičke reakcije, odnosno o predodžbi reakcijskog puta kojim reaktanti i međuproducti dolaze do konačnih produkata.<sup>[139, 217-220]</sup>

## 2.8. Fotokatalitički reaktori

Napredni oksidacijski procesi koji koriste hidroksilne radikale za oksidaciju onečišćujućih tvari u vodi pobuđuju sve veći interes. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste poluvodičke katalizatore sve su više prisutni u literaturi, a pojavljuju se i industrijske primjene. U literaturi se uglavnom pronalaze radovi u kojima se istražuju mehanizme kemijskih reakcija na površini fotokatalizatora i oni u kojima se radi na razvoju novih reaktorskih sustava. Najviše se koristi  $\text{TiO}_2$  kao poluvodički katalizator i to u dva oblika, kao suspendirane čestice te kao imobilizirani sloj, a oba oblika predstavljaju slične izazove prilikom dizajna reaktora. Višefazne reaktore općenito je teže prenijeti iz laboratorijskog mjerila u pilot ili industrijske reaktore. Osim uobičajenih faktora prilikom dizajna reaktora, kao što su miješanje i prijenos tvari, položaj katalizatora, temperatura itd., u ovom slučaju treba obratiti pažnju i na izvor zračenja jer kapacitet razgradnje reaktora ovisi o količini katalizatora koji se može aktivirati.<sup>[221]</sup> U slučaju reaktora sa suspendiranim česticama potrebno je predvidjeti i korak u kojem se čestice odvajaju od obrađene vode, posebno s obzirom na novija istraživanja koja dokazuju štetnost kontaminacije okoliša nanočesticama poluvodiča. Uz to, ako je suspenzija u kontaktu s izvorom zračenja, često dolazi do aglomeracije i taloženja na njegovoj površini.<sup>[222-225]</sup> U slučaju reaktora sa imobiliziranim slojem izazov predstavlja upravo imobilizacija sloja kako bi se optimirao ograničeni prijenos tvari u odnosu na suspendirane čestice, kao i što veća iluminacija imobiliziranog sloja.<sup>[226]</sup> U literaturi se spominje doista veliki broj različitih izvedbi reaktora, poput onih sa suspendiranim nanočesticama, s kojima je i počela primjena u vodenim otopinama:

- kotlasti reaktori sa suspendiranim česticama,<sup>[227]</sup>
- fotokatalitičko-ultrafiltracijski reaktori,<sup>[228-233]</sup>

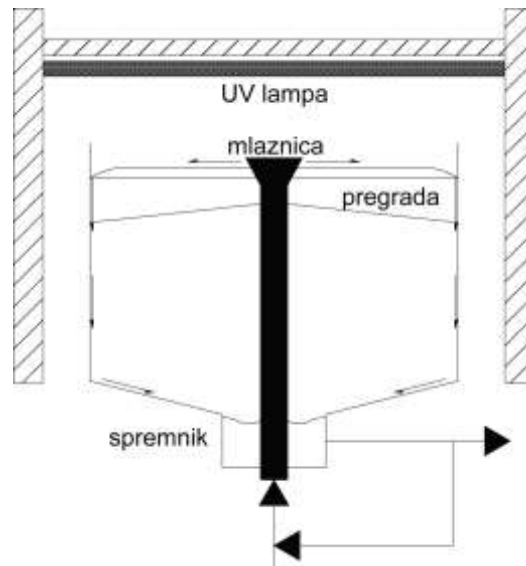
- reaktori s rotirajućim bubnjem,<sup>[234-236]</sup>
- reaktori s Taylorovim vrtlogom,<sup>[237-239]</sup>
- reaktori s fluidiziranim slojem,<sup>[240-242]</sup>
- reaktori s recirkulacijom suspenzije,<sup>[243-244]</sup>
- reaktori s padajućim filmom suspenzije itd.<sup>[245-247]</sup>

u zadnje vrijeme sve je veći broj radova u kojima se probleme korištenja suspendiranih čestica nastoji riješiti imobilizacijom koristeći sljedeća rješenja:

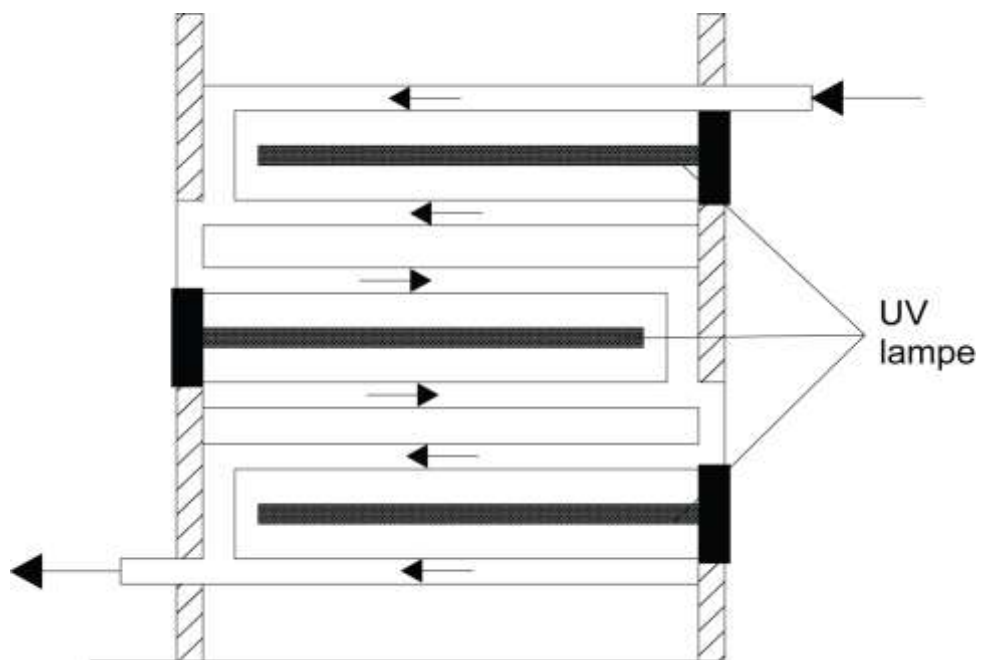
- anularni reaktori,<sup>[248-255]</sup>
- reaktori s rotirajućim diskom,<sup>[253, 256-257]</sup>
- reaktori s katalizatorom na optičkim vlaknima,<sup>[258-260]</sup>
- reaktori s višestrukim sekundarnim površinama,<sup>[221, 261-262]</sup>
- membranski reaktori,<sup>[159, 226, 263-264]</sup>
- reaktori s nasutim punilom,<sup>[225, 265-266]</sup>
- protočni reaktor u vodotoku,<sup>[267]</sup>
- pločasti reaktori<sup>[268]</sup>

### 2.8.1. Reaktori sa suspendiranim česticama fotokatalizatora

Kao što je prije spomenuto, glavna prednost ovog tipa katalizatora velika je specifična površina dostupna kako za adsorpciju onečišćivala, tako i za apsorpciju svjetla od izvora zračenja. Problem izdvajanja nanočestica nakon reakcije može se riješiti sustavima filtracije ili odgovarajućom modifikacijom čestica. Stvaranjem većih čestica, bilo aglomeracijom ili nanošenjem na inertne veće čestice, moguće je koristiti sedimentaciju ili druge jednostavne procese odvajanja čestica. Međutim, time se znatno umanjuje učinkovitost procesa jer veće čestice smanjuju propusnost u odnosu na izvor zračenja. Korisni put svjetla je smanjen, čime se smanjuje i kapacitet reaktora, dok veće čestice predstavljaju i manju specifičnu površinu katalizatora, čime se dodatno umanjuje učinkovitost reakcije.<sup>[234, 269]</sup> Bez obzira na probleme, reaktori sa suspendiranim česticama fotokatalizatora postižu odlične rezultate u mineralizaciji perzistentnih organskih spojeva te se i na takvim sustavima nastoji iz laboratorijskog mjerila prijeći u pilot postrojenja s ciljem industrijske primjene.<sup>[120, 234, 238, 241, 243, 245-246, 270-271]</sup>

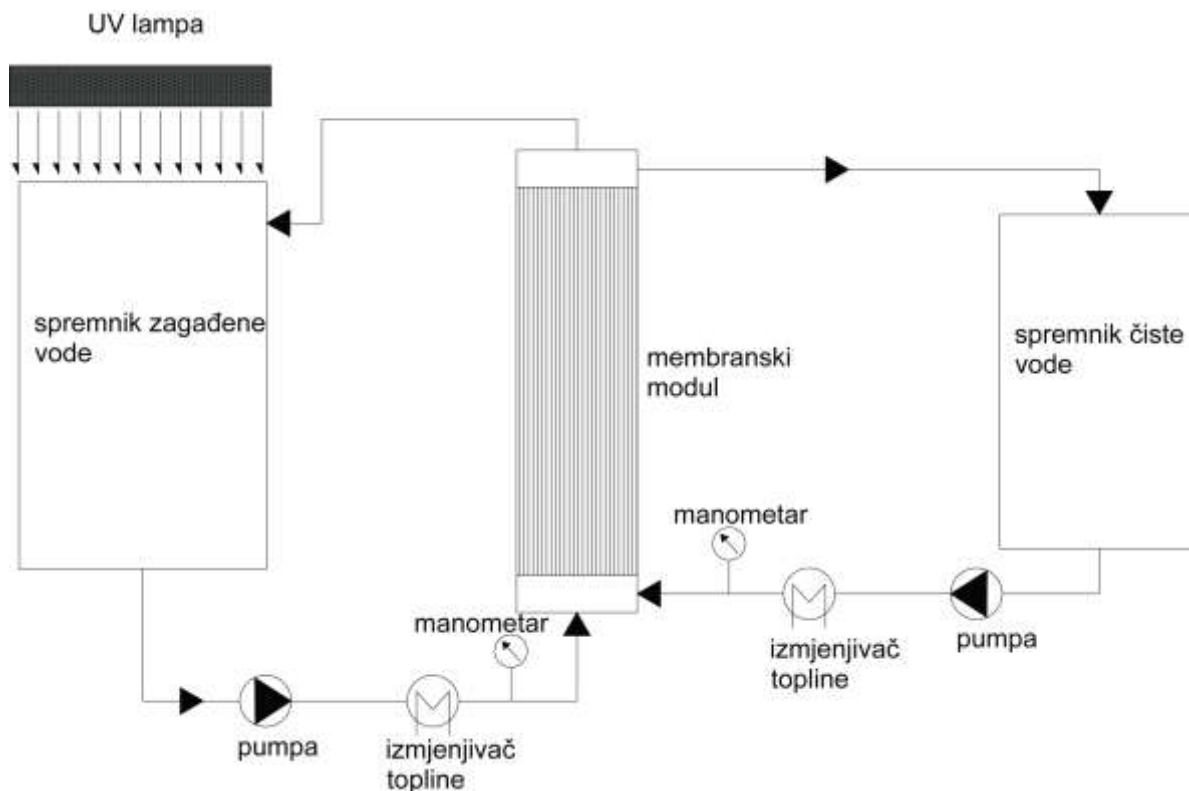


**Slika 2.20.** Shema fotokatalitičkog reaktora s kontinuiranim protokom i vanjskom recirkualcijom, primjer kotlastog suspenzijskog reaktora<sup>[270]</sup>



**Slika 2.21.** Shema anularnog cijevnog fotokatalitičkog reaktora sa suspendiranim česticama, primjer protočnog suspenzijskog reaktora<sup>[234-235]</sup>



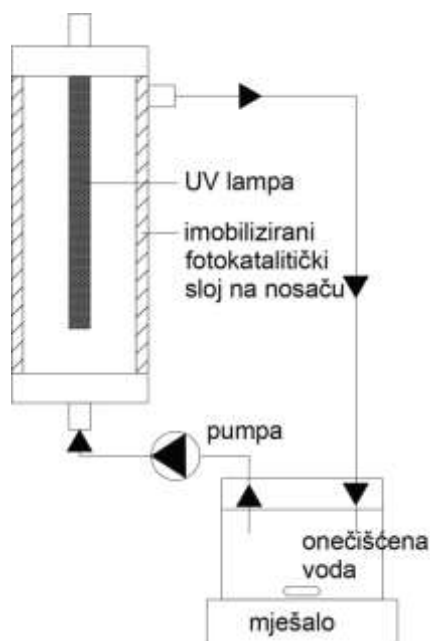


**Slika 2.22.** Shema fotokatalitičkog membranskog reaktora, primjer fotokatalitičko-ultrafiltracijskog reaktora<sup>[233]</sup>

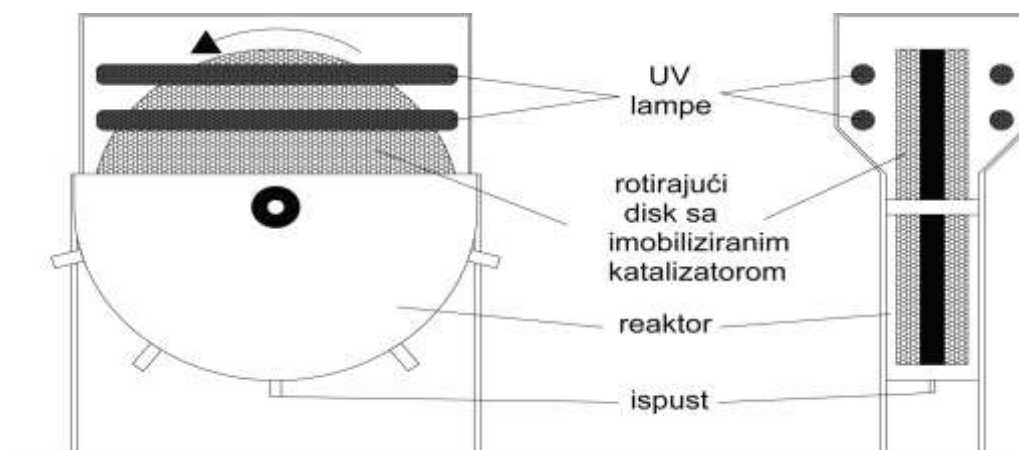
### 2.8.2. Reaktori sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora

Uzimajući u obzir manju učinkovitost reaktora sa imobiliziranim slojem, autori radova uglavnom su motivirani izbjegavanjem spomenutog koraka izdvajanja nanočestica iz otopine, kao i lakšim uvećanjem na pilot ili industrijsku razinu.<sup>[218, 221, 272-274]</sup> Zbog smanjene specifične površine kritičan parametar upravo je distribucija energije zračenja unutar reaktora kako bi se maksimalno obasjao i aktivirao katalizator, što znači da izvor zračenja mora biti dovoljno blizu te se mora osigurati što bolja raspodjela intenziteta zračenja po cijeloj imobiliziranoj površini. Izbor izvora zračenja također nije jednoznačan, zračenje lampe služi prevladavanju zabranjene zone poluvodiča pri stvaranju parova elektron/šupljina, ali korištenje što manje valne duljine, nije uvijek optimalno. Iskorištenost emitirane energije manja je ukoliko je puno veća od zabranjene zone, osim toga u slučaju manjih valnih duljina potrebno je koristiti kvarcno staklo koje je znatno skuplje i osjetljivije od borosilikatnog stakla koje se može koristiti za UV-A područje. Imobilizacija katalizatora često se provodi na prozirnim materijalima koji omogućuju maksimalnu iskorištenost energije zračenja na

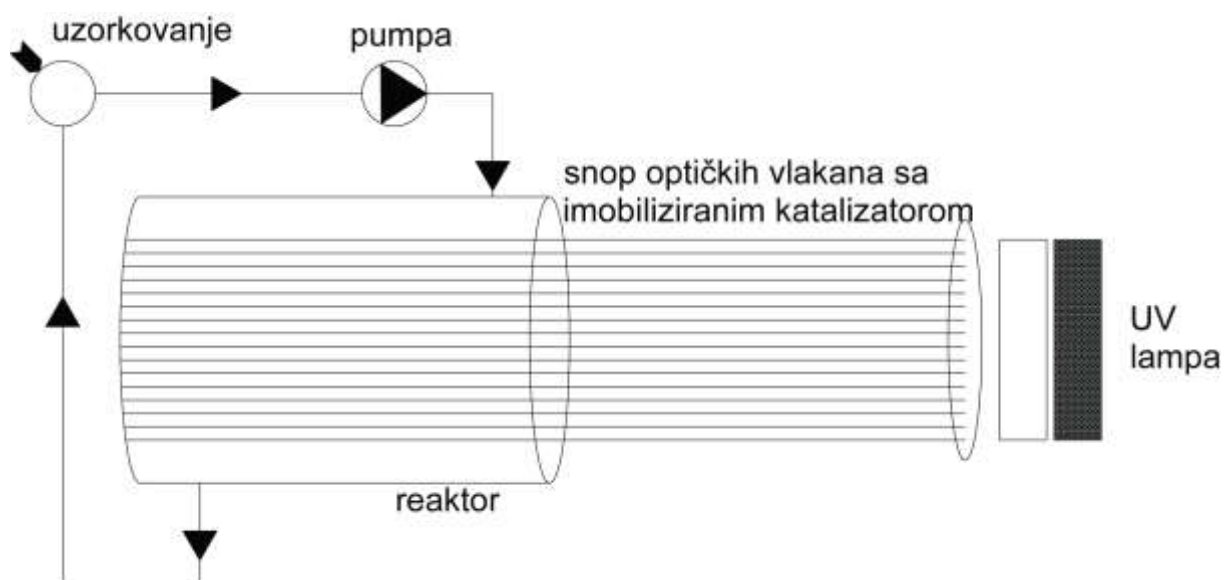
sekundarnim površinama ili na punilu. Osim što je kvarcno staklo skupo, teško je od njega izraditi kompleksne oblike, a s vremenom slabi njegova propusnost prema niskim valnim duljinama UV svjetla.<sup>[253, 262, 275-277]</sup> Ovisno o tome radi li se o kotlastom ili protočno-kotlastom reaktoru, volumen reaktora ili vrijeme zadržavanja također je bitno smanjeno zbog manje aktivne površine, čime je brzina razgradnje znatno sporija/usporena. Bez obzira na poroznost TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora, debljina sloja je vrlo ograničena, iskoristivo je samo približnih 1 μm, dok povećanje debljine sloja može i negativno utjecati na kinetiku reakcije, recimo, ako se koriste punila ili ako prozirnost sloja utječe na iskorištenost energije zračenja.<sup>[221, 225]</sup> Međutim, dopiranjem ili drugim modifikacijama aktivne površine katalizatora može se povećati brzina razgradnje pa bi se time smanjila potreba za većom količinom katalizatora. Modifikacije katalizatora mnogo su lakše i prihvatljivije u slučaju imobiliziranih slojeva jer se može izvoditi *in-situ* sinteza. Kako nema znatnih gubitaka katalizatora, prihvatljivije je dopiranje skupim elementima, a modifikacije se mogu izvoditi uz pomoć sredstava za imobilizaciju ili uz pomoć samog materijala na kojem se vrši imobilizacija.<sup>[151, 249, 251, 278-279]</sup>



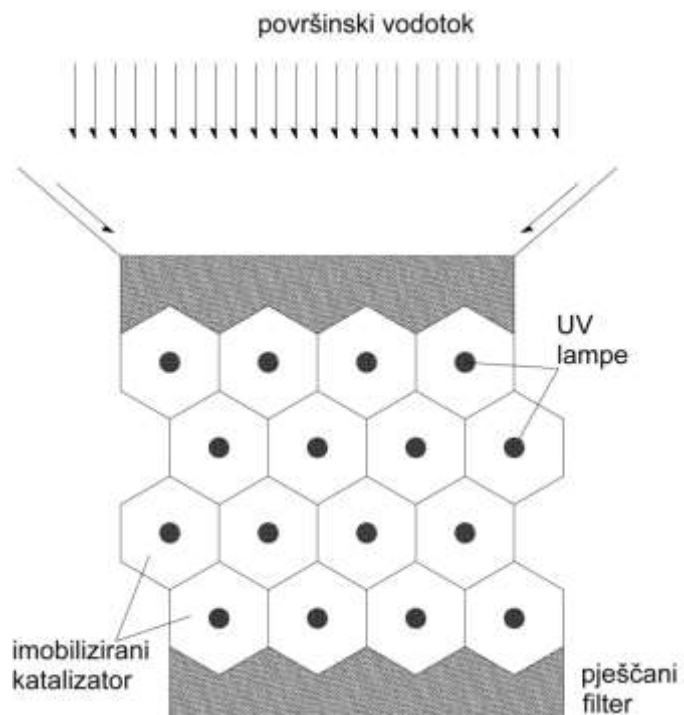
**Slika 2.23.** Shema anularnog fotokatalitičkog reaktora sa imobiliziranim slojem katalizatora<sup>[248]</sup>



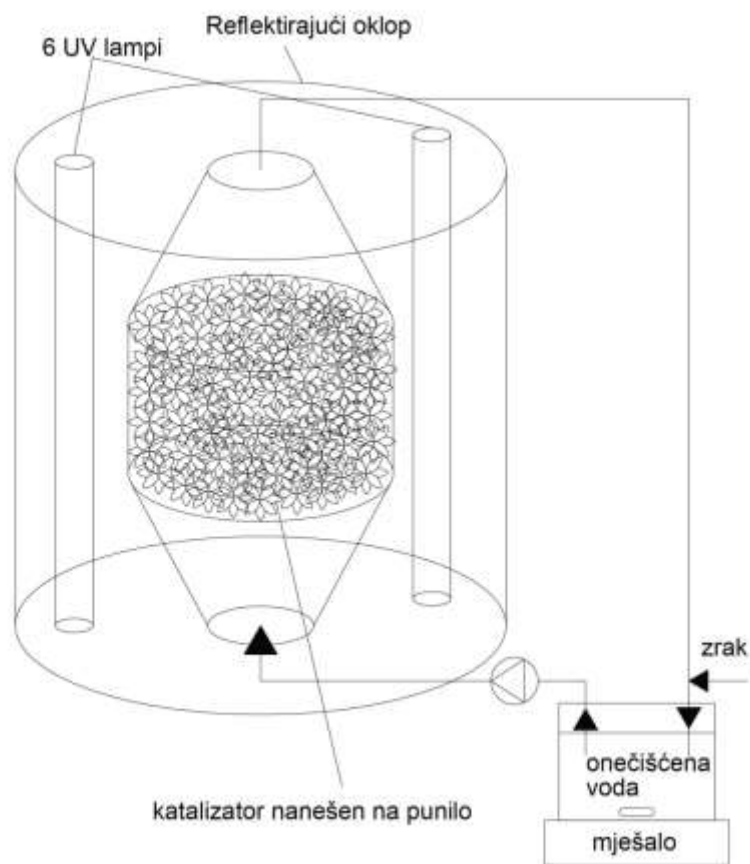
Slika 2.24. Shema fotokatalitičkog reaktora s rotirajućim diskom s katalitičkim slojem<sup>[256]</sup>



Slika 2.25. Shema fotokatalitičkog reaktora s katalizatorom imobiliziranim na optičkim vlaknima<sup>[258]</sup>



Slika 2.26. Shema fotokatalitičkog reaktora za pročišćavanje vode izravno u vodotoku<sup>[267]</sup>



Slika 2.27. Shema fotokatalitičkog reaktora s nasutim punilom<sup>[265]</sup>

### 2.8.3. Ultraljubičasto (UV) zračenje

Ultraljubičasto područje zračenja nalazi se u području valnih duljina manjih od onih vidljivog dijela spektra i većih od valnih duljina X zračenja. U području ultraljubičastog zračenja razlikujemo UV-A ili dugovalno područje od 400 do 315 nm, UV-B ili srednjevalno područje od 315 do 280 nm, UV-C ili kratkovalno od 280 do 200 nm (tkz. germicidno) i V-UV ili vakuumsko UV zračenje od 200 do 100 nm. Ovisno o valnoj duljini, uz istu količinu uložene energije, mijenja se i intenzitet zračenja. Naime, zračenje manjih valnih duljina daje više energije od onog većih valnih duljina (tablica 2.7)

**Tablica 2.7.** Karakteristike različitih područja elektromagnetskog zračenja

Područje zračenja	Raspon valnih duljina, nm	Raspon energije zračenja,	
		$10^{-19}$ J	eV
crveno	780 - 622	2,55 – 3,19	1,59 – 1,99
narančasto	622 – 597	3,19 – 3,33	1,99 – 2,08
žuto	597 – 577	3,33 – 3,44	2,08 – 2,15
zeleno	577 – 492	3,44 – 4,04	2,15 - 2,52
plavo	492 – 455	4,04 – 4,37	2,52 – 2,72
ljubičasto	455 – 400	4,37 – 4,97	2,72 – 3,10
UV-A	400 – 315	4,97 – 6,31	3,10 – 3,94
UV-B	315 – 280	6,31 – 7,09	3,94 – 4,43
UV-C	280 – 200	7,09 – 9,93	4,43 – 6,20
VUV	200 - 100	9,93 – 19,9	6,20 – 12,40

Širina zabranjene zone u slučaju poluvodiča iznosi od 2,8 eV ( $\text{WO}_3$  npr.) do 3,2 eV (npr.  $\text{ZnO}$  i  $\text{TiO}_2$ ) pa je u fotokatalitičkim reakcijama najprikladnije UV područje zračenja

Osim u slučaju fotokatalize, UV zračenje u praksi ima različite primjene koje su ovisne o korištenom području zračenja kao što su:

- 230-400 nm – optički osjetnici, razni mjerni instrumenti
- 230-365 nm – UV-ID, praćenje oznaka, barkodovi
- 240-280 nm – dezinfekcija, sterilizacija površina
- 250-300 nm – forenzička analiza
- 270-300 nm – analiza proteina, sekvenciranje DNA

- 280-400 nm – medicinski prikaz stanica
- 300-320 nm – terapijska primjena
- 300-365 nm – otvrđivanje polimera i printerskih tinti
- 350-370 nm – uništavanje insekata

### 2.8.3.1. Izvori UV zračenja

Najčešći korišteni izvor UV zračenja su živine lampe koje se mogu podijeliti u četiri osnovne skupine: niskotlačne, srednjotlačne, visokotlačne i ostale. Zračenje pritom nastaje ionizacijom atomarne žive, neelastičnim sudarom s elektronom:



U lampi je količina ioniziranih atoma žive proporcionalna gustoći elektrona u struji izboja, a rekombinacijom se ponovno stvara atomarna živa. Često se dodaje i mala količina drugog plina čija je energija ionizacije niža, što omogućuje lakše pokretanje lampe (tzv. Penning smjesa). Zračenje koje se proizvodi u lampi sastoji se od kontinuirane, nejednolike distribucije jednobojnih komponenti različitih valnih duljina i smjera ovisno o tehnologiji lampe. Za rad svih tzv. „fluo“ lampi neophodna je predspojna oprema, starter i prigušnica. Starter se koristi radi zagrijavanja elektroda, osiguravanja dovoljno jakog električnog polja te u cilju ioniziranja plinskog punjenja prilikom početnog izboja. Prigušnica, magnetska ili elektronička, koristi se za ograničavanje struje. Osim živinih lampi, radi dobivanja UV zračenja koriste se i ksenonske lučne lampe, kao i fluorescentne fosforne lampe (368 nm), HID lampe (eng. *High Intensity Discharge* – lampe velikog intenziteta izboja), ugljične lučne lampe, deuterijske lampe, UV LED žarulje i UV laseri. LED izvori svjetla, iako praktični, imaju ograničeno područje zračenja, najčešće valnih duljina većih od 365 nm.

### 2.8.3.2. Problemi vezani uz primjenu UV lampi

Pri dobivanju UV zračenja najčešće se koriste živine lampe, a za dobivanje valne duljine od 254 nm, što se koristi u germicidne ili fotokatalitičke svrhe, koriste se niskotlačne živine lampe. U tijelu lampe parcijalni tlak žive iznosi oko 1 Pa, pri čemu živa isparava na

40oC pa nisu potrebni specijalni materijali ili izvedbe lampe. Na samu lampu i njenu učinkovitost utječe nekoliko faktora:

- na ravnotežni tlak para žive utječe temperatura izvan lampe, tj. medija u kojem se nalazi lampa. Naime, ako je temperatura preniska, lampa se počne hladiti, a time i pare žive u lampi koje se kondenziraju, pa se smanjuje intenzitet zračenja. Ako je temperatura previsoka, lampa se zagrijava i raste tlak para žive, što je također kontraproduktivno zbog velikih gubitaka energije zračenja uslijed velike gustoće atoma žive te povećane mogućnosti elastičnog sudara elektrona i atoma žive.
- u normalnim uvjetima korištenja lampe mogu trajati do godinu dana. Međutim, tijekom prvih 100 do 200 sati dolazi do inicijalnog pada intenziteta zračenja nakon čega se intenzitet ustaljuje. Do normalnog starenja lampe dolazi zbog zatamnjenja unutarnje stjenke uslijed taloženja produkta oksidacije elektroda.
- stjenke lampi moraju biti proizvedene od materijala koji propuštaju UV-C, tj. kratkovalno zračenje. U tu svrhu se mogu koristiti kvarcno, borsilikatno ili druge posebne izvedbe stakla. Kvarcno staklo je pogodno s obzirom na propusnost za UV-B i UVC zračenje te izdržljivost na brze promjene temperature. Kvarc, međutim, pokazuje smanjenje propusnosti uslijed duge izloženosti UV zračenju.

## 2.8.4. Imobilizacija katalizatora

### 2.8.4.1. Hitin i kitozan

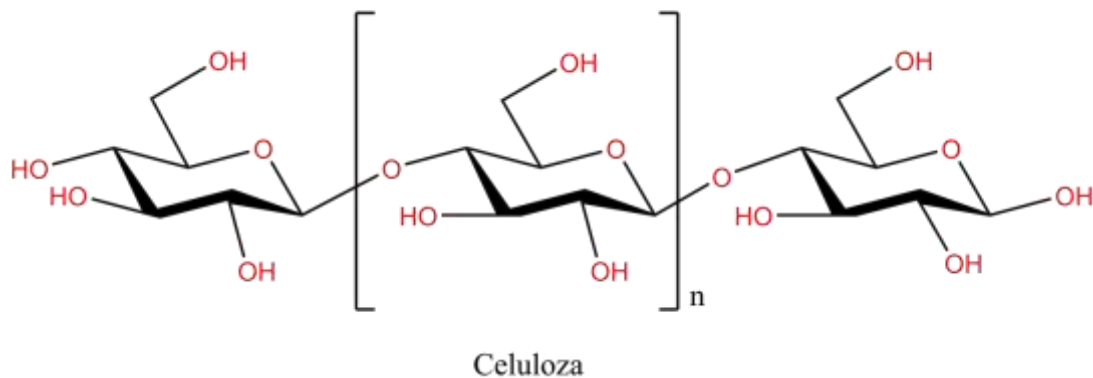
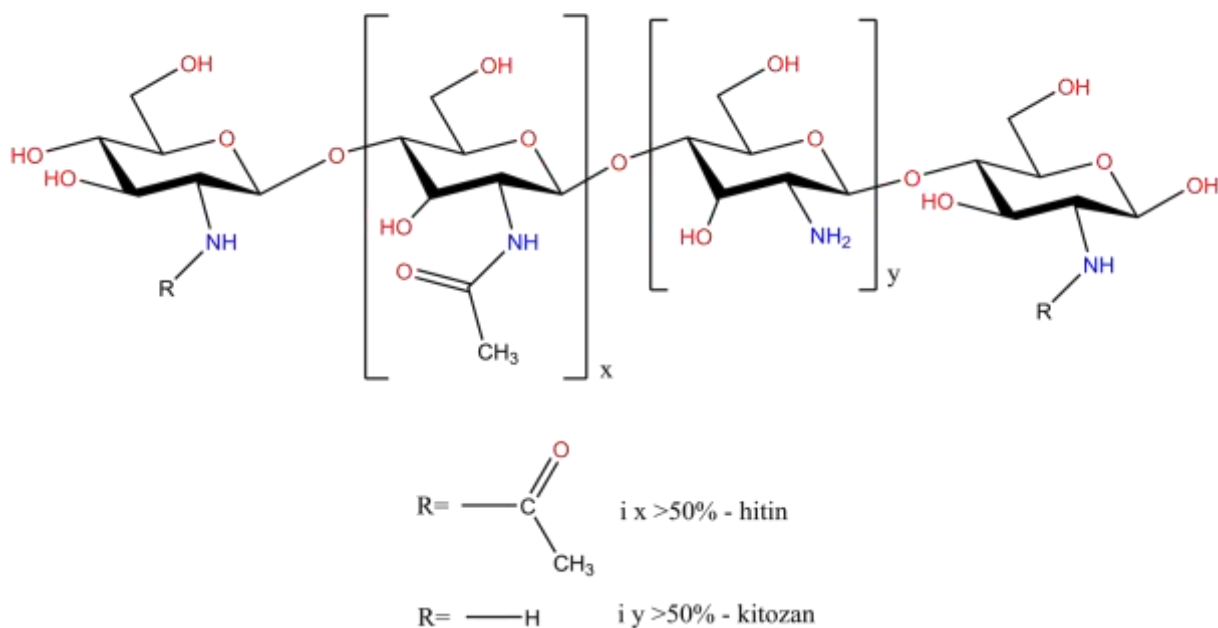
Hitin je najrašireniji prirodni aminopolisaharid i procjenjuje se da ga nastaje koliko i celuloze s obzirom na golem broj organizama koji ga sintetiziraju. Otkrio ga je 1811. francuski znanstvenik Henri Braconnot koji ga je izolirao iz gljiva<sup>[280]</sup>, ali relativno je nov. Izaziva sve veći interes ne samo zbog neiskorištenog resursa nego i zato što je to novi funkcionalni materijal s velikim potencijalom u različitim područjima pa je zamijećen veliki napredak u kemiji hitina. Kitozan je najjednostavniji i najjeftiniji derivat hitina, to je *N*-deacetilirani derivat hitina, iako reakcija ne ide gotovo nikad do kraja (slika 2.29.). Strogo definirana nomenklatura ovisno o stupnju *N*-deacetilizacije nikad nije ustanovljena. Trenutno se proizvodnja hitina i kitozana temelji na ljušturama rakova i škampa koje odbacuju postrojenja za konzerviranje u SAD-u i Japanu te razne ribolovne flote na Antartiku. Kiselinama se razgrađuje kalcijev karbonat, zatim se ekstrakcijom u lužini izdvajaju proteini.

U zadnjem koraku obično se provodi dekolorizacija zbog preostalih pigmenata kako bi se dobio bezbojan produkt.<sup>[281]</sup> Nekoliko zemalja posjeduje goleme neiskorištene potencijale u svojim ulovima rakova, kao što su Norveška, Meksiko i Čile. Proizvodnja kitozana iz ljuštura rakova dobivenih kao nusprodukt prehrambene industrije ekonomski je isplativa, pogotovo ako se iskoriste i drugi produkti, tako da se hitin i kitozan trenutno proizvode u Indiji, Japanu, Poljskoj, Norveškoj i Australiji.

### **Struktura kitozana**

Strukture celuloze, hitina i kitozana prikazane su na slikama 2.28. i 2.29. Hitin se za razliku od celuloze (slika 2.30.) sastoji od 2-acetamido-2-deoksi- $\beta$ -D-glukoze preko  $\beta$  (1- $\rightarrow$ 4) veze, a pojavljuje se u dva alomorfa,  $\alpha$  i  $\beta$ , od kojih je  $\alpha$ -hitin najrašireniji<sup>[282]</sup>. Kod  $\alpha$  oblika susjedni lanci polimera međusobno su obrnuto orijentirani, dok su kod  $\beta$  oblika paralelno raspoređeni<sup>[283]</sup>. Hitin i kitozan komercijalno su zanimljivi zbog visokog udjela dušika (6,89%) u odnosu na supstitut celulozu (1,25%), što ih čini korisnim kelacijskim sredstvom<sup>[282]</sup> (slika 2.30.). Većina prirodnih polisaharida, kao što su celuloza, dekstran, pektin, agar itd., neutralni su ili blago kiseli u prirodi, dok su hitin i kitozan primjeri iznimno lužnatih polisaharida. Njihove jedinstvene karakteristike uključuju stvaranje polioksi soli i tankih filmova, keliraju metale i optičke strukturne karakteristike. Kitozan je topljiv u razrijeđenim kiselinama, dok u koncentriranim kiselinama pod posebnim uvjetima dolazi do hidrolize i stvaranja relativno čistog D-glukozamina. Bitan parametar je stupanj N-deacetilizacije hitina, tj. omjer 2-acetoamido-2-deoksi-D-glukopiranoze i 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoze. Kitozan je netoksični spoj, u kojem je hitin N-deacetiliziran do te mjere da postaje topljiv u razrijeđenim otopinama octene i mravlje kiseline<sup>[281-282, 284-286]</sup>. Acetilizirani dio u hitinu iznosi oko 90%, dok je kod kitozana taj udio obično manji od 35%<sup>[282]</sup>, spoj se naziva kitozanom kada taj omjer padne ispod oko 50% (ovisno o porijeklu polimera) i tada se počinje otapati u kiseljoj otopini<sup>[281, 286-287]</sup>. Postoje i načini da se kitozan otopi i u neutralnoj vodenoj otopini u prisutnosti glicerol 2-fosfata pri sobnoj temperaturi, na 40°C iz te otopine formira se gel.<sup>[288]</sup>

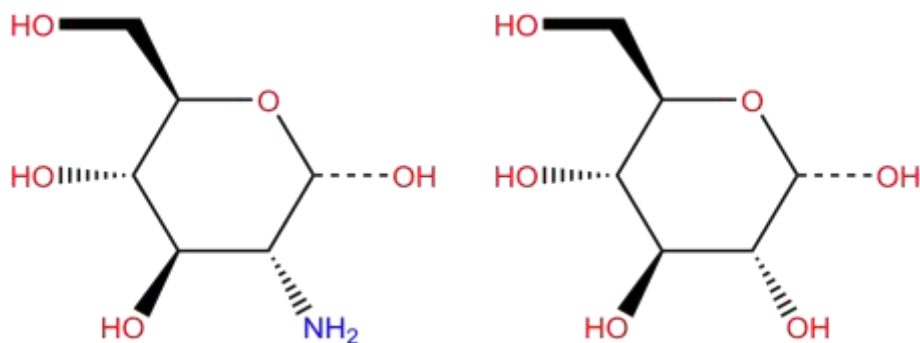


Slika 2.28. Struktura celuloze<sup>[282]</sup>Slika 2.29. Struktura hitina i kitozana<sup>[284]</sup>

### ***Kemijske modifikacije hitina i kitozana***

Prisutnost amino skupina na položaju C2 te primarnih i sekundarnih hidroksilnih skupina na položajima C3 i C6 omogućuje da se kemijskim modifikacijama dobiju spojevi s novim korisnim svojstvima ili, recimo, da se utječe na samu topljivost.<sup>[280, 282, 284]</sup> Poput celuloze, hitin i kitozan mogu sudjelovati u reakcijama eterifikacije, esterifikacije, kopolimerizacije itd. Hitin i kitozan su slabe baze i prolaze kroz uobičajene reakcije neutralizacije. Slobodni elektroni na amino skupini prihvaćaju proton i na taj način postaje pozitivno nabijena. Slobodni par elektrona na primarnoj amino skupini čini kitozan snažnim nukleofilom koji reagira s većinom aldehida stvarajući imine. Reagira i s karboksilnim kloridima stvarajući pripadne karboksilate. Moguća je hidroliza hitina i kitozana uz pomoć

kiselina ili lužina. Osim reakcija koje uključuju aminoskupinu, moguće je ostvariti reakciju hidroksilnih skupina štiteći aminoskupine uz pomoć reakcije s mravljom ili octenom kiselinom, s time da je hidroksilna skupina na C6 aktivnija od skupine na C3. Hitin i kitozan mogu stvarati komplekse s mnogim prijelaznim metalima zahvaljujući slobodnim elektronima na dušiku aminoskupine i/ili kisiku hidroksilne skupine<sup>[280]</sup>.



**Slika 2.30.** Struktura glukozamina (monomer hitina) i monomera glukoze (monomer celuloze)<sup>[284]</sup>

### **Topljivost hitina i kitozana**

Najveća razlika između hitina i kitozana je u njihovoj topljivosti. Postoji nekoliko otapala za hitin, čime je i ograničena njegova uporaba, dok gotova svaka vodena otopina kiselina otpada kitozan. Većina otapala za hitin su toksična i ne mogu se koristiti, recimo, u industriji hrane. Topljivost kitozana u najvećoj mjeri ovisi o stupnju *N*-deacetilizacije, rasporedu acetilnih skupina, pH (6,0 i niže) i ionskoj jakosti<sup>[280-282, 284, 286-287]</sup>. Amino skupina kitozana ima pKa vrijednost od 6,2 do 7,0, što čini kitozan polielektrolitom pri niskim pH vrijednostima, dok se prelaskom pH vrijednosti 6 kitozan ponovno precipitira iz otopine. Također, što je veći stupanj *N*-deacetilizacije i što su ravnomjernije raspoređene preostale acetilne skupine, bolja je i topljivost. Najboljim otapalom pokazala se mravlja kiselina, dok se najčešće koristi octena kiselina.<sup>[280, 286]</sup> Topljivost kitozana može se povećati i tretmanom kloridnom kiselinom, pri čemu dolazi do transformacije iz reaktivnijeg  $\beta$  oblika u topljiviji  $\alpha$  oblik.

Iako se ti materijali tek počinju šire koristiti, već se mogu naći brojni primjeri uspješne primjene u fotografiji zbog stvaranja filma kroz koji difuzijom mogu prolaziti kompleksi srebra, u kozmetici u kremama, čak i lakovima. Primjenjuju se u prehrambenoj industriji zbog utjecaja na crijevnu mikrofloru. Kitozan se može koristiti i za izradu kontaktnih leća zbog

optičke jasnoće, mehaničke stabilnosti, dovoljne optičke korekcije, permeabilnosti plinova (posebno prema kisiku). Kelacijska svojstva mogu biti korisna i za uklanjanje metala iz vode, a zbog molekularne strukture kitozan ima veliki afinitet za mnoge vrste organskih boja. U nekim radovima ti materijali spominju se čak i u kontekstu umjetne kože. Kitozan se vrlo dugo koristi u farmaceutskoj industriji za proizvodnju lijekova koji zahtijevaju posebne uvjete otpuštanja u organizam. Raznim modifikacijama amino i hidroksilnih skupina na kitozanu mogu se dobiti nove makromolekule s realnom primjenom u biotehnologiji.<sup>[282]</sup> Kitozan je mnogo lakše koristiti nego hitin, ali materijali od kitozana su manje stabilni upravo zbog hidrofilnog karaktera i veće osjetljivosti na pH vrijednosti.<sup>[281]</sup>

Zbog svega navedenoga kitozan pokazuje velik potencijal u pročišćavanju otpadnih voda adsorpcijom teških metala, organskih otapala i organskih bojila<sup>[289-293]</sup>. Posljednjih godina kitozan se koristi i u kombinaciji s  $\text{TiO}_2$  u heterogenim fotokatalitičkim sustavima poboljšavajući adsorpcijski-fotokatalitički proces, posebno u slučaju anionskih bojila.<sup>[289, 291, 294-295]</sup> Općenito, mehanizam adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje pokazuje da spoj polielektrolita i  $\text{TiO}_2$  sinergijski djeluje povećavajući adsorpcijski kapacitet zbog naboja anionskih bojila. Međutim, kao i u slučaju drugih polisaharida, kitozan je osjetljiv na različite tipove fotooksidacije UV svjetlom te na mikrovalno zračenje<sup>[296]</sup>. U tom slučaju u literaturi se spominje dvoslojni sustav s kitozansom i slojem  $\text{TiO}_2$  imobiliziranom u sloju drugog polimera. Na taj način kitozan se može zaštititi od direktnog izlaganja zračenju i pritom omogućiti adsorpcija na unutarnjem sloju.<sup>[289]</sup>

### 3. METODIKA

#### 3.1. Svrha istraživanja i plan rada

Svrha ovog doktorskog rada je razvoj fotokatalitičkog postupka za uklanjanje herbicida iz otpadnih voda i drugih otpadnih tokova predviđenih za ispuštanje u okoliš, koji će zadovoljiti kriterije održivog razvoja i zaštite okoliša. U Republici Hrvatskoj registrirana su 92 herbicida na osnovi kojih je formulirano više od 200 herbicidno aktivnih preparata. Istraživanja provedena u okviru ovog rada odnose se na fotokatalitičku oksidaciju/fotorazgradnju odabranih tipova herbicida (proizvođač Herbos d.d.), koji se mogu pronaći u otpadnim i procjednim vodama. Kao modelne komponente herbicida izabrani su herbicidi: **dikamba** (3,6-dikloro-2-metoksibenzojeva kiselina), organoklorni derivat benzojeve kiseline koji dolazi i pod trgovačkim imenom *Samba* (druga trgovačka imena uključuju Digal, Banvel, Herbopak i dr.) te **terbutilazin** (N<sup>2</sup>-terc-butil-6-klor-N<sup>4</sup>-etil-1,3,5-triazin-2,4-diamin), jedan od najznačajnijih predstavnika triazinskih herbicida i **acetoklor** (2-kloro-N-(etoksimetil)-N-(2-etil-6-metilfenil) acetamid), poznati kloracetanilidni herbicid, koji dolaze kao aktivni sastojci u komercijalnom herbicidu pod nazivom *Radazin Extra TZ*.

Ova je doktorska disertacija izrađena prema slijedećem planu odnosno ciljevima:

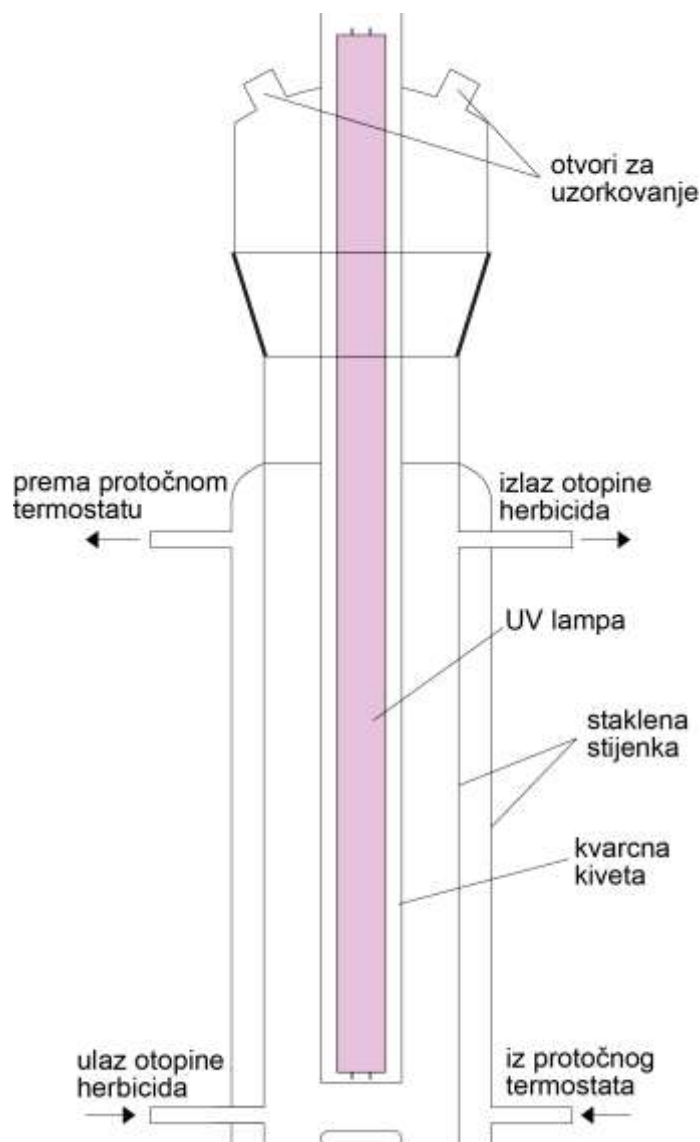
- razvoj metode imobilizacije fotokatalizatora na odgovarajući nosač, tj. priprema fotokatalitičkog modula s naglaskom na fleksibilnosti rada i mogućnosti primjene takvog modula u realnim sustavima,
- provedba fotokatalitičke razgradnje nekoliko modelnih komponenata- predstavnika karakterističnih skupina herbicida (organoklorni derivati benzojeve kiseline, kloracetanilidni i triazinski herbicidi) koje se najčešće primjenjuju i zbog toga predstavljaju najveću opasnost za okoliš,
- dizajniranje i usporedba različitih izvedbi fotoreaktora u nestacionarnom i stacionarnom načinu rada,
- povezivanje fizičko-kemijskih i katalitičkih značajki fotokatalizatora,
- ispitivanje utjecaja reakcijskih uvjeta na brzinu reakcije i sagledavanje mehanizama fotoreakcija,
- utvrđivanje utjecaja fizičkih procesa prijenosa tvari na ukupnu brzinu procesa,

- predlaganje kinetičkog modela i modela reaktora, ocjena prihvatljivosti modela te određivanje ključnih parametara izvedbe fotokatalizatora i rada reaktora.

Ekperimentalna istraživanja provedena su u različitim izvedbama laboratorijskih fotokatalitičkih reaktora, uključujući fotokatalitički kotlasti reaktor anularnog tipa s i bez recirkulacije te u protočnom tipu fotokatalitičkog reaktora. Prilikom dizajniranja reaktorskog sustava uzeti su u obzir materijali koji su industrijski dostupni, tehnički i ekonomski iskoristivi te sigurni za okoliš.

Ekperimentalnim istraživanjima u reaktoru prethodio je razvoj katalizatora odnosno katalitičkog sloja na nosaču. Vodena suspenzija kitozana i komercijalnog  $\text{TiO}_2$  (oznake P25, proizvođač Degussa/Evonik) nanosena je na različite nosače, te je razvijena optimalna metoda nanošenja fotokatalitičkog sloja iz suspenzije. Za potrebe eksperimentalnih istraživanja posebno je dizajniran reaktor u cilju optimalnog provođenja fotokatalitičke reakcije (slika 3.1.). Reaktor je dimenzijama bio prilagođen komercijalnim UV lampama, odnosno kvarcnoj kivetu koja je omogućavala smještaj komercijalne lampe u reaktoru. Stijenke reaktora uz koje je bio smješten nosač s fotokatalitičkim slojem nalazile su se neposredno uz odgovarajući izvor zračenja da bi se omogućila učinkovita fotoekscitacija katalitičkog sloja. U cilju održavanja optimalne temperature u reaktoru kroz plašt reaktora s dvostrukom stijenkom cirkulirala je voda iz protočnog termostata (Julabo). Dno reaktora izvedeno je ravno, bez dvostruke stijenke kako bi se reakcije prema potrebi mogle provoditi u šaržnom načinu rada bez recirkulacije reakcijske smjese odnosno uz miješanje reakcijske smjese pomoću magnetskog miješala.

U završnom dijelu rada na temelju utvrđenih mehanizama razgradnje odabranih herbicida i utjecaja radnih uvjeta na brzine fotokatalitičke i fotolitičke razgradnje izvedeni su matematički modeli koji opisuju različite istražene sustave te su dobiveni modeli uspoređeni s eksperimentalno izmjerenim rezultatima s ciljem određivanja kinetike reakcija. Predložen je kinetički model koji opisuje ukupnu reakciju razgradnje spomenutih herbicida do konačnih produkata, pri čemu pri fotorazgradnji dikambe i acetoklora dolazi do potpune mineralizacije, dok pri razgradnji terbutilazina kao konačni produkt nastaje cijanurna kiselina. Uvrštavanjem kinetičkog u reaktorski model omogućen je kvalitativan i kvantitativan opis istraženih sustava i ocjena njegove učinkovitosti.



**Slika 3.1.** Shema anularnog kotlastog fotokatalitičkog reaktora

## 3.2. Materijali

### 3.2.1. Popis modelnih otopina herbicida

Odabrani tipovi herbicida korišteni su u obliku čistih komponenta, tj. u obliku sirovina koje se koriste prilikom pripreve komercijalnih formulacija herbicida. Odabrane koncentracije herbicida korištene u eksperimentima (tablica 3.1.) pripremljene su u destiliranoj vodi, uzimajući u obzir čistoću koja je određena u analitičkom laboratoriju proizvođača. Maksimalna vrijednost apsorbancije određena je primjenom DAD detektora (engl. *Diode Array Detector*) prilikom inicijalnih analiza pomoću tekućinske kromatografije visoke

djelotvornosti (HPLC). Kao mobilna faza za HPLC analizu primijenjena je otopina acetonitrila (HPLC Gradient Grade, 'BAKER HPLC ANALYZED') i visokopročišćene vode u omjeru 50/50.

**Tablica 3.1.** Pregled modelnih otopina herbicida

Modelna komponenta	Kemijska formula	Čistoća	Koncentracija	Maksimum adsorpcije
Dikamba	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,78	25 mg L <sup>-1</sup>	207, 277 nm
Terbutilazin	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	99,95	0,5 - 5 mg L <sup>-1</sup>	222 nm
Acetoklor	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	96,58	20 mg L <sup>-1</sup>	195 nm

### 3.2.2. Popis korištenih kemikalija

Podaci o kemikalijama korištenim za pripremu/modifikaciju katalizatora, provođenje fotokatalitičke razgradnje odabranih herbicida, određivanje produkata reakcije i ostale analize dani su u tablicama 3.2.-3.6.

**Tablica 3.2.** Priprema katalizatora

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	Čistoća
Natrijev klorid	NaCl	Merck	<i>puriss. p.a.</i>
Octena kiselina	CH <sub>3</sub> COOH	Sigma-Aldrich	<i>puriss. p.a.</i>
Kitozan	-	Sigma-Aldrich	<i>puriss. p.a.</i>
TiO <sub>2</sub> (P25)	TiO <sub>2</sub>	Degussa/Evonik	<i>puriss. p.a.</i>
TiO <sub>2</sub> (PC500)	TiO <sub>2</sub>	Millennium	<i>puriss. p.a.</i>
TiO <sub>2</sub> (PC100)	TiO <sub>2</sub>	Millennium	<i>puriss. p.a.</i>

**Tablica 3.3.** Pregled kemikalija za određivanje titanija

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	Čistoća
Ti	Ti	Fluka	<i>AAS standard</i>
Salicilna kiselina	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	<i>puriss. p.a.</i>
Natrijev acetat	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	<i>puriss. p.a.</i>
Natrijeva lužina	NaOH	Merck Milipore	<i>reagent grade</i>
Askorbinska kiselina	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich	<i>reagent grade</i>
Natrijev bisulfit	NaHSO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	<i>ACS reagent</i>

**Tablica 3.4.** Određivanje kemijskog sastava reaktanata i produkata reakcije primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) i spregnute tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti i masene spektroskopije (HPLC-MS)

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	Čistoća
Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	J.T. Baker	HPLC grade
Voda	H <sub>2</sub> O	Nirosta	HPLC grade
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	J.T. Baker	HPLC grade
Cijanurna kiselina	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Fluka AG	puriss. p.a.
Mravlja kiselina	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	HPLC grade
Dušik	N <sub>2</sub>	Messer	5,0

**Tablica 3.5.** Pregled kemikalija za određivanje klorida

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	Čistoća
Perklorna kiselina	HClO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	puriss. p.a.
Živin tiocijanat	Hg(SCN) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	puriss. p.a.
Željezni (III) nitrat	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	puriss. p.a.
Natrijev klorid	NaCl	Kemika	puriss. p.a.
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Kemika	puriss. p.a.

**Tablica 3.6.** Pregled kemikalija za određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemikalija	Kemijska formula	Proizvođač	Čistoća
Kalijev dikromat	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sigma-Aldrich	reagent grade
Sulfatna kiselina	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	reagent grade
Kalijev hidrogen ftalat	KC <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	Merck Milipore	standard reference material

Za pripremu svih otopina korištena je destilirana i visokopročišćena voda.



### 3.3. Priprema imobiliziranog sloja fotokatalizatora

U cilju provedbe fotokatalitičke razgradnje herbicida u vodenom mediju bilo je potrebno pripremiti stabilan sloj fotokatalizatora kako bi se izbjegli gubici katalizatora i naknadni separacijski procesi. Da bi se omogućila potencijalna primjena fotokatalizatora u različitim izvedbama fotoreaktora u realnim sustavima razvijena je odgovarajuća metoda imobilizacije fotokatalitičkog sloja na pogodan nosač. Za pripremu imobiliziranog sloja fotokatalizatora primijenjeno je nekoliko komercijalno dostupnih uzoraka  $\text{TiO}_2$  (Degussa/Evonik, Millennium), od kojih se najboljim pokazao komercijalni  $\text{TiO}_2$  koji dolazi pod oznakom P25 (Degussa/Evonik). Tijekom pripreme imobiliziranog sloja fotokatalizatora korišten je prirodni polimer kitozan. Kitozan je korišten kao aditiv koji omogućava dobru adheziju i pripremu stabilnog sloja fotokatalizatora na odgovarajućem materijalu/nosaču. Imobilizacija je provedena primjenom različitih vrsta materijala kao pogodnih nosača, uključujući mješavinu lan/poliester/pamuk (proizvođač: Pan-Prom d.o.o., 230 46H Beige, 22% lan, 38% pamuk, 40% poliester) te stakleno roving platno (proizvođač: KELTEKS, roving platno RT360, debljine 0,37 mm, specifične težine  $360 \text{ g m}^{-2}$ ).

Metoda imobilizacije sastojala se od nekoliko stupnjeva. U prvom stupnju pripremljena je suspenzija komercijalnog  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora (npr. Degussa/Evonik P25) u otopini kitozana. Suspenzija je pripremljena otapanjem 2,5 g komercijalnog kitozana (Sigma & Aldrich) u 300 mL 0,1 M octene kiseline i 40 mL 0,2 M otopine NaCl. Smjesa je miješana tijekom 24 sata, nakon čega je u otopinu dodano 25 g  $\text{TiO}_2$  te dodatnih 50 mL 0,1 M octene kiseline. Suspenzija je nakon toga miješana dodatnih 24 sata do potpune homogenizacije.

Tako pripremljena suspenzija nanošena je silikonskim kistom na površinu nosača u vrlo tankim slojevima (maksimalno 4 sloja), a nakon nanošenja svakog sloja slijedilo je sušenje tijekom 24 sata. Da bi se izbjeglo ispiranje nečistoća ili otapanje metalnih dijelova s konvencionalnih kistova korišten je silikonski kist. Silikonski kist je očišćen u 0,1 M octenoj kiselini prije i nakon njegove primjene da bi se uklonili ostaci suspenzije. Tako pripremljen katalitički sloj sušen je tijekom dodatnih 48 sati, a nakon toga je ispiran 2 sata u vodi pri pH 5 (pH je podešavan pomoću fosforne kiseline) uz zračenje UV lampe snage 8 W pri valnoj duljini od 254 nm. Tijek postupka ispiranja praćen je mjerenjem vrijednosti ukupnog organskog ugljika u otopini (TOC) na instrumentu Shimadzu TOC V<sub>SCN</sub> da bi se utvrdila stabilnost sloja zbog eventualnog otapanja kitozana. Posebna pozornost je posvećena

određivanju stabilnosti fotokatalizatora s obzirom na moguće ispiranje titana i otapanje kitozana pri uvjetima korištenim u ovom radu, što će kasnije biti detaljnije opisano.

Impregnirani sloj fotokatalizatora učvršćen je na inertni metalni nosač izrađen iz inoksa te je na taj način pripremljen fotokatalitički modul čija je uloga bila olakšati izmjenu fotokatalizatora nakon provedenog ciklusa mjerenja te sam postupak mjerenja učiniti fleksibilnim. Da bi se omogućila zaštita nosača s katalitičkim slojem od mehaničkih oštećenja krajevi katalizatora izolirani su inertnom teflonskom trakom (kao što je prikazano na slici 3.2.).



**Slika 3.2.** Modul sa slojem fotokatalizatora (TiO<sub>2</sub>/kitozan) impregniranim na staklenom platnu i učvršćenim na nosač izrađen iz inoksa.

### 3.4. Analitičke metode

Tijek reakcija pri fotolitičkoj i fotokatalitičkoj razgradnji praćen je primjenom različitih instrumentalnih analitičkih metoda. Terbutilazin, acetoklor, dikamba i poznati produkti razgradnje određeni su pomoću već spomenute HPLC metode na instrumentu *Hewlett-Packard 1090*, dok su međuprodukti reakcija identificirani primjenom spregnutih tehnika, odnosno primjenom tekućinske kromatografije i masene spektroskopije (LC-MS). Ukupni kloridi određeni su spektrofotometrijski na UV/VIS spektrofotometru (*Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 25*). Stabilnost fotokatalizatora s obzirom na eventualno otpuštanje titana u reakcijsku otopinu određena je primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), *Shimadzu AA-6300* i induktivno spregnutom plazmom i masenom spektroskopijom (ICP-MS, *Perkin Elmer ELAN DRC-e*).

#### 3.4.1. Analiza produkata razgradnje odabranih herbicida

Koncentracija terbutilazina i ostalih uzoraka herbicida u uzorcima kvalitativno i kvantitativno je određena primjenom HPLC metode, (*Hewlett-Packard 1090*) pomoću DAD detektora. Prilikom svakog uzorkovanja uzet je volumen od 0,5 mL te je prenesen u HPLC kivete za uzorkovanje (viale) i smješten u okviru sustava za automatsko uzorkovanje. Razvijena je metoda identifikacije i kvantitativnog određivanja svih herbicida korištenih u ovom radu i produkata njihove razgradnje. Sažeti prikaz uvjeta kromatografskih analiza produkata i međuprodukata reakcija naveden je u tablici 3.7.

Analize su je provedene na kromatografskoj koloni Agilent Zorbax SB-C18 (4,5 mm ID x 250 mm (5  $\mu$ m) uz volumen injektiranja od 25  $\mu$ l). Temperatura kolone iznosila je 40°C a protok mobilne faze 1 mL min<sup>-1</sup>. Elucija je provedena izokratno s omjerom mobilne faze: voda:acetonitril = 50:50. Svi herbicidi određivani su na isti način i na istoj koloni, kako bi se kasnije mogle analizirati i smjese herbicida. Jedina razlika u analizama bila je u valnim duljinama na kojima su se provodila kvalitativna i kvantitativna određivanja zahvaljujući detektoru koji dozvoljava istovremeno snimanje odgovarajućih spektara na ukupno 8 različitih valnih duljina. Terbutilazin je određen pri valnoj duljini od 222 nm; cijanurna kiselina pri 214 nm, dikamba pri 207 nm, a acetoklor pri 205 nm (na apsorpcijskom maksimumu od 195 nm bilo je previše interferencija). Za sve spojeve izmjereni su

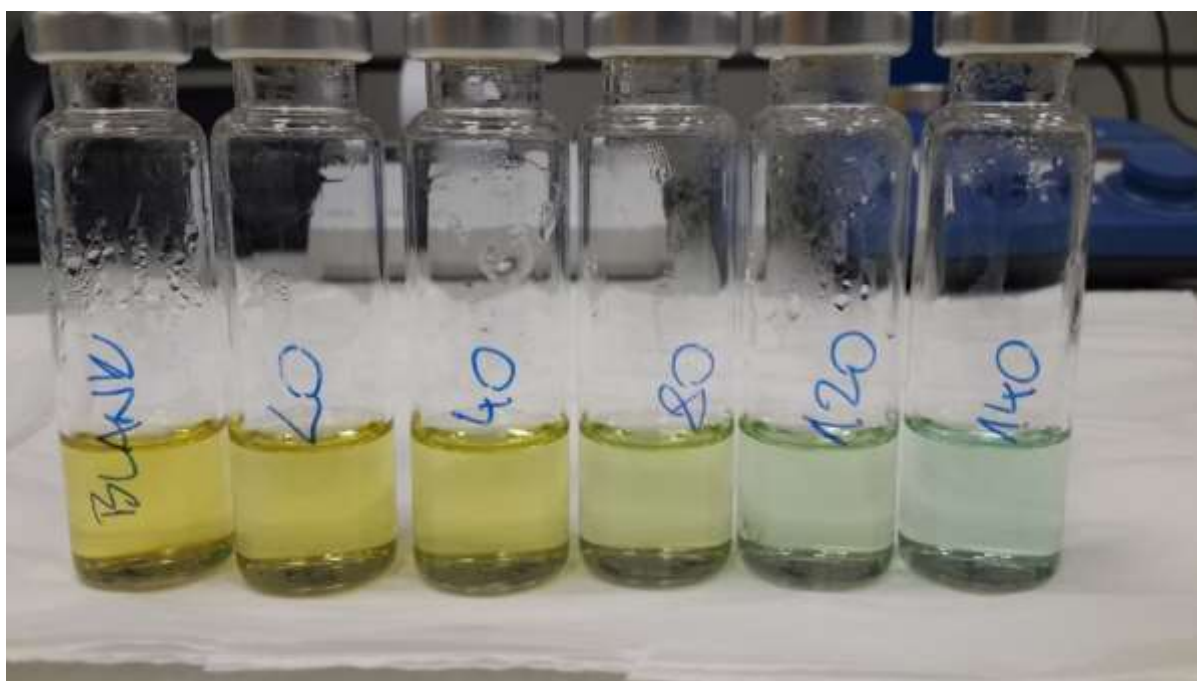
apsorpcijski spektri pomoću DAD detektora pri rasponu valnih duljina od 200 do 600 nm te su određeni apsorpcijski maksimumi svih međuprodukata. Produkti razgradnje mjereni su na nekoliko valnih duljina od 205 nm do 222 nm. Kalibracijske krivulje pripremljene su pomoću standarda dobivenih iz tvrtke Herbos d.d. Sisak Akvizicija podataka i obrada dobivenih kromatograma te UV-VIS spektara provedena je pomoću komercijalnog programskog paketa *Agilent Chemstation*.

**Tablica 3.7.** Radni uvjeti provođenja eksperimentalnih reakcija

Parametar	Vrijednost
Mobilna faza	ACN/voda – 50/50
Stacionarna faza	SB-C18, 4,5 mm x 250 mm, 5µm
Protok mobilne faze	1 mL min <sup>-1</sup>
Temperatura kolone	40°C
Temperatura sustava za uzorkovanje	15°C
Volumen injektiranja	25 µl
Mjerenje spektara	200 – 600 nm
Detekcija terbutilazina	222 nm
Detekcija cijanurne kiseline	214 nm
Detekcija acetoklora	205 nm
Detekcija dikambe	207 nm

Učinkovitost procesa fotokatalitičke razgradnje procijenjena je i na temelju mjerenja kemijske potrošnje kisika (KPK) prije i nakon provedene fotokatalitičke razgradnje. Pritom je primjenjena metoda digestije (oksidacije) organskih spojeva kalijevim dikromatom u sulfatnoj kiselini. Metoda se zasniva na oksidaciji organskih spojeva kalijevim dikromatom u sulfatnoj kiselini primjenom refluksa pri 150°C. Količina kisika potrošenog za oksidaciju organskih spojeva u otopini određuje se preko preostalog dikromata u otopini. Preostali dikromat izmjeren je spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 445 nm. Mjerenja su provedena miješanjem, u vialu, uporabom 2 mL uzorka i 4 mL otopine kalijevog dikromata u sulfatnoj kiselini (612 mg L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Koncentracija otopine kalijevog dikromata u sulfatnoj otopini dovoljna je za mjerenje KPK vrijednosti do 190 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Kiveta se u aluminijskom bloku zagrijavan u uvjetima refluksa pri 150°C tijekom 2 sata. Uzorci su potom ohlađeni na sobnu temperaturu te je spektrofotometrijski izmjerena preostala koncentracija kalijevog dikromata. Kao standard korišten je kalijev hidrogenftalat osušen na 105°C tijekom

2 sata. Početna otopina od  $340 \text{ mg L}^{-1}$  kalijevoog hidrogen ftalata koja odgovara KPK vrijednosti od  $400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  razrijeđena je u rasponu KPK vrijednosti od 20 do  $140 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , a kao slijepa proba korištena je voda. Dobiven je linearni odnos za cijeli raspon KPK vrijednosti, te je na taj način potvrđeno da se metoda može koristiti za očekivane KPK vrijednosti u otopinama herbicida prije i nakon provedene fotokatalitičke reakcije. Na slici 3.3. je prikazana promjena boja otopina nakon digestije standardnih otopina korištenih za kalibraciju KPK metode



**Slika 3.3.** Boja otopina nakon digestije standardnih otopina korištenih za kalibraciju KPK metode

Identifikacija međuprodukata razgradnje modelnih komponenti provedena je pomoću suspregnute tekućinske kromatografije i spektrometrije masa. Korišteni su isti uzorci korišteni za praćenje napredovanja reakcije primjenom HPLC metode. Za LC-MS analizu korišten je *Agilent 1260 HPLC* sustav sa *Agilent 6420 QQQ Triple Quadrupole* masenim spektrometrom. Trostruki kvadrupol sustavi omogućuju elucidaciju strukture pojedinog spoja određivanjem fragmenata molekule. Prvi kvadrupol omogućuje selektiranje molekule prema masi odnosno  $m/z$  broju, u drugom kvadrupolu selektirana molekula može se fragmentirati, a na trećem se razdvajaju fragmenti koji se detektiraju na detektoru.<sup>[297]</sup> U promatranom sustavu bilo je dovoljno odrediti molarne mase međuprodukata koji su prethodno već razdvojeni pomoću

prethodno opisane HPLC metode. Ista kolona, Agilent Zorbax SB-C18 (4,5 mm ID x 250 mm (5  $\mu\text{m}$ ) korištena je za separaciju spojeva na *Agilent 1260* HPLC sustavu: izlaz s kolone najprije je spojen na DAD detektor kako bi se pikovi usporedili s već određenim kromatogramima, a izlaz s DAD detektora spojen je na *Agilent 6420* sustav. Metoda je modificirana kako bi se prilagodila MS analizi. Mobilna faza se sastojala od 0,1% mravlje kiseline i acetonitrila u omjeru 50:50 da bi se omogućila ionizacija u MS detektoru. Protok mobilne smanjen je na 0,6 mL min<sup>-1</sup>, što je uz manju pH vrijednost mobilne faze, kao posljedicu imalo povećanje retencijskih vremena za približno 2 puta. Temperatura kolone iznosila je 40°C, a DAD detektor je radio pri valnoj duljini od 222 nm, u cilju usporedbe s kromatogramima snimljenim prema standardnoj i ranije opisanoj HPLC metodi. Prilikom injektiranja korišten je volumen od 50  $\mu\text{l}$  s obzirom da su koncentracije međuprodukata vrlo male (reda veličine manje od mg L<sup>-1</sup> u početnoj otopini), a još su i dodatno razrijeđene u mobilnoj fazi. Usporedbom uzoraka analiziranih primjenom dviju metoda (HPLC i HPLC/MS) nađeno je da su relativna retencijska vremena ostala ista, a kvantifikacijom pikova bilo je moguće potvrditi da se radi o istim spojevima. S obzirom da su uvidom u literaturu bili poznati mogući (među)produkti razgradnje te imajući u vidu da su ti produkti odijeljeni na istoj koloni metodom prihvatljivom za MS analizu, identifikacija razgradnih međuprodukata provedena je određivanjem molarnih masa na detektoru, bez dodatne analize fragmentacije. MS metoda provedena je u pozitivnom/negativnom ionizacijskom načinu rada, pri čemu su mjerene molarne mase od 100 do 1000 g mol<sup>-1</sup> uz fragmentaciju pri 100 V i naponu akvizicije od 7 V. Utvrđeno je da su terbutilazin, acetoklor i dikamba vidljivi u pozitivnoj ionizaciji [M+1] kao i njihovi međuprodukti pa je daljnja analiza provedena na pozitivnim ionima pri retencijskim vremenima međuprodukata. Temperatura dušika iznosila je 325°C, uz protok od 11 L min<sup>-1</sup> i tlaku nebulizacije od 3 bara, dok je napon na kapilari za ionizaciju iznosio 3,5 kV za pozitivnu i negativnu ionizaciju.

### ***Određivanje stupnja mineralizacije***

Za određivanje stupnja mineralizacije odnosno za procjenu stupnja napredovanja reakcije, umjesto uobičajenih TOC mjerenja (eng. *Total Organic Carbon*) koja nisu bila prikladna za primjenu u ovom radu, određivana je koncentracija klorida na završetku reakcije. Za tu svrhu korištena je spektrofotometrijska metoda opisana u literaturi<sup>[298-299]</sup>, koja se zasnivala na reakciji živinog tiocijanata i željeznih iona u prisutnosti kloridnih iona. U otopini živinog tiocijanata kloridni ioni supstituiraju se tiocijanatnim ionima, a oslobođeni tiocijanatni

ioni reagiraju s trovaletnim željeznim ionima, pri čemu nastaje obojani kompleks prema izrazima 3.1 i 3.2. Apsorbancija tako pripremljenih otopina mjerena je pri valnoj duljini od 460 nm.



Otopine reagensa, tj. otopina živinog tiocijanata i željeznog nitrata pripremljene su otapanjem 1 g  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  u 1000 mL etanola te otapanjem 6 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u 36%-tnoj otopini perkloratne kiseline, dok je standardna otopina klorida pripremljena otapanjem 412,5 mg NaCl (osušenog na 200°C) u 250 mL vode. Iz 250 mL izdvojeno je 10 mL otopine i razrijeđeno vodom u 100 mL tikvici, pri čemu je dobivena otopina klorida koncentracije 100 mg L<sup>-1</sup>. Daljnjim razrijeđenjima pripremljene su otopine u rasponu koncentracija od 0,5 do 50 mg L<sup>-1</sup>. Mjerenja koja su se odnosila na izradu baždarne krivulje, kao i na analizirane uzorke provedena su miješanjem 10 mL uzorka (standardne otopine) s 2 mL otopine  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  i 0,8 mL otopine  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Nakon 20 minuta otopine su prenesene u kivete volumena 4 mL te je izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini od 460 nm. Potvrđen je linearni odnos između koncentracije kloridnih iona i apsorbancije u ispitivanom području rada te je potvrđeno da se metoda može koristiti za određivanje klorida.

### 3.4.2. Karakterizacija katalizatora

#### 3.4.2.1. Određivanje stabilnosti fotokatalizatora

*Stabilnost fotokatalizatora s obzirom na titanijski sloj*

Stabilnost fotokatalizatora s obzirom na moguće ispiranje titanija (eng. *leaching*) s površine fotokatalitičkog sloja u uvjetima provedbe reakcije određena je primjenom triju metoda (AAS, spektrofotometrijska metoda i induktivno spregnuta plazma-masena spektroskopija).

AAS metoda provedena je na uređaju *Shimadzu AA-6300*. Korištena je metoda kontinuiranog plamena, a kao gorivo za ionizacijski plamen primijenjena je kombinacija plinova  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  protoka 7,5 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, s obzirom da je za analizu titanija potrebno postići temperaturu plamena od 2800 K. Prilikom mjerenja korištena je deuterijska BGC-D2 lampa te Ti šuplja katoda (prorez 0,2 mm pri valnoj duljini od 364,3 nm). Kalibracijski pravac određen

je primjenom standardne otopine titanija, a odgovarajuća koncentracija titanija određena je u uzorcima razrijeđenim u destiliranoj vodi.

Kako je za povremene analize uzoraka bila potrebna i alternativna metoda koja se može koristiti bez zahtjevne pripreme karakteristična za AAS metodu - razvijena je i spektrofotometrijska metoda za određivanje nanočestica titanovog dioksida primjenom postupaka opisanih u literaturi <sup>[300-302]</sup> Metoda se zasniva na nastajanju kompleksa sa salicilnom kiselinom, a koristi se za kvantitativno određivanje  $\text{TiO}_2$ . Otopina reagensa pripremljena je miješanjem 1,8 g salicilne kiseline i 0,68 g natrijevog acetata u 1 L visokopročišćene vode. pH vrijednost otopine korigirana je na 5,5 pomoću natrijeve lužine, da bi se pripremio 5 mM acetatni pufer. Otopina  $\text{TiO}_2$  dobivena je otapanjem 2,5 mg  $\text{TiO}_2$  u 100 mL visokopročišćene vode, a tako pripremljena otopina je razrijeđena do željene koncentracije  $0,25 - 25 \text{ mg dm}^{-3}$ . U 10 mL otopine standarda željene koncentracije (ili uzorka) dodano je 10 mL prethodno opisane otopine reagensa (13 mM salicilna kiselina u acetatnom puferu) Nakon 20 minuta otopine su analizirane na spektrofotometru (*Perkin Elmer Lambda 25*) u 10 mm kivetama pri valnoj duljini od 420 nm. Za svaku otopinu snimljen je i UV-VIS spektar. Dobivena je linearna zavisnost apsorpcije i koncentracije  $\text{TiO}_2$  te je utvrđeno da se metoda može koristiti za kvantitativno određivanje  $\text{TiO}_2$  u otopini. U literaturi je dokazana velika selektivnost metode pri navedenoj valnoj duljini.<sup>[302]</sup> Također je potrebno istaknuti da u reakcijskom sustavu korištenom u ovom radu nije bilo spojeva koji bi mogli interferirati s  $\text{TiO}_2$  što dodatno ukazuje na prihvatljivost primijenjene metode.

Stabilnost fotokatalizatora s obzirom na ispiranje titanija ispitana je i primjenom ICP-MS metode (*Perkin Elmer ELAN DRC-e*). ICP-MS se zasniva na primjeni induktivno podržavanog plamena argonske plazme kao izvora iona pri određivanju masenih spektara iona elemenata koji se nalaze u analiziranom uzorku. Elementi se identificiraju na temelju karakterističnih spektra masa njihovih iona ( $m/z$  vrijednosti), a njihove koncentracije se određuju pomoću intenziteta karakterističnih maksimuma u spektru koji su proporcionalni koncentraciji. ICP-MS je izuzetno pouzdana i osjetljiva metoda koja se primjenjuje za rutinsko kvalitativno i kvantitativno određivanje tragova elemenata u različitim uzorcima, uključujući uzorke pitke i otpadne vode.



### *Stabilnost fotokatalizatora s obzirom na kitozan*

Stabilnost fotokatalitičkog sloja s obzirom na potencijalno otapanje kitozana tijekom reakcije određena je analizom ukupnog ugljika i ukupnog organskog ugljika (TC i TOC) na instrumentu *Shimadzu TOC-V<sub>CSN</sub>*.

### **3.4.2.2. Određivanje fizičko-kemijskih, morfoloških i toplinskih značajki fotokatalizatora**

Specifična površina, volumen i raspodjela volumena pora te srednji promjer pora katalizatora određeni su pomoću adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pri 77K. Mjerenja su provedena na instrumentu *Micrometrics ASAP 2000*, a programski paket je uključivao Brunauer-Emmett-Tellerov (BET) i Langmuirov model za određivanje specifične površine katalizatora, *t*-plot analizu (Harkins-Jura jednadžba) i raspodjelu veličine pora (Barett-Joyner-Halendeov model).

Morfološke značajke nosača (lan/poliester/pamuk, stakleno roving platno) prije i nakon nanošenja sloja fotokatalizatora određene su pomoću pretražne elektronske mikroskopije (engl. SEM – *scanning electron microscope*) na uređaju *FE-SEM, MIRA Tescan*. SEM metoda zasniva se na pretraživanju površine ispitivanog uzorka s precizno usmjerenim snopom elektrona koji pobuđuje elektrone u atomima uzorka. Energija pobuđenih elektrona u uzorku mjeri se na specijalnim detektorima te se računalnom obradom signala stvara tzv. pseudo-slika. Prije SEM analize izvršeno je neparivanje uzoraka legurom zlata i paladija primjenom opreme *SC7620 Mini Sputter coater* u cilju povećanja električne vodljivosti uzoraka. Izmjeren je i kemijski sastav fotokatalitičkog sloja provedbom EDX analize na istom instrumentu. Analiza je provedena na uzorcima koji nisu prethodno obrađeni (napareni), a sastav je određen u jednoj točki čiji je položaj određen na SEM prikazu.

Kristalna struktura pripremljenog katalizatora određena je pomoću difrakcije rendgenskih zraka (XRPD engl. *X-Ray Powder Diffraction*) primjenom difraktometra *Shimadzu 6000*. Kao izvor zračenja korišten je  $\text{CuK}\alpha$  s Ni filterom na 40 kV i 30 mA u rasponu Braggovih kuteva  $5 < \theta < 60$ . Podaci su prikupljeni u koracima od 0,020 te u vremenskim intervalima od 1 sekunde. Analizirani su uzorci fotokatalizatora prije i nakon provedenih fotokatalitičkih reakcija te prije i nakon žarenja polaznog uzorka  $\text{TiO}_2$ .

Kemijski sastav fotokatalizatora određen je i primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR). Pritom je korišten ATR (engl. *Attenuated total*

reflection) modul *Perkin Elmer UATR Two* na uređaju *Perkin Elmer Spectrum Two*. Mjerenja su provedena u rasponu valnih brojeva od 4000 do 450  $\text{cm}^{-1}$ , s rezolucijom snimanja od 4  $\text{cm}^{-1}$  u 8 skenova po snimanju.

Termogravimetrijske analize pripremljenog kitozan/ $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora prije i nakon primjene pri fotokatalitičkoj razgradnji provedene su na termogravimetrijskom analizatoru *TA instruments Q500* (TGA). Promjena mase uzoraka izmjerena je u području temperatura od 20 do 1000  $^\circ\text{C}$ .

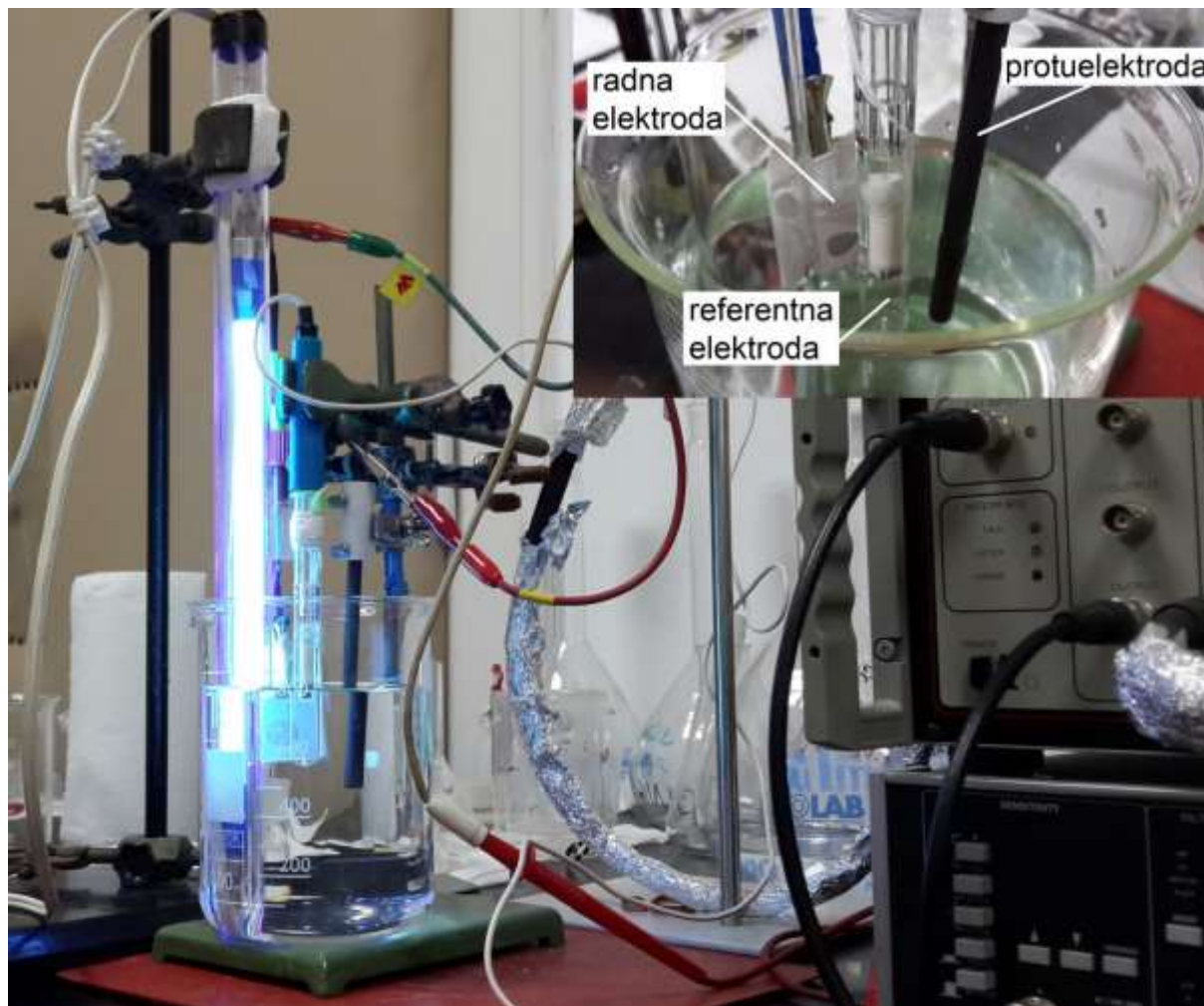
### 3.4.3. Elektrokemijsko određivanje aktivnosti fotokatalizatora

U cilju detaljnog uvida u aktivnost fotokatalizatora provedena su i dodatna elektrokemijska mjerenja. Mjerenja su provedena na aparaturi upravljanoj računalnom sastavljenoj od potencioštata/galvanostata EG&G Princeton Applied Research model 263A i analizatora frekvencija (MODEL 5210) uz odgovarajuću elektrokemijsku ćeliju sa troelektrodnim sustavom.

Troelektrodna ćelija bila je sastavljena od radne elektrode, protuelektrode i referentne elektrode. Grafitni štapić korišten je kao protuelektroda, a zasićena kalomel elektroda (ZKE) čiji potencijal je iznosio +0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu korištena je kao referentna elektroda. Svi potencijali u radu iskazani su u odnosu na ZKE. Elektrokemijska ćelija prikazana je na slici 3.6. Kvarcna kiveta korištena je za pozicioniranje izvora UV zračenja unutar ćelije. Radne elektrode su bile izrađene u obliku pločice od nehrđajućeg čelika AISI 304. U sustavu su za mjerenja potencijala otvorenog kruga korištene samo radna i referentna elektroda dok je protuelektroda predviđena za zatvaranje strujnog kruga prilikom voltometrijskih mjerenja.

Čelične elektrode brušene su brusnim papirima finoće 600, 800 i 1200 (prosječna veličina čestica brusnog papira iznosila je 25,8; 21,8 i 15,3  $\mu\text{m}$ ). Između svakog brušenja čelična elektroda ispirana je destiliranom vodom. Elektrode su zatim odmašćivane u etanolu tijekom 3 minute u ultrazvučnoj kupelji te su nakon toga osušene. Na svaku elektrodu nalijepljena je traka s otvorom površine 1  $\text{cm}^2$ , a osim spomenute površine kružnog presjeka, cijela elektroda bila je potpuno izolirana trakom. Na površinu kružnog oblika od 1  $\text{cm}^2$  nanosena je suspenzija  $\text{TiO}_2$  P25 u vodi te suspenzija  $\text{TiO}_2$  P25 u kitozanu. U oba slučaja korištena je ista koncentracija  $\text{TiO}_2$  od 64,1  $\text{g L}^{-1}$ . Elektrode s nanesenim suspenzijama  $\text{TiO}_2$

sušene su 24 sata u mraku. Sustav za voltametrijsko određivanje aktivnosti fotokatalizatora prikazan je na slici 3.4.



**Slika 3.4.** Sustav za voltametrijsko određivanje aktivnosti fotokatalizatora

### 3.5. Fotokatalitička razgradnja herbicida - opis eksperimentalnog sustava

#### *Preliminarna ispitivanja*

Nakon pripreme imobiliziranog sloja fotokatalizatora i određivanja njegovih fizičko-kemijskih, morfoloških i toplinskih značajki slijedila su preliminarna ispitivanja u kojima je ispitana ponovljivost eksperimentalnih rezultata utjecaj radnih uvjeta provedbe procesa (npr. pH i sl.) na stabilnost fotokatalizatora, ispitivanje toplinske razgradnje herbicida pri radnim temperaturama bez prisutnosti fotokatalizatora te doprinos fotolize ukupnoj razgradnji odabranih herbicida. Usporedbom imobiliziranih slojeva pripremljenih na različitim nosačima odabran je prikladan nosač fotokatalitičkog sloja. Eksperimentalno je određena izoelektrična točka imobiliziranog sloja kao i vrijeme potrebno za postizanje ravnotežne adsorpcije na

površini sloja. Fotokatalitičkim mjerenjima prethodila je usporedba fizičko-kemijskih značajki komercijalnih uzoraka  $\text{TiO}_2$  (Evonik/Degussa i Millennium) prije i nakon toplinske obrade (kalciniranje do  $500^\circ\text{C}$ ). Tijekom preliminarnih eksperimentalnih reakcija fotokatalitičke razgradnje, uzorci su korišteni i za identifikaciju glavnih međuprodukata razgradnje odabranih herbicida prema ranije opisanom postupku (poglavlje 3.4.1.).

Nakon preliminarnih ispitivanja slijedila su istraživanja u kojima je ispitana učinkovitost fotokatalizatora pri fotokatalitičkoj razgradnji odabranih herbicida u promatranom eksperimentalnom sustavu. Kao što je ranije opisano, imobilizirani sloj fotokatalizatora je smješten unutar reaktora pomoću modula (inoks okvir) položenog neposredno uz stijenku reaktora. Prisutnost deaktivacije fotokatalizatora ispitana je periodičkim ponavljanjem fotokatalitičke razgradnje pri istim radnih uvjeta.

Reakcije fotokatalitičke razgradnje odabranih herbicida provedene su u nekoliko izvedbi fotoreaktora:

- a) u standardnoj izvedbi kotlastog reaktora anularnog tipa (uz uporabu elektromagnetskog miješala)(R1),
- b) u kotlastom reaktoru anularnog tipa sa recirkulacijom reakcijske smjese (R2) i
- c) u fotoreaktoru protočnog tipa (R3).

Za iniciranje fotorazgradnje komercijalne UV lampe, smještene u centralnom dijelu reaktora:

- a) UV-C germicidna lampa ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , 8 W)
- b) UV-A lampa ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 8 i 15 W),
- c) UV LED traka ( $\lambda = 395 \text{ nm}$ , 7,2 i 14,4 W) smještena neposredno uz površinu fotokatalitičkog sloja.

Intenzitet UV zračenja iz navedenih izvora izmjeren je pomoću UVX radiometra s odgovarajućom sensorima: UVX-25 za UV-C zračenje i UVX-36 za UV-A zračenje. Zbog moguće neravnomojne raspodjele intenziteta zračenja po dužini UV lampe završni dijelovi UV-C i UV-A lampe izolirani su inertnim trakama. Intenzitet zračenja pojedinih izvora zračenja mjeren je periodički kako bi se pratila stabilnost izvora tijekom provođenja eksperimentalnog rada. Temperatura reakcije pri fotokatalitičkoj razgradnji održavana je na željenoj vrijednosti ( $25 - 75^\circ\text{C}$ ) pomoću protočnog tipa termostata (Julabo, Model ED - Heating Immersion Circulator), pri čemu je destilirana voda zadane temperature cirkulirala kroz vanjski plašt reaktora. U pojedinim serijama eksperimenata provedena je aeracija reakcijske smjese pri konstatnim protocima komprimiranog zraka (od 0 do  $500 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida provedena je pri različitim radnim uvjetima, kao što je navedeno u tablici 3.8. pH otopine podešavan je na željenu vrijednost (pH: 3 - 10) dodavanjem otopine  $H_3PO_4$ , odnosno otopine  $NH_3$ .

**Tablica 3.8.** Pregled radnih uvjeta pri provođenju fotokatalitičke razgradnje odabranih herbicida

Varijabla	Raspon vrijednosti
Temperatura	25 – 75 °C
Početna koncentracija herbicida	
dikamba	25 mg L <sup>-1</sup>
terbutilazin	0,5 – 5 mg L <sup>-1</sup>
acetoklor	20 mg L <sup>-1</sup>
pH	3 – 10
Protok recirkulacije	50 – 300 mL min <sup>-1</sup>
Masa katalitičkog sloja	0,3500 – 2,0361 g
Površina fotokatalitičkog sloja	320 cm <sup>2</sup>
Protok zraka pri aeraciji	0 – 500 mL min <sup>-1</sup>
Valna duljina izvora zračenja	
UV-C germicidna lampa	254 nm
UV-A lampa	365 nm
UV LED traka	395 nm
Snaga izvora zračenja	
UV-C germicidna lampa	8 W
UV-A lampa	8 i 15 W
UV LED traka	7,2 W

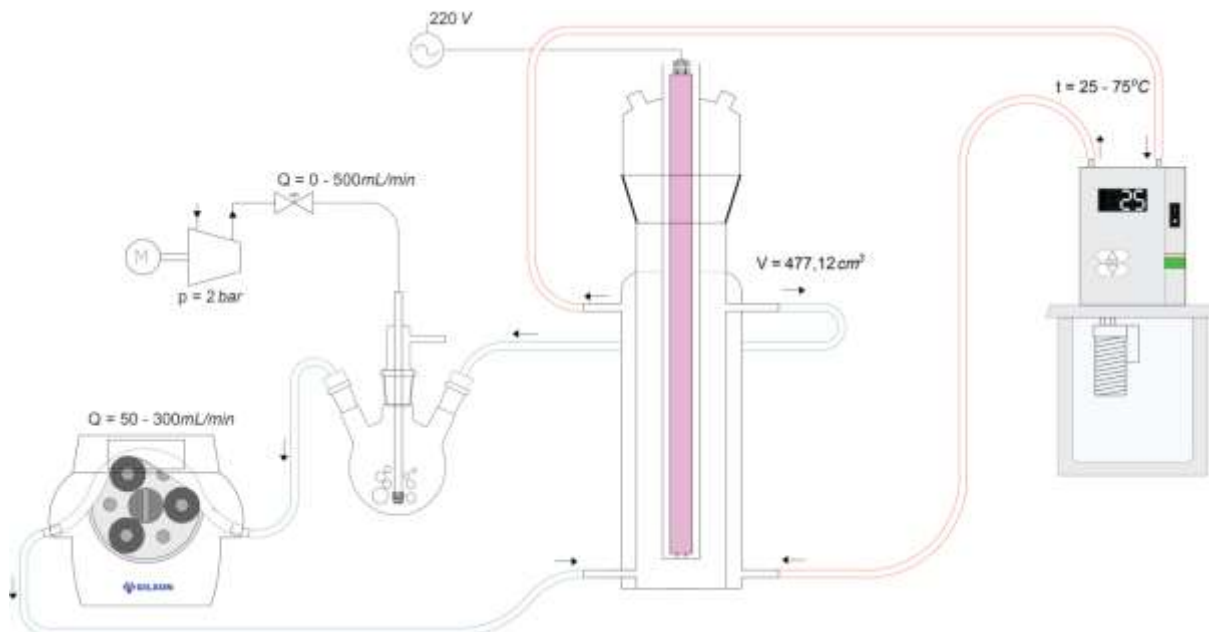
Istraživanja su provedena na eksperimentalnom sustavu prikazanom na slici 3.5. Detaljna shema eksperimentalnog reaktora dana je na slikama 3.6. odnosno 3.7. Eksperimentalni reakcijski sustav uključivao je peristaltičku pumpu koja je omogućivala recirkulaciju reakcijske smjese u fotoreaktoru, aerator/spremnik s modelnim otopinama herbicida, mjerilo protoka komprimiranog zraka na ulazu u aerator/spremnik s reakcijskom smjesom, fotokatalitički reaktor anularnog tipa sa impregniranim slojem fotokatalizatora, UV lampu smještenu u centralnom dijelu reaktora (izuzev eksperimenata u kojima je korištena UV LED traka bila smještena neposredno uz fotokatalitički sloj), termostat pomoću kojeg je

održavana željena temperatura u fotoreaktoru te *on line* sustav za akviziciju podataka i praćenje tijeka reakcije.

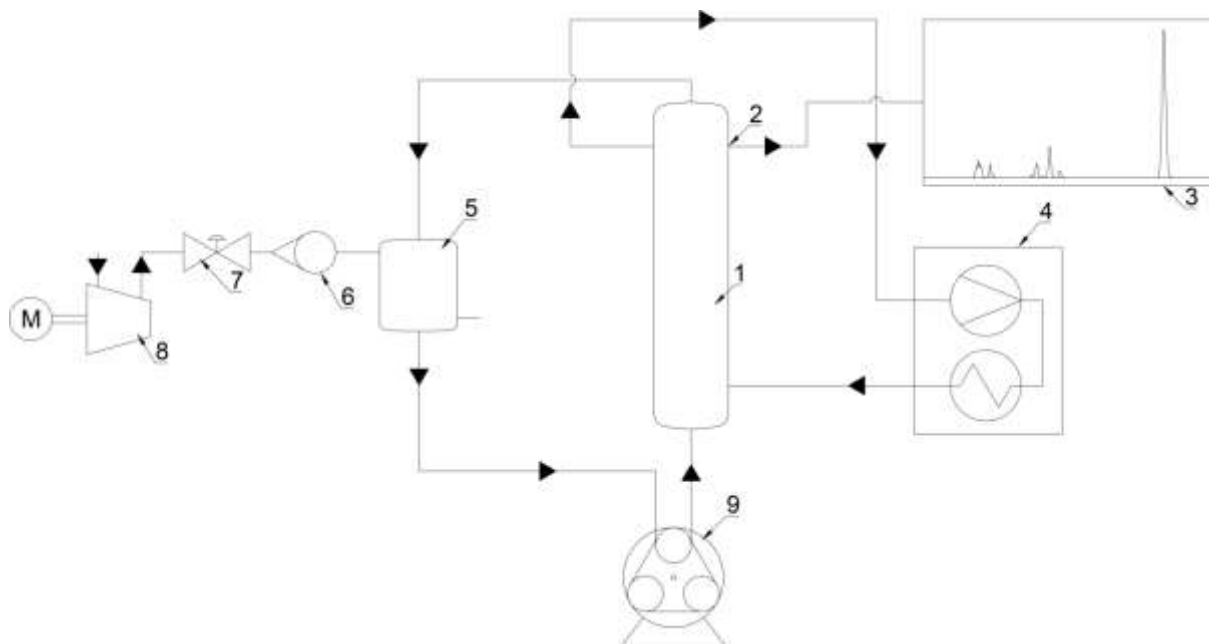
Analiza tijeka reakcije provođena je u određenim vremenskim intervalima uzimanjem uzoraka reakcijske smjese pomoću šprice volumena 0,5 mL, vodeći računa da ukupni volumen uzoraka uzet za analizu bude beznačajan u odnosu na ukupni volumen reakcijske smjese u reaktoru (600 mL). Na početku reakcije, tj. kad je reakcija bila najbrža, intervali uzimanja uzoraka reakcijske smjese bili su učestaliji. Neposredno prije fotokatalitičkih mjerenja određivano je vrijeme neophodno za postizanje ravnotežne adsorpcije modelnih komponenata (herbicida) na površini fotokatalizatora. Nakon toga upaljena je odgovarajuća UV lampa i započeta su fotokatalitička mjerenja. Kod fotolitičkih reakcija mjerenja su započeta nakon uspostavljanja stacionarnih uvjeta rada. Fotokatalitička i fotolitička mjerenja su provođena do potpune razgradnje odabranog herbicida odnosno do uspostave maksimalne konverzije (ukoliko razgradnja nije bila potpuna), za što je bilo potrebno vrijeme od 1,5 do 2 sata, zavisno od uvjeta provedbe procesa.



**Slika 3.5.a** Fotografija eksperimentalnog reaktorskog sustava i **b** fotokatalitičkog reaktora



**Slika 3.6.** Shematski prikaz eksperimentalnog reaktorskog sustava koji uključuje fotoreaktor anularnog tipa s recirkulacijom reakcijske smjese



**Slika 3.7.** Shematski prikaz reaktorskog sustava koji uključuje fotoreaktor anularnog tipa s recirkulacijom reakcijske smjese (1 – fotokatalitički anularni reaktor, 2 – mjesto za uzorkovanje, 3 – on line sustav za akviziciju podataka i obradu dobivenih kromatograma, 4 – termostat, 5 – aeracijska posuda i spremnik s reakcijskom smjesom, 6 – mjerilo protoka zraka, 7 – regulator protoka zraka, 8 – kompresor zraka, 9 – peristaltička pumpa)

#### **4. REZULTATI I RASPRAVA**

Kao što je poznato, mnogi toksični spojevi prisutni u procjednim i otpadnim vodama ne mogu se razgraditi mikrobiološkim postupcima i postupcima remedijacije, a dostupni fizikalno-kemijski i kemijski postupci obrade otpadnih voda često su vrlo skupi ili nedovoljno učinkoviti. Fotokatalitička razgradnja pokazala se prikladnim postupkom, posebice kad je potrebno ukloniti jako toksične spojeve koji u otpadnim vodama ponekad dolaze u vrlo malim koncentracijama. Iz toga razloga je cilj ovog rada bio razvoj naprednog fotokatalitičkog procesa koji će omogućiti uklanjanje herbicida iz otpadnih i procjednih voda. Kao modelne komponente izabrana su tri herbicida koji se često primjenjuju u praksi kao sastavni dio komercijalnih pripravaka i koji su istovremeno predstavnici karakterističnih skupina pesticida: a) terbutilazin (N2-terc-butyl-6-klor-N4-etil-1,3,5-triazin-2,4-diamin) - triazinski herbicid, b) dikamba (3,6-dikloro-2-metoksibenzojeva kiselina) - organoklorni derivat benzojeve kiseline i c) acetoklor (2-kloro-N-(etoksimetil)-N-(2-etil-6-metilfenil) acetamid) - predstavnik kloracetanilidnih herbicida.

U cilju jednostavnije interpretacije rezultata dobivenih tijekom opsežnih teorijskih i eksperimentalnih istraživanja rasprava je podijeljena u nekoliko cjelina. Provedbi fotokatalitičke razgradnje odabranih modelnih spojeva prethodila je priprema imobiliziranog sloja fotokatalizatora i njegova karakterizacija, što je opisano u uvodnom dijelu rasprave. Detaljno su ispitane fizikalno-kemijske značajke fotokatalitičkog sloja odnosno uloga kitozana koji je korišten kao sredstvo za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  – fotokatalitički aktivne komponente na odgovarajuće nosače. Tijekom pripreme fotokatalitičkog sloja korišten je relativno velik omjer  $\text{TiO}_2$  i kitozana (10:1) da bi se postigla optimalna fotokatalitička aktivnost poluvodiča i da bi se istovremeno zadržala prihvatljiva adsorpcijska svojstva kitozana tijekom imobilizacije. U nastavku rasprave dan je naglasak na izučavanje stabilnosti fotokatalitičkih slojeva nanesenih na različite materijale te utjecaj različitih parametara pripreme na stabilnost.

Slijedi iscrpan opis preliminarnih ispitivanja kojima se željela utvrditi ponovljivost eksperimentalnih rezultata i toplinska stabilnost odabranih herbicida u području radnih temperatura fotokatalitičke razgradnje. Nakon toga slijedi usporedba različitih nosača fotokatalitički aktivnog sloja i izbor najprihvatljivijeg odnosno najstabilnijeg nosača fotokatalitičkog sloja. Nosač koji se pokazao najboljim korišten je za fotokatalitičku



razgradnju terbutilazina odnosno u svim daljnjim eksperimentima. Uvodna istraživanja pripremljenog fotokatalitičkog sloja na izabranom nosaču uključivala su ispitala ispitivanje vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta na površini fotokatalitičkog sloja neposredno prije pokretanja fotokatalitičke razgradnje (odnosno prije uključivanja odgovarajućeg izvora pobude). S obzirom na moguću promjenu fizikalno-kemijskih značajki fotokatalizatora zavisno od uvjeta provedbe procesa (npr. zbog utjecaja pH) eksperimentalno je određena izoelektrična točka pripremljenog TiO<sub>2</sub>/kitozan fotokatalizatora. U cilju usporedbe ispitani su različiti uzorci TiO<sub>2</sub>, a s obzirom da se komercijalni TiO<sub>2</sub>, koji je poznat pod oznakom P25 (proizvođač Degussa/Evonik) pokazao najboljim on je korišten u nastavku istraživanja. Osim uobičajenih fotokatalitičkih istraživanja provedena su i dodatna elektrokemijska mjerenja, tj. ispitana je fotokatalitička učinkovitost pripremljenog fotokatalizatora mjerenjem potencijala otvorenog kruga uz uporabu UV C lampe kao izvora pobude. Slijede istraživanja koja su se odnosila na identifikaciju međuprodukata razgradnje ključnih za razumijevanje mehanizma razgradnje, koja su provedena primjenom spregnute LC-MS metode.

Nakon eksperimenata provedenih u anularnom reaktoru uz recirkulaciju reakcijske smjese provedena je serija eksperimenata kojima se želio ispitati utjecaj različitih radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičke razgradnje terbutilazina i ostalih modelnih komponenata, a zatim je ispitana fotokatalitička razgradnja smjese modelnih komponenata u različitim izvedbama reaktora.

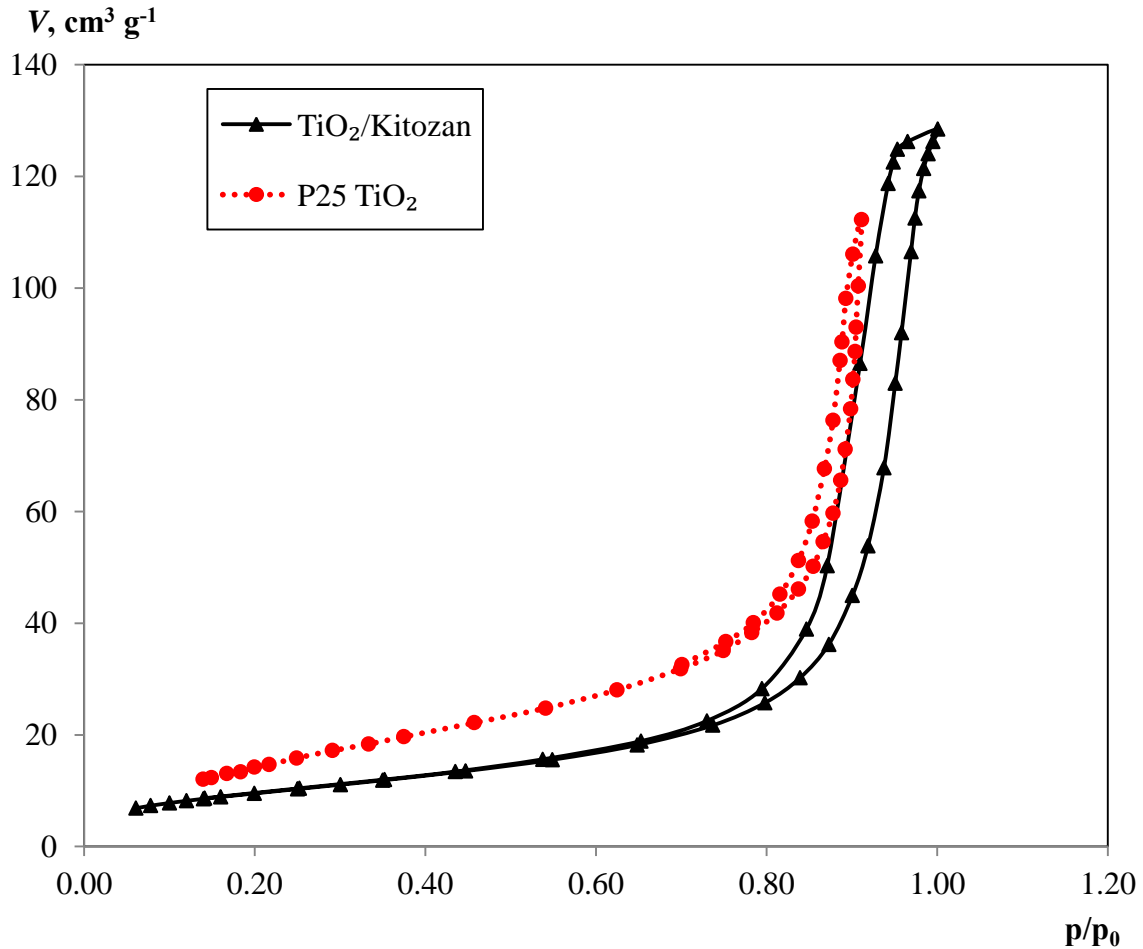
Završni dio provedenih istraživanja odnosi se na kinetičku analizu te predlaganje odgovarajućih kinetičkih modela i modela reaktora, uključujući i procjenu parametara modela u cilju detaljnog opisivanja promatranog eksperimentalnog sustava.

#### **4.1. Priprava i detaljna karakterizacija fotokatalitičkog sloja**

##### ***Određivanje specifične površine katalizatora***

Na slici 4.1. dana je usporedba adsorpcijskih izoterma komercijalnog P25 TiO<sub>2</sub> katalizatora i uzorka modificiranom primjenom kitozana. Karakteristične fizičke značajke, kao što su specifična površina ( $S_{\text{BET}}$ ), ukupni volumen pora i prosječni promjer pora pripremljenog TiO<sub>2</sub>/kitozan fotokatalizatora prikazane su u tablici 4.1. Kao što se može uočiti dodatak kitozana dovodi do očekivanog smanjenja specifične površine fotokatalizatora što se

može objasniti djelomičnim začepjenjem pora. Kao što je vidljivo na slici 4.1. dobivene su izoterme tipa IV s karakterističnom petljom histereze tipa H3 prema Brunauer-Deming-Deming-Tellerovoj (BDDT) klasifikaciji<sup>[303]</sup> što ukazuje na prisutnost mezopora dimenzija 2 – 50 nm. Petlja histereze TiO<sub>2</sub>/kitozan fotokatalizatora je relativno uska, a pojavljuje se na višim relativnim tlakovima u odnosu na polazni komercijalni TiO<sub>2</sub> uzorak (tj. između 0,8 i 1), pri čemu je prisutno manje makropora (> 50 nm).



**Slika 4.1.** Adsorpcijske izoterme komercijalnog P25 TiO<sub>2</sub> i pripremljenog fotokatalizatora modificiranog kitozanom (TiO<sub>2</sub>/kitozan)

Rezultati prikazani u tablici 4.1. podudarni su s rezultatima prikazanim na slici 4.1., pri čemu je ukupni volumen pora TiO<sub>2</sub>/kitozan katalizatora veći je u odnosu na komercijalni P25 TiO<sub>2</sub> međutim njegov prosječni promjer pora je manji što vjerojatno ukazuje na veći udio mezopora uz smanjenje udjela makropora. Maseni udio kitozana od cca. 10 % u uzorku TiO<sub>2</sub>/kitozan povezuje se s odgovarajućim adsorpcijskim svojstvima fotokatalizatora što se

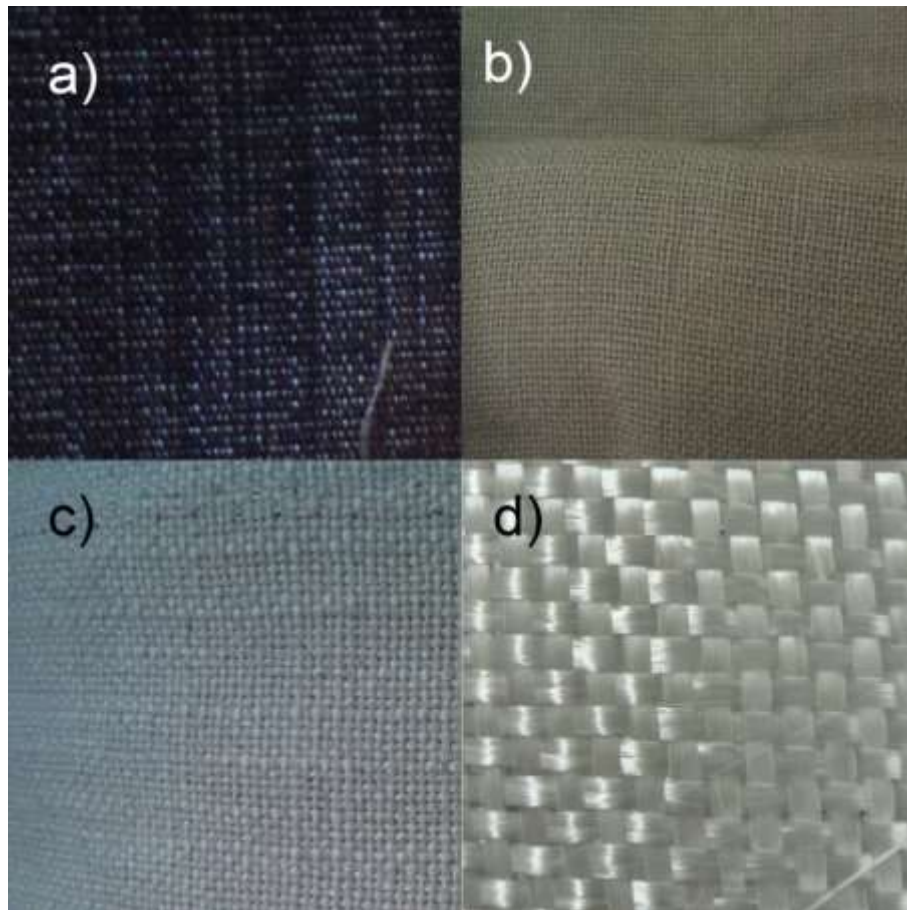
objašnjava prisutnošću hidroksilnih i aminoskupina koje poboljšavaju adsorpciju organskih modelnih spojeva na površini sloja fotokatalizatora.

**Tablica 4.1.** Fizičke značajke katalizatora određene BET metodom

Uzorak	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{p}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{\text{p}}, \text{nm}$
TiO <sub>2</sub> /kitozan	35.44	0.1960	21.19
P25 TiO <sub>2</sub>	58.16	0.1374	23.20

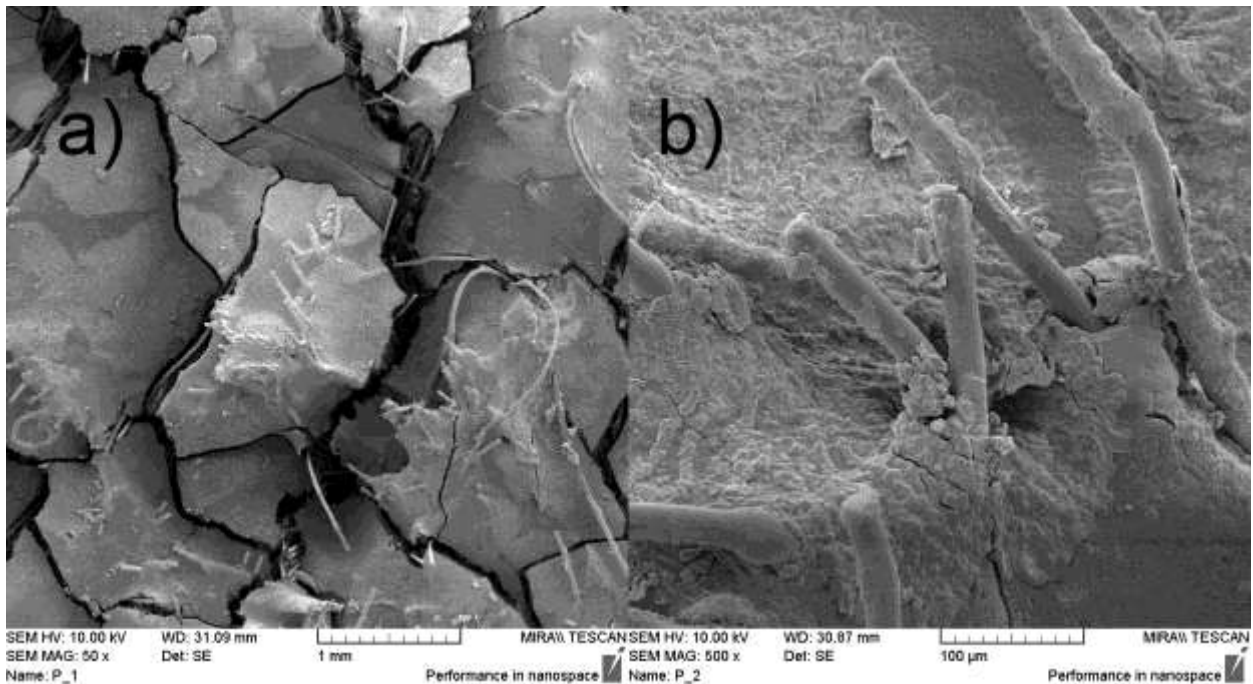
#### *Određivanje morfoloških značajki katalizatora*

Morfologija inertnog nosača i imobiliziranog sloja fotokatalizatora nanesenog na odgovarajuće nosače određena je primjenom pretražne elektronske mikroskopije, dok je sastav sloja određen analizom energije dispergiranih X-zraka. Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu rada, za pripremu imobiliziranog fotokatalitičkog sloja primijenjeno je nekoliko različitih materijala (nosača). Jedan od kriterija pri izboru materijala bila je priprema odgovarajućeg fotokatalitičkog modula koji bi se mogao lako umetnuti u anularni reaktor te prema potrebi promijeniti. Materijali koji su pokazali prihvatljivu adheziju kitozana i katalitičkog sloja ispitani su primjenom SEM mikroskopa. Imobilizacija je ispitana primjenom različitim tkanih materijala, kao što su: poliester - zbog prihvatljive mehaničke čvrstoće i kemijske inertnosti, lan/pamuk - zbog dobrih adhezijskih svojstava pamuka i lana, lan/poliester/pamuk- zbog kombinacije mehaničke čvrstoće i adhezijskih svojstava i staklena vlakna -zbog velike mehaničke čvrstoće, kemijske inertnosti i adhezijskih svojstava.



**Slika 4.2.** Materijali korišteni za imobilizaciju suspenzije  $\text{TiO}_2$ /kitozan, a) poliester, b) lan/pamuk, c) lan/poliester/pamuk i d) stakleno platno

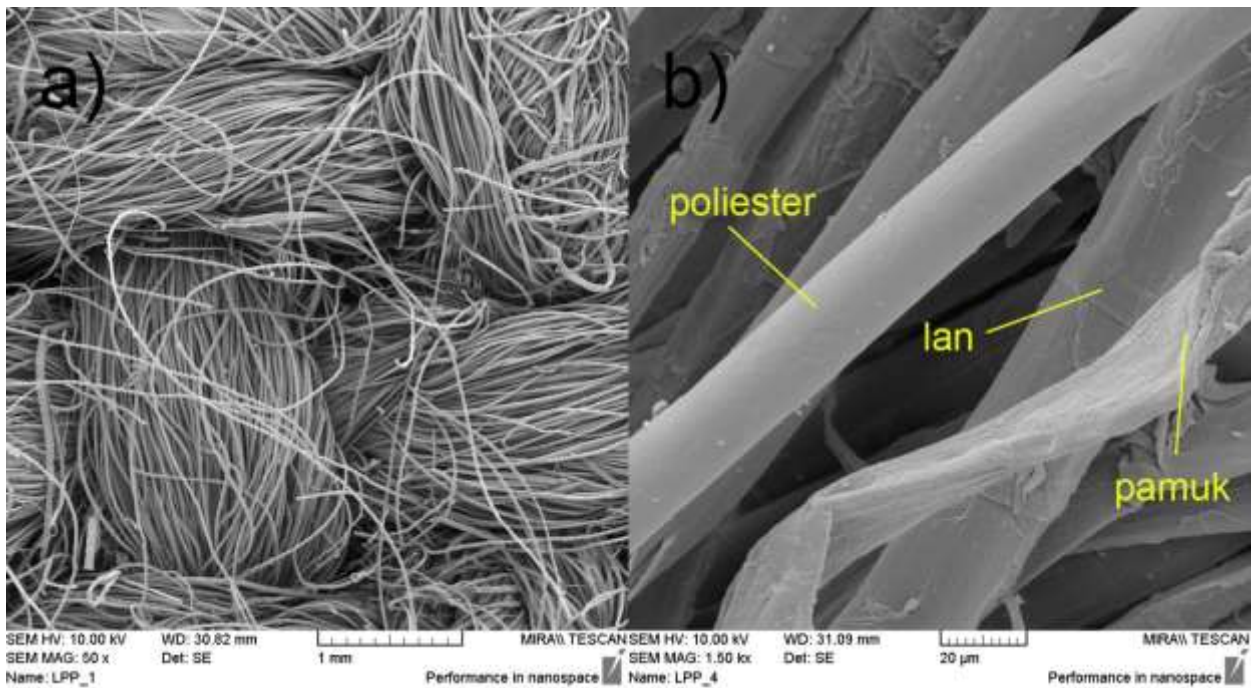
Pri sušenju fotokatalizatora na pamuk/lan kao nosaču materijal nosača se potpuno deformirao, na materijalu se zadržavalo jako malo suspenzije, a uzorak nije bio prikladan za SEM analizu zbog skidanja fotokatalitičkog sloja s površine nosača. Poliester se pokazao nešto boljim izborom, ali nakon nisu postignute zadovoljavajuće mehaničke značajke fotokatalizatora. Fotokatalizator s lan/poliester/pamukom kao potencijalnim nosačem katalitičke komponente pokazivao je vrlo dobra svojstva, sloj na nosaču bio je vrlo stabilan i nije dolazilo do otpadanja sloja pri savijanju materijala. Stakleno platno se sastojalo od tankih vlakana na koje se može nanijeti jako mala masa katalizatora, a što je posebno važno, prilikom sušenja nije dolazilo do skidanja katalitičkog sloja niti do deformacije materijala. Dobiveni fotokatalizator bio je vrlo fleksibilan i u potpunosti je ispunjavao kriterije vezane uz potencijalnu uporabu. Na slici 4.3. prikazani su rezultati SEM analize poliesteru kao nosaču. Kao što je vidljivo tijekom sušenja dolazi do raslojavanja i pucanja katalitičkog sloja što rezultira lošim mehaničkim značajkama.



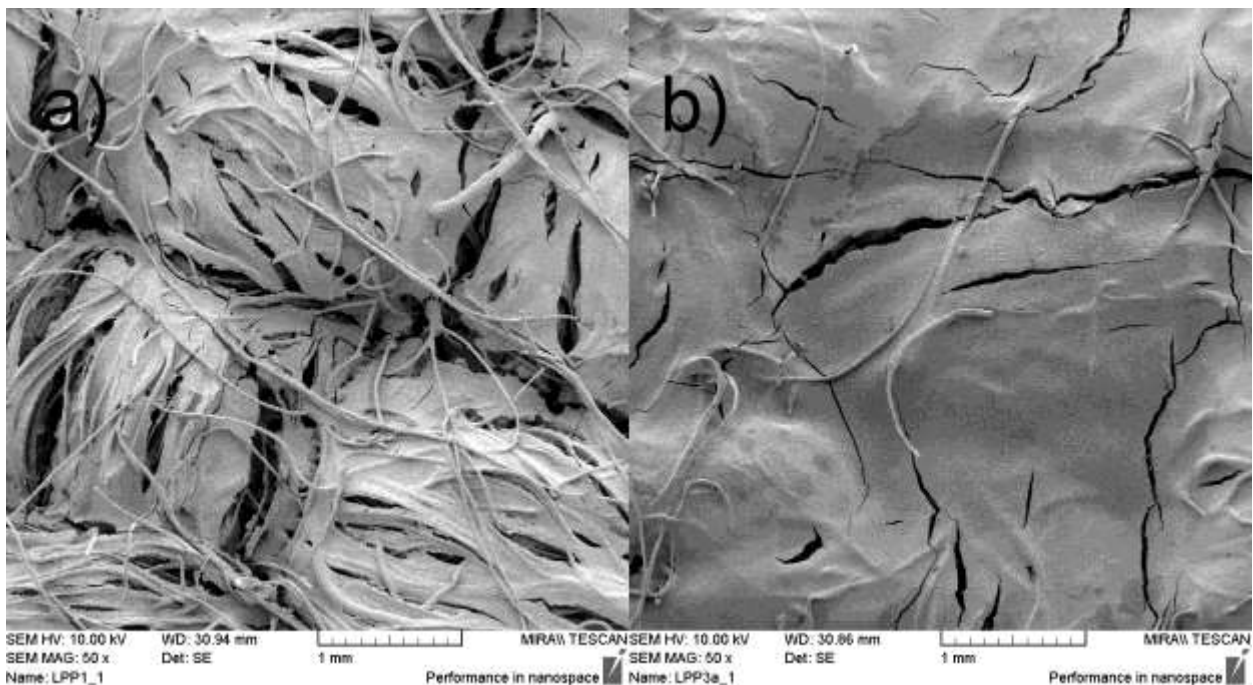
**Slika 4.3.** SEM prikaz fotokatalitičkog sloja na poliesteru, uvećanje a) 50 i b) 500 puta

Za potrebe SEM analize pripremljeno je nekoliko različitih katalizatora nanošenjem odgovarajuće suspenzije koja je sadržavala  $\text{TiO}_2$  i kitozan u jednom do četiri sloja. Značajke materijala ilustrirane su na slici 4.4, pri čemu je zaključeno da je poliester odgovoran za čvrstoću materijala, dok su površinska svojstva lana i pamuka pogodna za fiksiranje kitozana. Različiti katalizatori pripremljeni nanošenjem 1, 2 i 4 sloja na lan/poliester/pamuku kao nosaču prikazani su na slikama 4.5 i 4.6.. Sloj suspenzije nanosio se pomoću silikonskog kista, a svaki sloj se sušio 24 sata prije nanošenja sljedećeg sloja. Prije same analize provedeno je dodatno sušenje u vremenu od 48 sati. Na slici 4.5 a) vidljivo je da pri nanošenju jednog sloja dolazi do nejednolikog prekrivanja površine materijala, dio suspenzije prodire u sam materijal, a pucanje fotokatalitičkog sloja prati uzorak tkanja. Nanošenjem 2 sloja puno bolje se prekriva površina katalizatora, unatoč nastalim pukotinama nema trusenja sloja prilikom savijanja dobivenog katalizatora (sl. 4.5. b). Slika 4.6 prikazuje katalizator s 4 sloja na materijalu, pri čemu su sva vlakna potpuno prekrivena te je dobiven homogen sloj. Unatoč tome što se u sloju vide pukotine, sloj je stabilan prilikom savijanja. U daljnjim postupcima pripreme nanosilo se 4 sloja nastojeći pritom nanijeti što tanje slojeve radi postizanja homogenog, ujednačenog i stabilnog sloja fotokatalizatora koji potpuno i ujednačeno prekriva materijal nosača. Slika 4.7 dodatno potvrđuje da se katalitički sloj učinkovito veže na vlakna

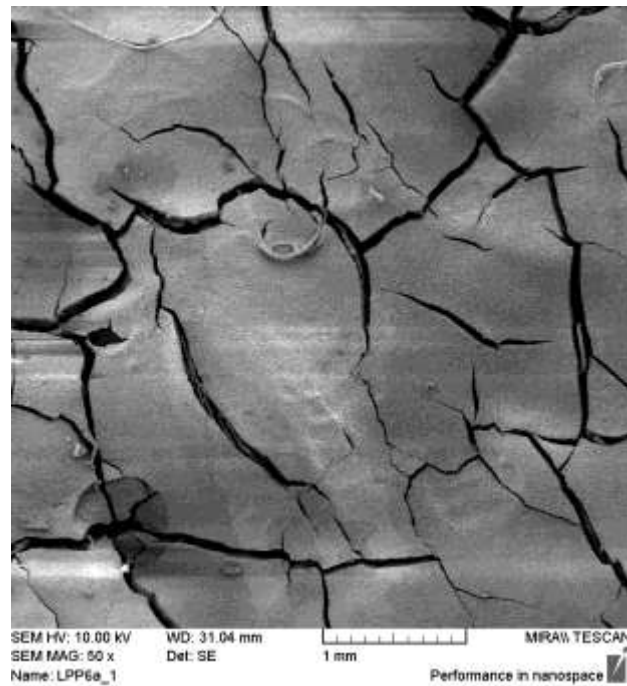
lana i pamuka, za razliku od glatkih vlakana poliester koja daju potrebnu čvrstoću pripremljenom fotokatalizatoru u usporedbi s kombinacijom lan/pamuk kao materijalom.



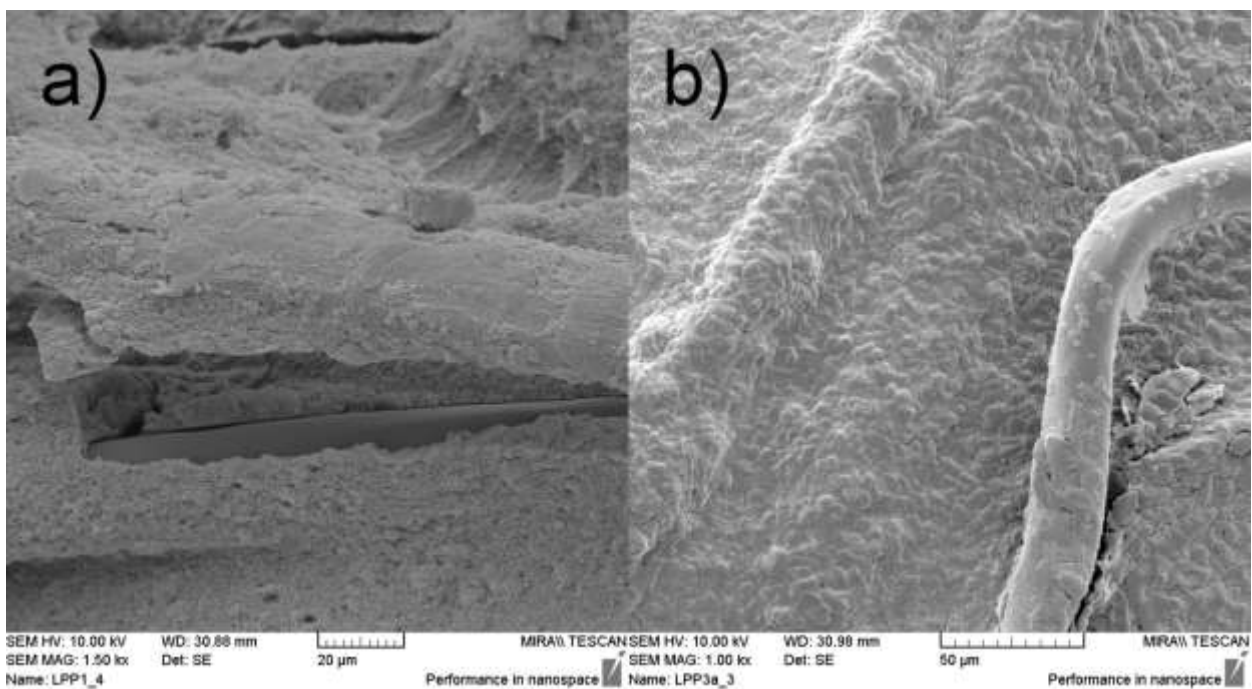
**Slika 4.4.** SEM prikaz nosača poliester/pamuk/lan prije nanošenja fotokatalitičke suspenzije; uvećanje: a) 50 i b) 1500 puta



**Slika 4.5.** SEM prikaz nosača lan/poliester/pamuk a) s jednim slojem fotokatalizatora, b) s dva sloja fotokatalizatora; uvećanje 50 puta



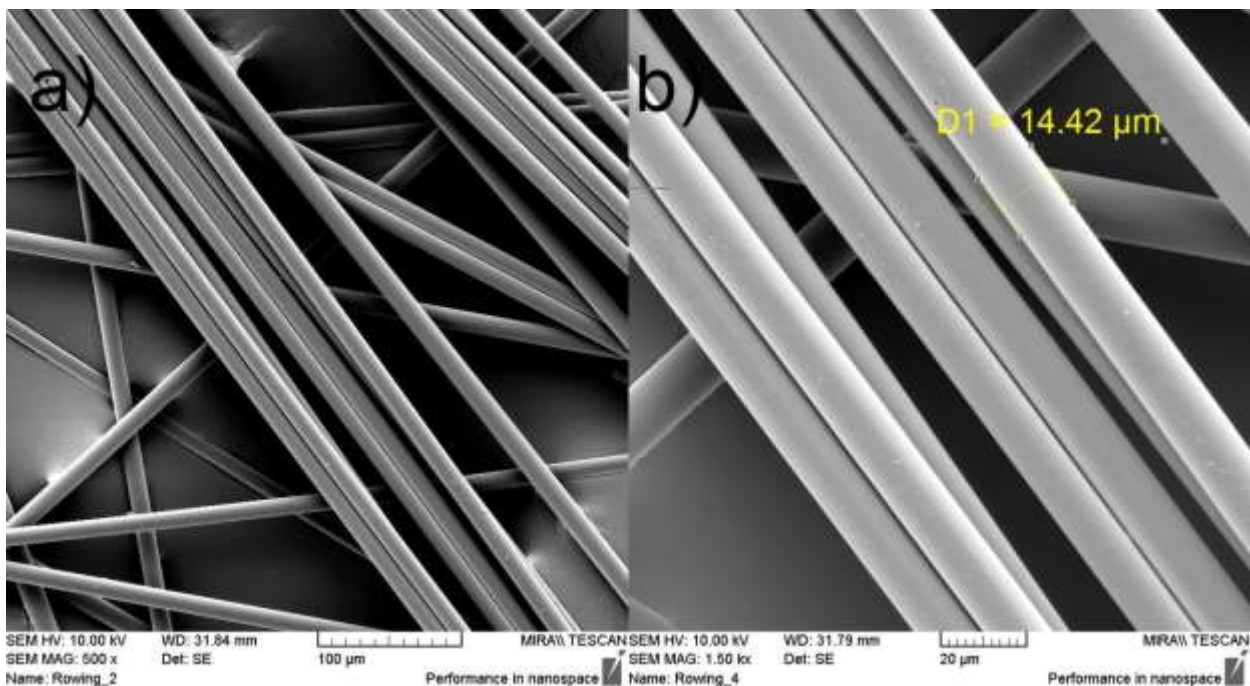
Slika 4.6. SEM prikaz nosača lan/poliester/pamuk s 4 sloja fotokatalizatora; uvećanje 50 puta



Slika 4.7. SEM prikaz nosača lan/poliester/pamuk sa impregniranim fotokatalitičkim slojem; uvećanje: a) 1000 i b) 1500 puta

Stakleno platno nije moguće promatrati pod elektronskim mikroskopom s očuvanim uzorkom tkanja, jer nije moguće pripremiti uzorak za analizu bez učvršćivanja vlakana pomoćnim vezivom. Iz tog razloga SEM prikazi na slici 4.8. prikazuju nepravilno raspoređena

staklena vlakna. Za razliku od prethodnih materijala, ovaj uzorak sastojao se od vlakna iste debljine i strukture. Vlakna izgledaju glatko kao i u slučaju poliesteru, međutim, u literaturi su poznata njegova vrlo dobra adhezijska svojstava s kitozanom.<sup>[289, 291]</sup> Uzorak staklenog platna korišten u ovom radu (koji dolazi pod nazivom RT360, proizvođač KELTEKS d.o.o.) sastojao se od vlakana promjera približno 14  $\mu\text{m}$  oblikovanih su strukturu poznatiju pod nazivom roving vez (od 12 do 16  $\mu\text{m}$  prema SEM analizi). Ispitivani su i drugi materijali kao potencijalni nosači fotokatalitičkog sloja, kao što su iglani mat i drugi roving materijali koji dolaze pod oznakom RT300 i RT400, međutim uzorak RT360 pokazao se najprikladnijim.

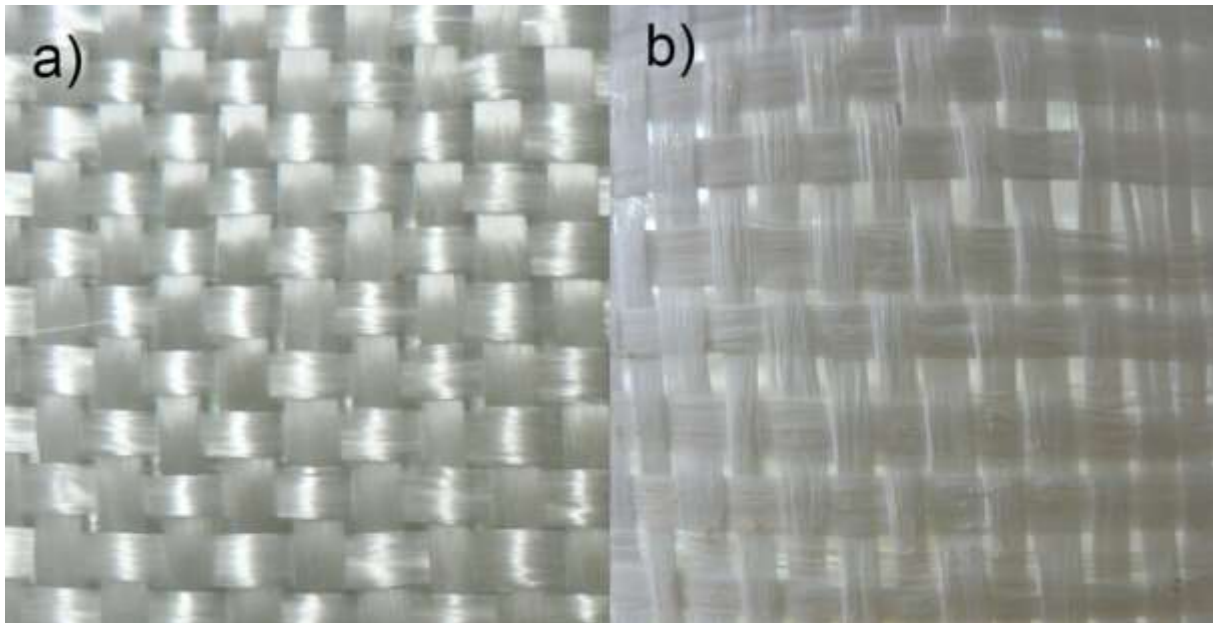


**Slika 4.8.** SEM prikaz vlakana staklenog platna prije nanošenja fotokatalitičkog sloja; uvećanje: a) 500 i b) 1500 puta

Staklena platna se u industriji primjenjuju kao komponenta u kompozitnim materijalima, obično s poliesterskim, vinilesterskim, epoksidnim i fenolnim smolama. U ovom radu pripremljen je kompozitni materijal, sastavljen od staklenog platna i smjese  $\text{TiO}_2$  i kitozana. Stakleno platno je imalo ulogu primarnog nosača fotokatalitičkog sloja, a kitozan je omogućavao učvršćivanje vlakana staklenog platna i dobro prianjanje fotokatalitičkog sloja. Na taj način dobiven je fotokatalizator koji je bio fleksibilan, lako savitljiv, s dobrim mehaničkim značajkama, a sam fotokatalitički sloj je ujednačeno prekrivao površinu nosača (slika 4.9). Osim toga, za razliku od prethodno izučavanih materijala, stakleno platno

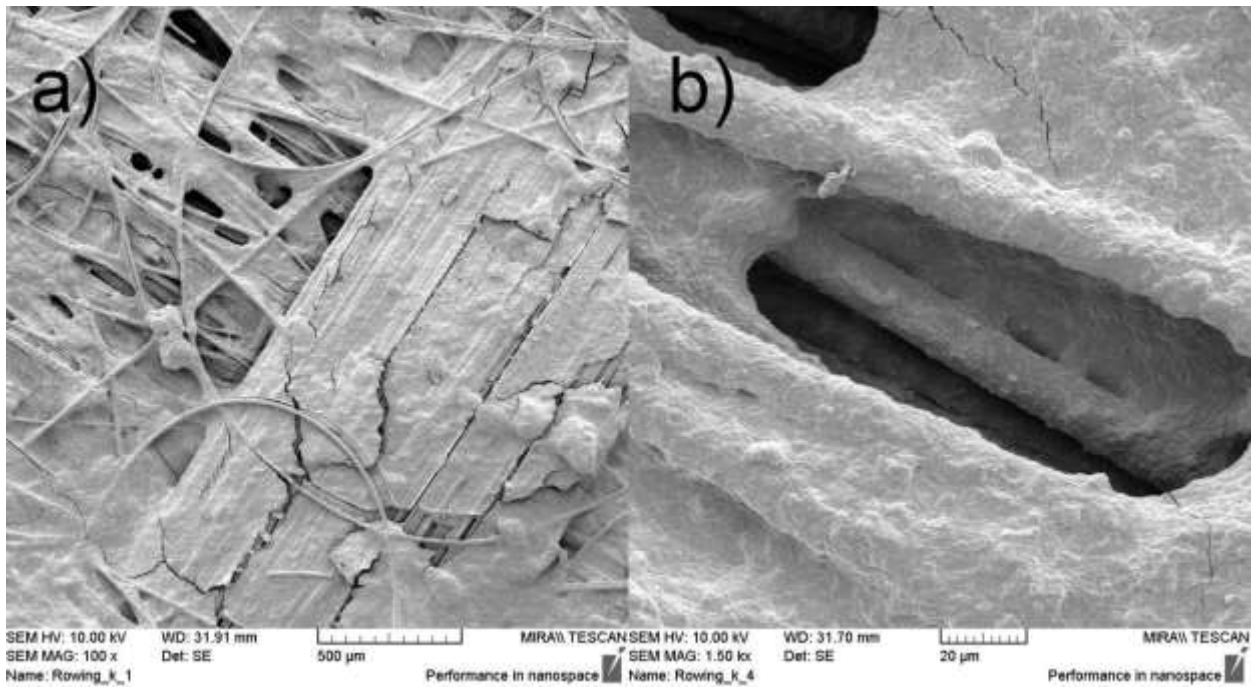


nije apsorbiralo vodu nakon uranjanja u radnu otopinu, te pritom nije dolazilo do bubrenja ili deformacije takvog materijala.

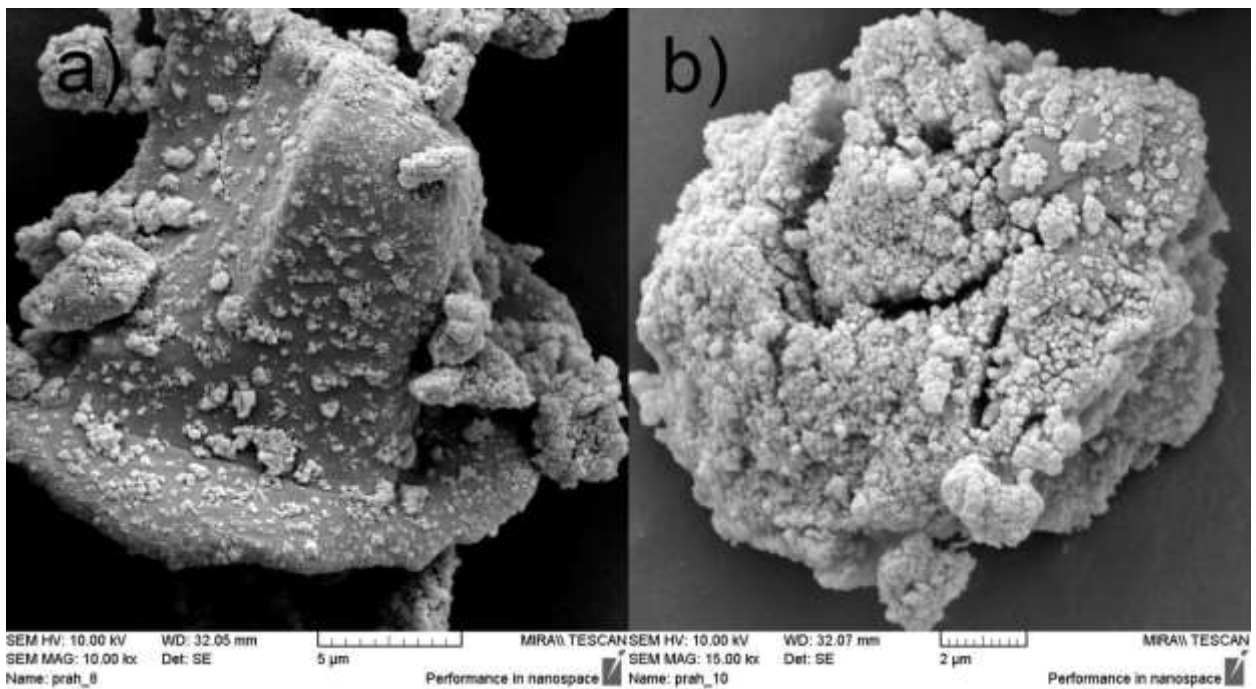


**Slika 4.9.** Stakleno platno RT360: a) prije nanošenja fotokatalitičkog sloja i b) nakon nanošenja fotokatalitičkog sloja

Na slici 4.10 je vidljivo da fotokatalitički sloj potpuno prekriva sva vlakna u materijalu, pri čemu nastaje sloj ujednačene debljine bez zaostalog naprezanja materijala, što ukazuje na dobru adheziju sloja. U usporedbi s nosačem na bazi lana/poliestera/pamuka vidljivo je da je sloj puno tanji, pa je i iskorištenje fotokatalitičkog sloja puno bolje s obzirom na pretpostavku da se reakcija odvija na samoj površini. Izmjereni su promjeri staklenih vlakana prije i nakon nanošenja fotokatalitičkog sloja (slike 4.8. i 4.10.), pri čemu je prosječni promjer staklenog vlakna na izmjerenim uzorcima iznosio 14,1  $\mu\text{m}$ , dok je promjer vlakana s fotokatalitičkim slojem iznosio 16,8  $\mu\text{m}$ . Prema tome, debljina fotokatalitičkog sloja na staklenom platnu iznosila je oko 1,35  $\mu\text{m}$ .



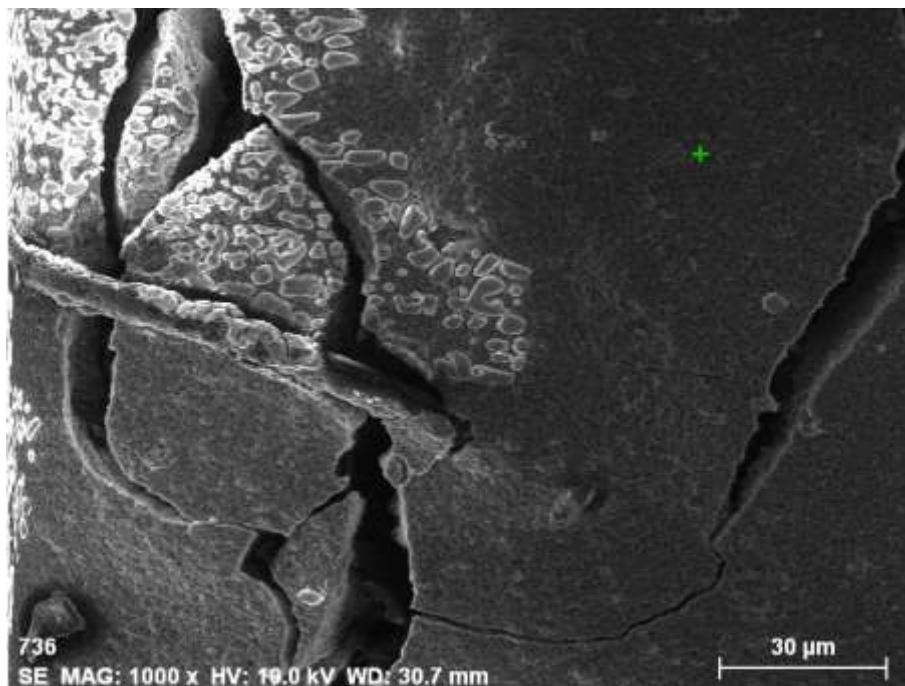
**Slika 4.10.** SEM prikaz vlakana staklenog platna nakon nanošenja fotokatalitičkog sloja, uvećanje: a) 100 i b) 1500 puta



**Slika 4.11.** Praškasti katalizator  $\text{TiO}_2$ /kitozan uvećanje: a) 10 000 i b) 15 000 puta

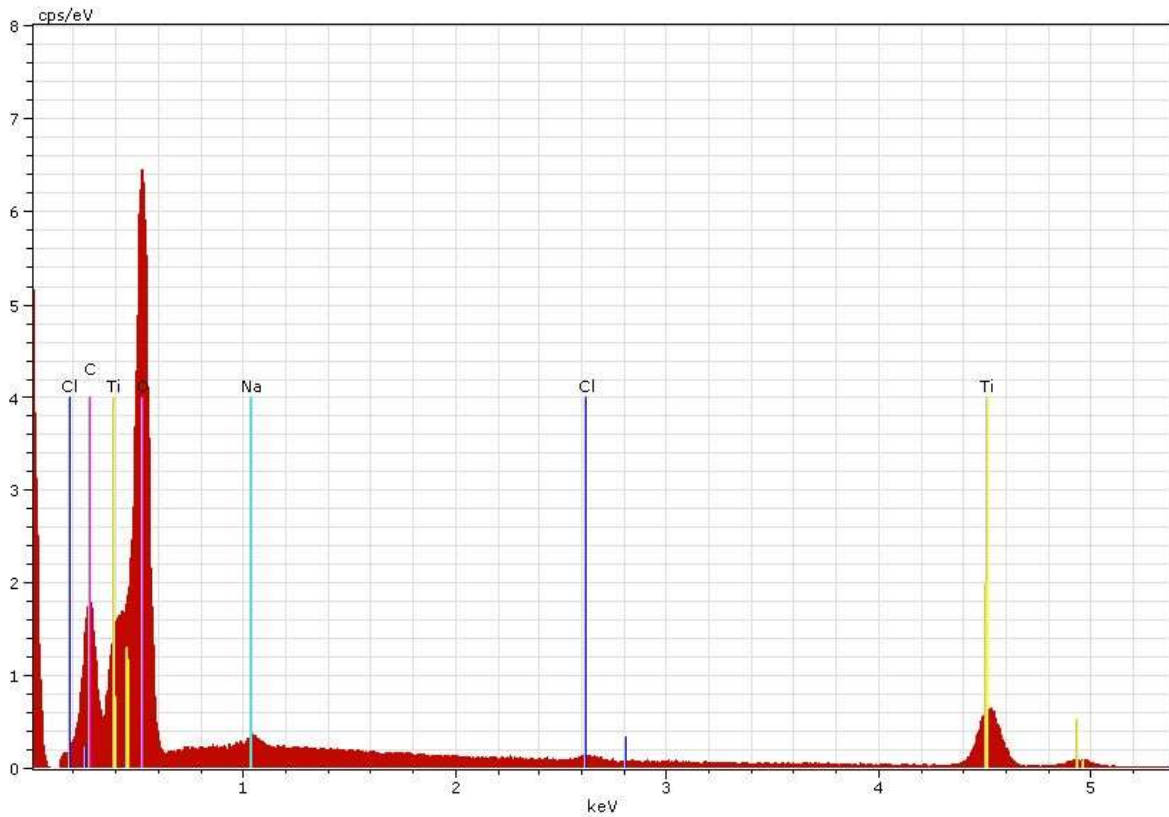
Na slici 4.11. prikazana su različita uvećanja (10 000 i 15 000 puta) fotokatalitičkog sloja bez nosača iz kojih je vidljiva struktura nastalih čestica  $\text{TiO}_2$ / kitozan, pri čemu se primjećuju veći aglomerati te mjestimično manje pukotine.

Kao što je već spomenuto određen je i kemijski sastav fotokatalitičkog sloja. Da bi bilo moguće provesti analizu, uzorci nisu prethodno napareni zlatom. Rezultati ovih istraživanja prikazani su na slikama 4.12. – 4.15. pri čemu su na slikama 4.12. i 4.14. prikazana mjesta na fotokatalitičkom sloju odabrana za određivanje sastava. Sastav je određen na dijelu sloja koji je bio homogen i bez pukotina, kako bi izmjereni sastav bio reprezentativan.



**Slika 4.12.** SEM slika nosača lan/poliester/pamuk uključujući i fotokatalitički sloj (bez naparivanja); uvećanje: 1000 puta

Prema očekivanjima, EDX spektrogram u točki prikazanoj na slici 4.13. i tablici 4.2 za fotokatalitički sloj na nosaču lan/poliester/pamuk pokazuje dominantni udio  $\text{TiO}_2$ , dok manji udio ugljika odgovara omjeru kitozana i  $\text{TiO}_2$  u fotokatalitičkom sloju. Izmjerena je i prisutnost NaCl koji je korišten tijekom pripremanja suspenzije kitozana i  $\text{TiO}_2$  u octenoj kiselini.



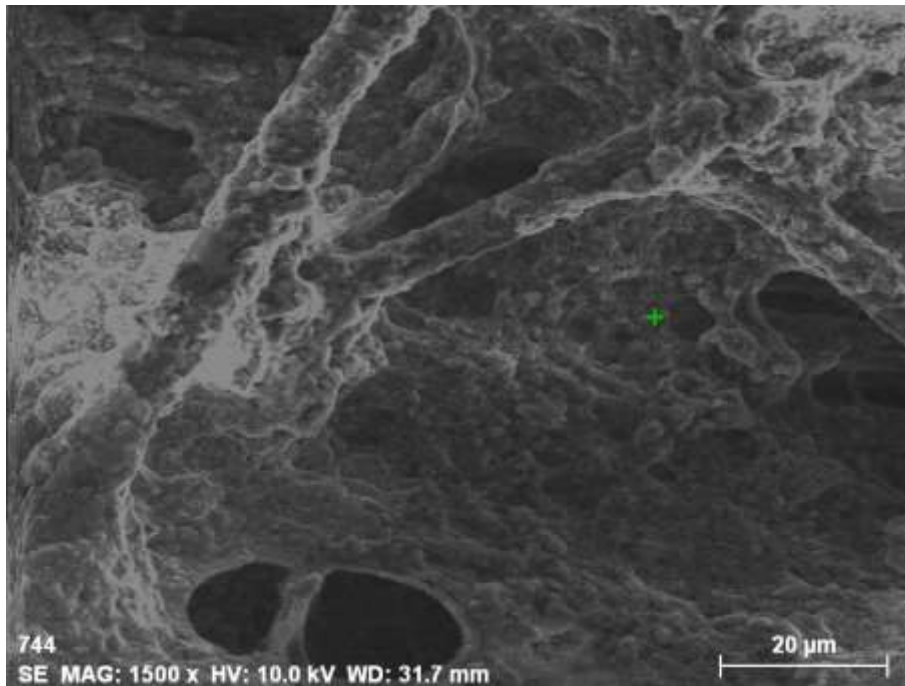
**Slika 4.13.** EDX spektrogram nosača lan/poliester/pamuk s fotokatalitičkim slojem (u točki prikazanoj na slici 4.12.)

**Tablica 4.2.** Rezultati EDX analize nosača lan/poliester/pamuk s fotokatalitičkim slojem (u točki prikazanoj na slici 4.12.)

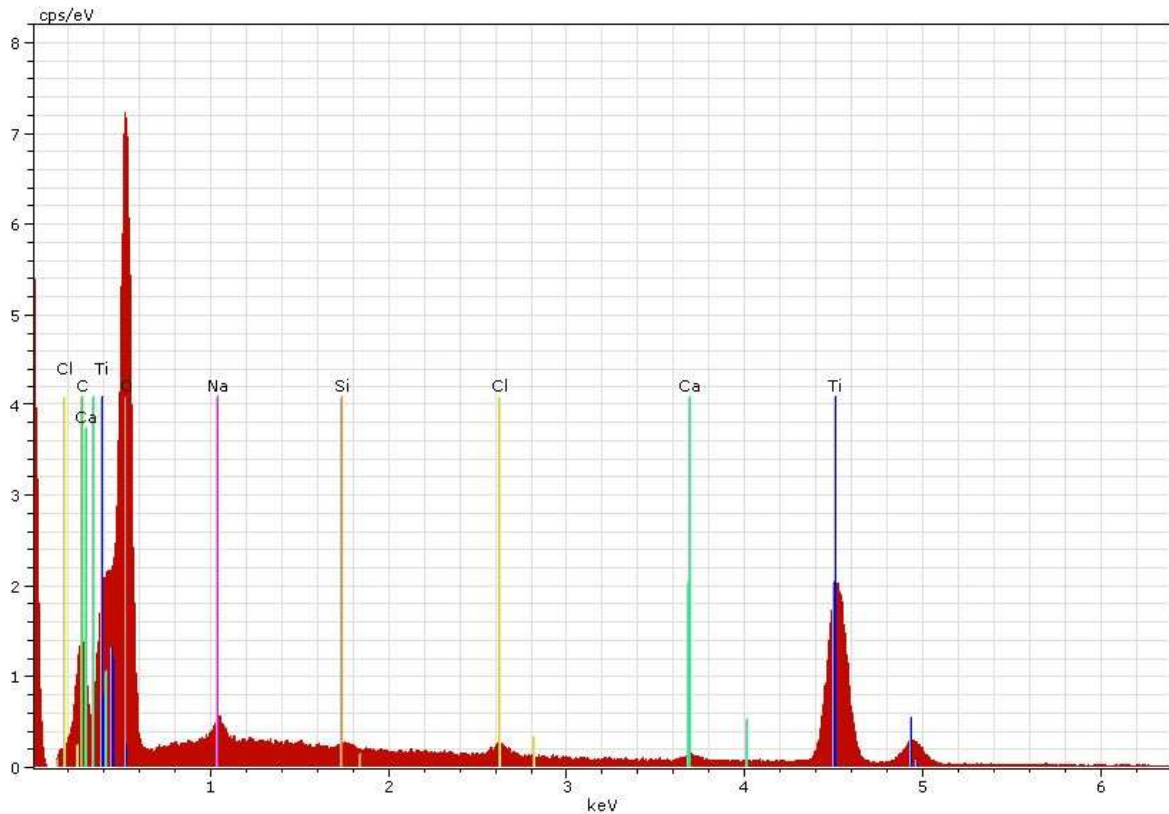
Element	Atomski broj	Sadržaj, mas. %	Normalizirani sadržaj, mas. %	Udio atoma, at. %
O	8	353,45	60,56	67,17
Ti	22	111,81	19,16	7,10
C	6	87,82	15,05	22,23
Na	11	18,82	3,22	2,49
Cl	17	11,76	2,01	1,01
Ukupno		583,67	100	100

Fotokatalitički sloj impregniran na stakleno platno bio je vrlo tanak, pa je bio otežan odabir mjesta za mjerenje kemijskog sastava (u odnosu na uzorke lan/poliester/platno). Činjenica da je fotokatalitički sloj na staklenom platnu bio puno tanji nego na lanu/poliesteru/pamuku potvrđena je i na EDX spektrogramu (slika 4.15., odnosno tablica

4.3.), jer je uočena prisutnost silicija i kalcija te samog staklenog platna. I u ovom slučaju uočena je prisutnost NaCl, kao i za prethodno analizirani fotokatalitički sloj.



**Slika 4.14.** SEM slika staklenog platna s fotokatalitičkim slojem (bez napanjanja); uvećanje: 1500 puta



**Slika 4.15.** EDX spektrogram staklenog platna s fotokatalitičkim slojem (u točki prikazanoj na slici 4.14.)

**Tablica 4.3.** Rezultati EDX analize staklenog platna s fotokatalitičkim slojem (u točki prikazanoj na slici 4.14.)

Element	Atomski broj	Sadržaj, mas. %	Normalizirani sadržaj, mas. %	Udio atoma, at. %
O	8	113,91	53,13	69,51
Ti	22	76,21	35,55	15,54
C	6	13,83	6,45	11,24
Na	11	4,93	2,30	2,09
Cl	17	2,69	1,26	0,74
Si	14	1,79	0,83	0,62
Ca	20	1,03	0,48	0,25
Ukupno		214,40	100	100

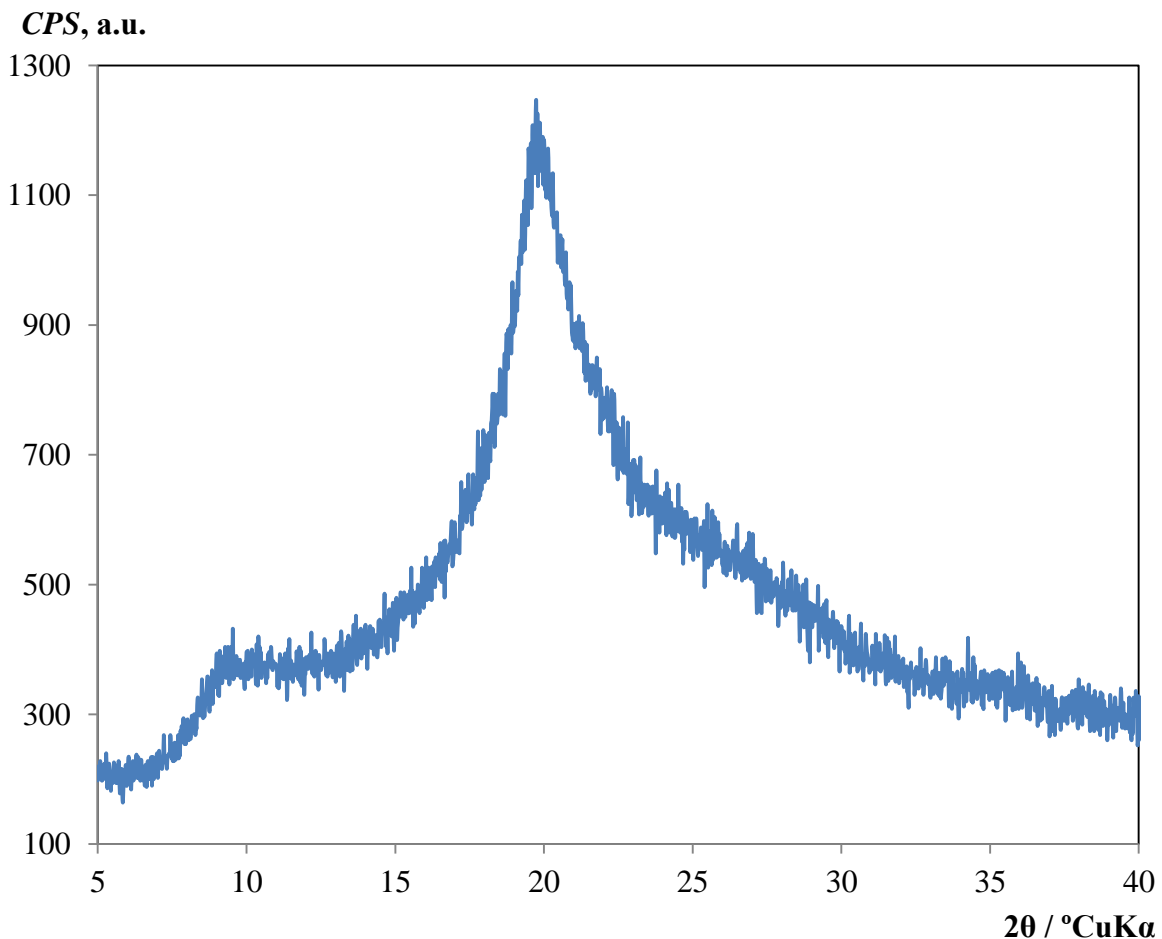
**Određivanje kristalne strukture rendgenskom difrakcijom praha**

Na slici 4.16. prikazan je rendgenski difraktogram kitozana korištenog za pripremu fotokatalitičkog sloja. Difraktogram kitozana ovisi o njegovom stupnju N-deacetilacije, odnosno stupnju kristalizacije, koji ukazuje na udio hitina. Pritom se pojavljuju karakteristični pikovi pri kutevima ispod  $10^\circ$  i iznad  $20^\circ$ . Točan položaj pika neznatno se mijenja ovisno o stupnju N-deacetilacije.<sup>[304-305]</sup>

Stupanj kristalizacije određen je pomoću slijedećeg izraza:

$$\text{CrI}_{20} = \frac{(I_{20} - I_{\text{am}}) \cdot 100}{I_{20}} \quad (4.1)$$

gdje je  $\text{CrI}_{20}$  stupanj kristalizacije određen prema intenzitetu  $I_{20}$  za kut  $2\theta$  od približno  $20^\circ$  u odnosu na intenzitet amornog dijela kitozana,  $I_{\text{am}}$  pri kutu  $2\theta$  od približno  $12^\circ$ . Izraz je isti i za drugi pik za  $2\theta$  od približno  $10^\circ$ .



**Slika 4.16.** Rendgenski difraktogram čistog kitozana korištenog za pripremu fotokatalitičkog sloja

Na temelju izmjenjenog difraktograma za kitozan izmjereni su intenziteti za kristaličnu i amorfnu fazu kitozana te je prema izrazu 4.1. izračunat stupanj kristalizacije, a dobiveni rezultati navedeni su u tablici 4.4.

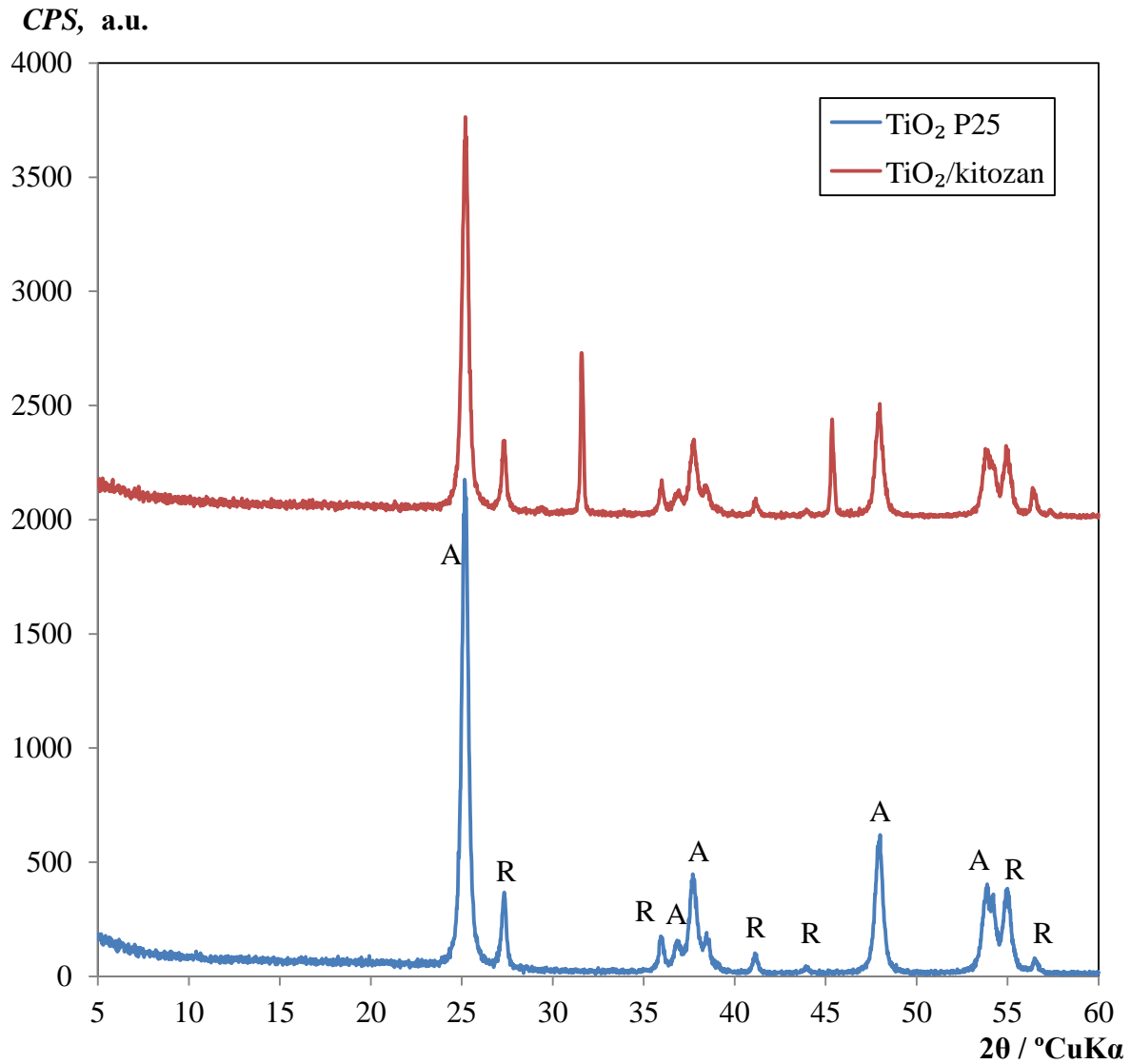
**Tablica 4.4.** Intenziteti karakterističnih pikova u difraktogramu kitozana i pripadajući stupanj kristalizacije

$I_{20}$	$I_{am}$	$CrI_{20}, \%$
1149,54	369,80	67,83

Na temelju dobivenog stupnja kristalizacije ne može se precizno odrediti stupanj N-deacetilacije, međutim na temelju teorijskih saznanja moguće je procijeniti da se u uzorku nalazi preko 50% deacitiliranih skupina, što ispunjava kriterij za topljivost polimera u kiselinama.<sup>[281, 286-287]</sup>

Kao poluvodički katalizator za pripremu fotokatalitičkog sloja korištenog za razgradnju herbicida odabran je  $TiO_2$  oznake P25 (proizvođač: Degussa/Evonik) koji se sastoji od 75% anataznog i 25% rutilnog kristalnog oblika  $TiO_2$ . Karakteristični pikovi anatazne i rutilne kristalne strukture kao i njihov kvantitativni odnos vidljiv je na slici 4.17.



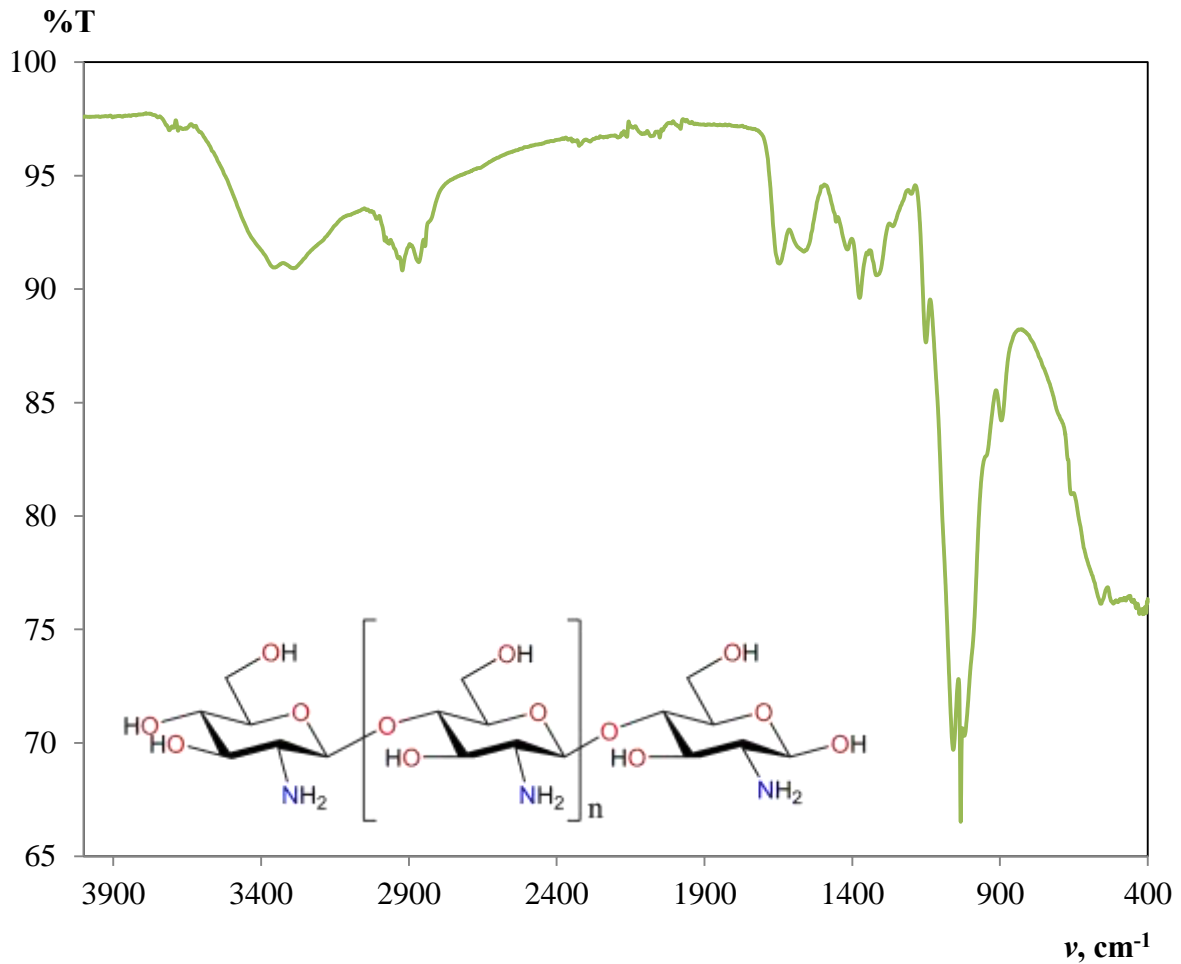


**Slika 4.17.** Rendgenski difraktogram komercijalnog uzorka TiO<sub>2</sub> (P25) korištenog za pripremu fotokatalitičkog sloja i TiO<sub>2</sub> modificiranog kitozanom (A – anatazni oblik, R – rutilni oblik)

Maseni omjer TiO<sub>2</sub> i kitozana u pripremljenim uzorcima iznosio je 1:10. Dva vrlo oštra pika opažena na difraktogramu pri 2θ od približno 31° i 45° mogu se pripisati kristalnoj strukturi NaCl koji je zaostao tijekom pripremanja suspenzije.

**Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom**

Kemijske promjene u organskom dijelu fotokatalitičkog sloja, tj. na komercijalnom kitozanu određene su primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.



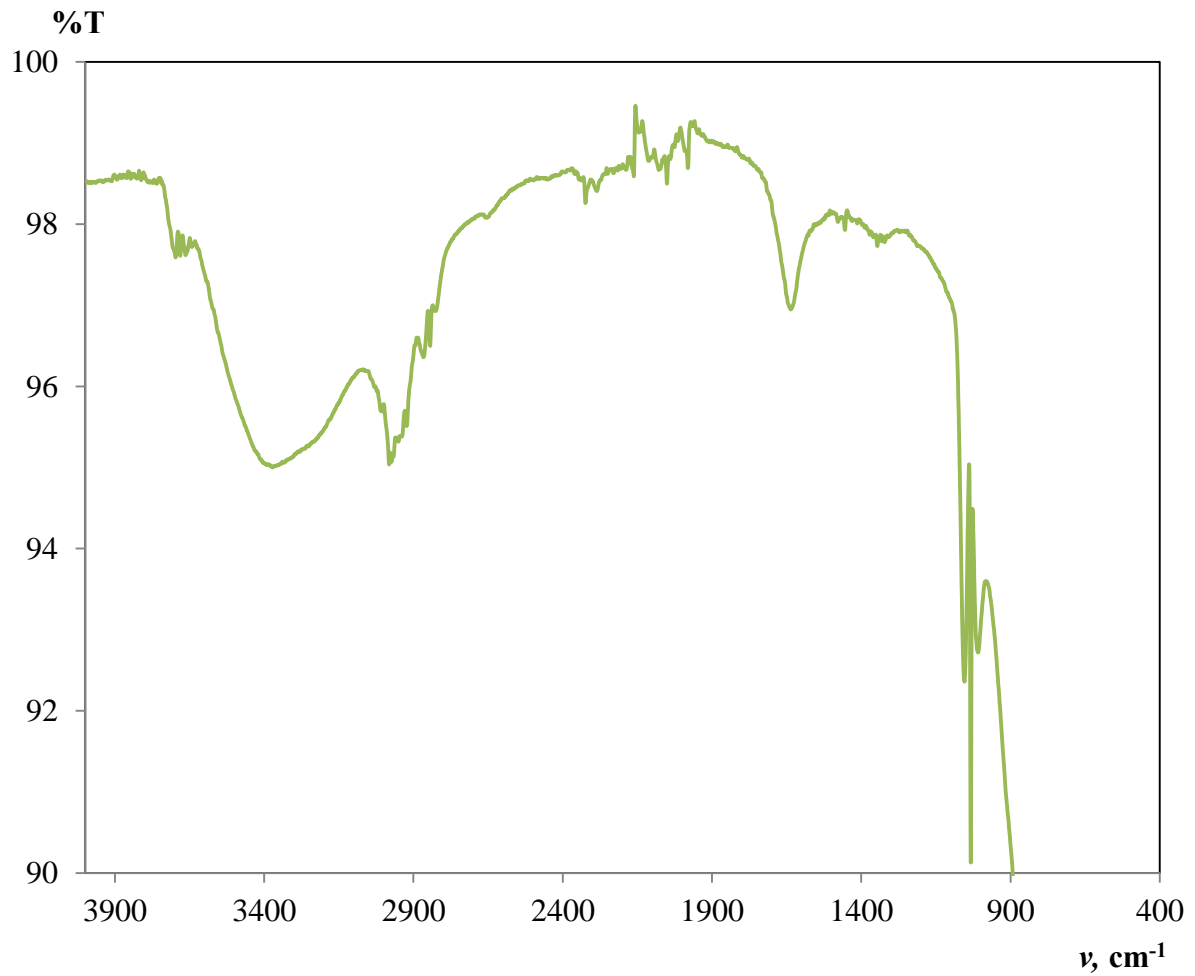
**Slika 4.18.** FTIR spektar komercijalnog kitozana korištenog za pripremu fotokatalitičkog sloja

Na slici 4.18. prikazan je spektar čistog kitozana na kojem se mogu vidjeti karakteristični pikovi za molekulu kitozana.

**Tablica 4.5.** Karakteristične apsorpcijske linije za funkcionalne skupine u kitozanu

Valni broj, $\text{cm}^{-1}$	Transmitancija, %T	Karakteristične veze <sup>[306]</sup>
3355,15	90,95	Preklapanje vibracija veza N-H i O-H funkcionalnih skupina
2922,07	90,82	Vibracije $-\text{CH}_2$ skupine piranoznog prstena
2866,43	91,19	Vibracije $-\text{CH}_2$ skupine piranoznog prstena
1646,42	91,12	Istezanje veze C=O u amidnoj skupini
1563,16	91,64	Vibracija veze N-H u amidnoj skupini
1416,01	91,75	Vibracije primarne amino skupine $-\text{NH}_2$
1374,82	89,61	Vibracija veze C-N
1317,67	90,61	Vibracije $-\text{CH}_2$ skupine piranoznog prstena
1262,55	92,77	Vibracije $-\text{CH}_2$ skupine piranoznog prstena
1150,66	87,65	Asimetrično istezanje glikozidne veze C-O-C
1033,00	66,52	Istezanje C-O veze
895,55	84,21	Istezanje C-O-C veze

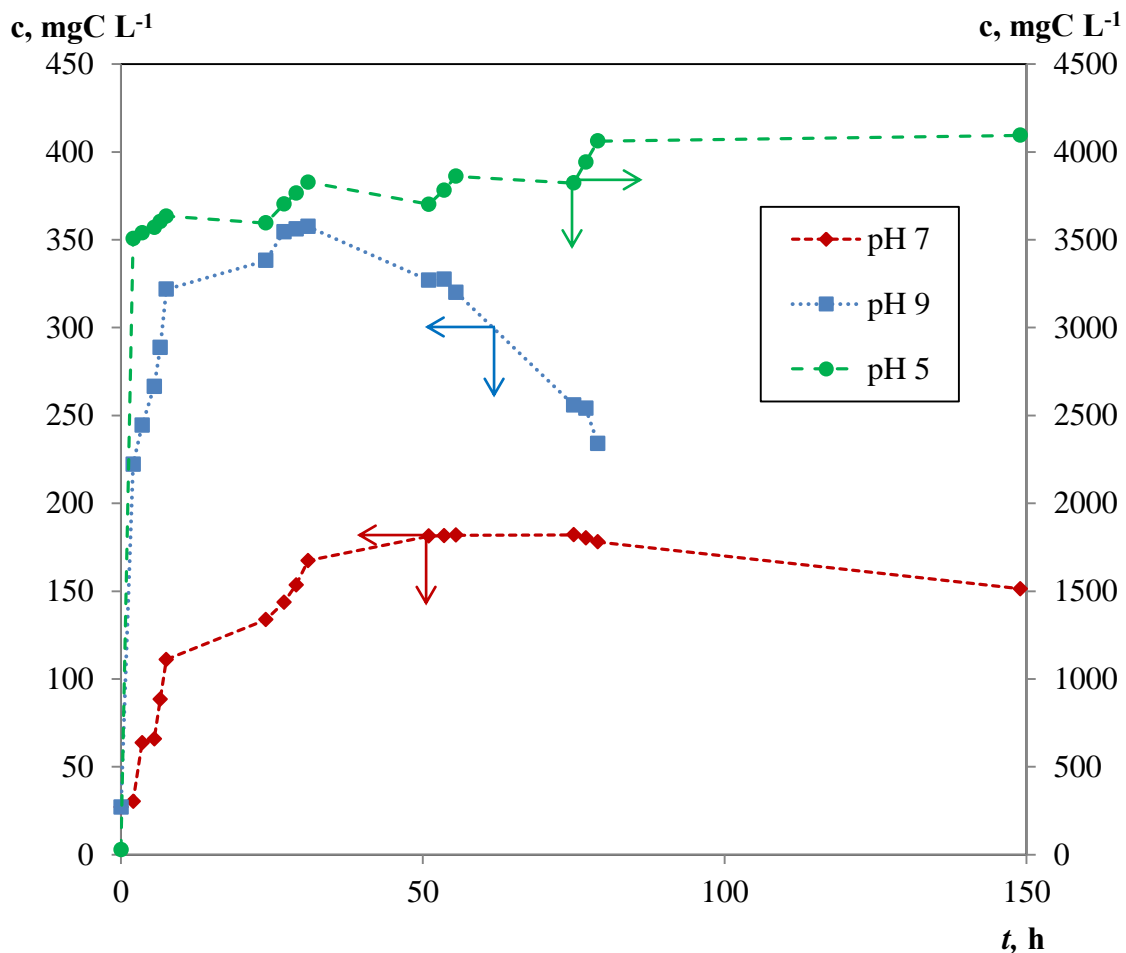
Za procjenu stabilnosti katalitičkog sloja s obzirom na kemijsku stabilnost kitozana moguće je izolirati nekoliko karakterističnih apsorpcijskih linija kao što su  $3355 \text{ cm}^{-1}$  koja se odnosi na N-H i O-H veze,  $2922 \text{ cm}^{-1}$  koja se odnosi na  $-\text{CH}_2$  skupine u piranoznom prstenu, strukturnoj jedinici kitozana i na  $1646 \text{ cm}^{-1}$  koja se odnosi na C=O vezu u amidnoj funkcionalnoj skupini. Usporedbom slika 4.18. i 4.19. može se vidjeti da u uzorku  $\text{TiO}_2/\text{kitozan}$  nije došlo do pojave novih skupina koje bi ukazivale na kemijsku promjenu kitozana.



**Slika 4.19.** FTIR spektar fotokatalitičkog sloja, tj. TiO<sub>2</sub> modificiranog kitozanom (TiO<sub>2</sub>/kitozan)

## 4.2. Utjecaj pH na stabilnost fotokatalizatora

Kemijska stabilnost imobiliziranog fotokatalitičkog sloja ispitana je pri različitim pH vrijednostima reakcijske smjese (pH = 5 - 9), u prisutnosti te bez prisutnosti UV lampe. Stabilnost fotokatalitičkog sloja procijenjena je mjerenjem ukupnog organskog ugljika i titanija u reakcijskoj smjesi. Uzorci su pripremljeni nanošenjem fotokatalitičkog sloja na nosač površine 8 cm<sup>2</sup> (2x4 cm). Dobiveni fotokatalizator osušen je u eksikatoru prije i nakon provedenih eksperimenata kako bi se odredio gubitak mase fotokatalitičkog sloja. Otopine su pripremljene korištenjem prikladnih pufera za kiselo područje (pH 5, fosfatni pufer) i lužnato područje (pH 9, amonijev pufer), dok je visokopročišćena voda korištena za postizanje neutralnih uvjeta.



**Slika 4.20.** Stabilnost TiO<sub>2</sub>/kitozan sloja u prisutnosti UV lampe pri različitim pH vrijednostima tijekom 150 sati: a)  $\blacklozenge$  pH = 7 ( $c(\text{Ti}) = 32,352 \text{ mg L}^{-1}$ ); b)  $\blacksquare$  pH = 9 ( $c(\text{Ti}) = 16,948 \text{ mg L}^{-1}$ ); c)  $\bullet$  pH = 5 ( $c(\text{Ti}) = 170,468 \text{ mg L}^{-1}$ ). Korišteni su podaci iz tablice 7.1.

U ovoj seriji mjerenja kao izvor UV zračenja korištena je UV-C lampa snage 8 W (254 nm), s obzirom da se od te lampe očekivao najveći potencijalni utjecaj na stabilnost fotokatalitičkog sloja. Kao što je vidljivo na slikama 4.20. i 4.21. te na temelju rezultata prikazanih u tablici 4.6., bez obzira prisutnost UV lampe do najvećeg otapanja sloja dolazi pri kiselim uvjetima (pH 5) u početnoj fazi eksperimenata. Poznato je da je kitozan topljiviji u kiselim uvjetima; zbog toga se i odgovarajuća suspenzija fotokatalizatora pripremala primjenom 0,1 M octene kiseline (Poglavlje 3.3.). Zbog toga je očekivano da je i ispiranje (*engl. leaching*) titanija bilo izraženije upravo u kiselim uvjetima. Međutim, vrijednosti otopljenog titanija su bile relativno male, tj. između 16.95 i 170.47 ng dm<sup>-3</sup> uz prisutnost UV lampe, odnosno između 15,785 i 168,332 ng dm<sup>-3</sup> bez prisutnog izvora UV zračenja (tablica 4.6).

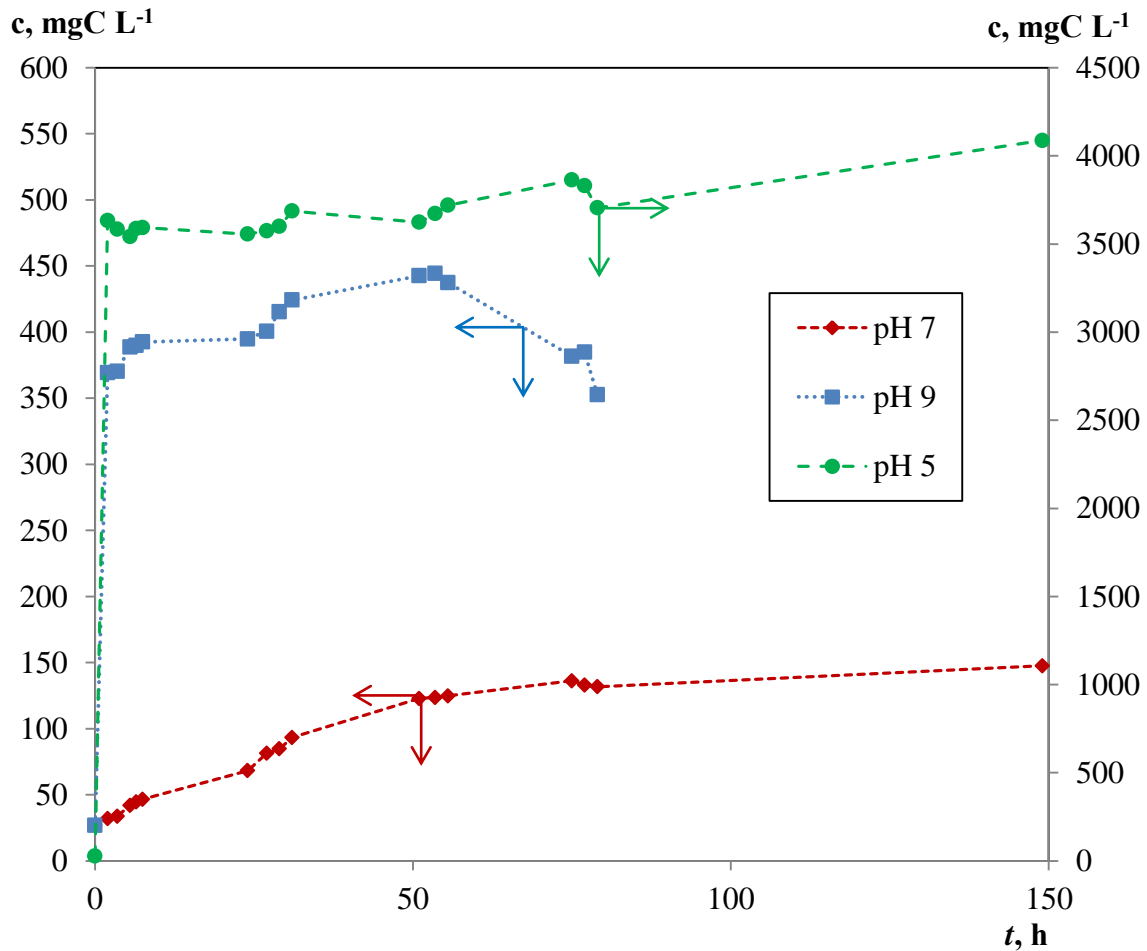
**Tablica 4.6.** Stabilnost imobiliziranog TiO<sub>2</sub>/kitozan sloja s obzirom na otapanje kitozana i oslobađanje titanija pri različitim pH vrijednostima reakcijske smjese

pH vrijednost	Početna masa fotokatalitičkog sloja, g	Gubitak mase fotokatalitičkog sloja, g	Relativni gubitak mase sloja, %	Isprani Ti, ng dm <sup>-3 (a)</sup>
5 u pris. UV	0,1333	0,0328	24,60	170,468
7 u pris. UV	0,1108	0,0198	17,87	32,352
9 u pris. UV	0,1244	0,0064	5,14	16,948
5 bez pris. UV	0,1298	0,0326	25,10	168,332
7 bez pris. UV	0,1101	0,0179	16,26	33,012
9 bez pris. UV	0,1462	0,0139	9,51	15,785

(a) – izmjereno primjenom ICP-MS tehnike

Dobiveni rezultati rezultat su primjene ICP-MS analize, međutim potvrđeni su i AAS analizom. Iz dobivenih rezultata može se također zaključiti da zračenje UV lampe nema gotovo nikakvog utjecaja na stabilnost sloja u odnosu na značajke otopine, a razlike u izmjerenim TOC vrijednostima i koncentracijama titanija nisu bile značajne. Unatoč većoj topljivosti pri pH 5, fotokatalitički sloj se vrlo brzo stabilizira te nakon toga ostaje stabilan u dužem vremenskom periodu (150 h). Može se pretpostaviti da dolazi do otapanja lokalnih nečistoća i nepravilnosti na sloju, kao što su slabo vezani dijelovi, lokalna zadebljanja i slično. Pri lužnatim uvjetima, nakon inicijalnog ispiranja sloja, slaba topljivost kitozana pri pH 9

uzrokuje precipitaciju na samom sloju i u otopini, pa se prividno smanjuje koncentracija u otopini (slika 4.20. i 4.21.). S obzirom da se u konačnici otapa vrlo malo kitozana, pri tim uvjetima relativni gubitak mase uzorka bio je najmanji. Pri neutralnim uvjetima dolazi do sporog i djelomičnog otapanja dijela sloja, a čak ni tijekom dugotrajnog eksperimentiranja (150 h) nije došlo do konačne stabilizacije sloja.



**Slika 4.21.** Stabilnost sloja  $\text{TiO}_2$ /kitozan bez prisutnosti UV lampe pri različitim pH vrijednostima: a)  $\blacklozenge$  pH = 7 ( $c(\text{Ti}) = 33,012 \text{ mg L}^{-1}$ ); b)  $\blacksquare$  pH = 9 ( $c(\text{Ti}) = 15,785 \text{ mg L}^{-1}$ ); c)  $\bullet$  pH = 5 ( $c(\text{Ti}) = 168,332 \text{ mg L}^{-1}$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.2.

Na temelju rezultata prethodnih eksperimenata određen je postupak pripreme katalizatora prije primjene u fotokatalitičkim eksperimentima, koji uključuje kondicioniranje gotovog, osušenog katalizatora u otopini pufera pri pH 5 tijekom 2 sata uz prisutnost UV-C lampe (Poglavlje 3.3.). Nakon provedenog kondicioniranja pripremljeni sloj je bio jako stabilan tijekom daljnjeg eksperimentiranja, čak i pri višim vrijednostima pH.

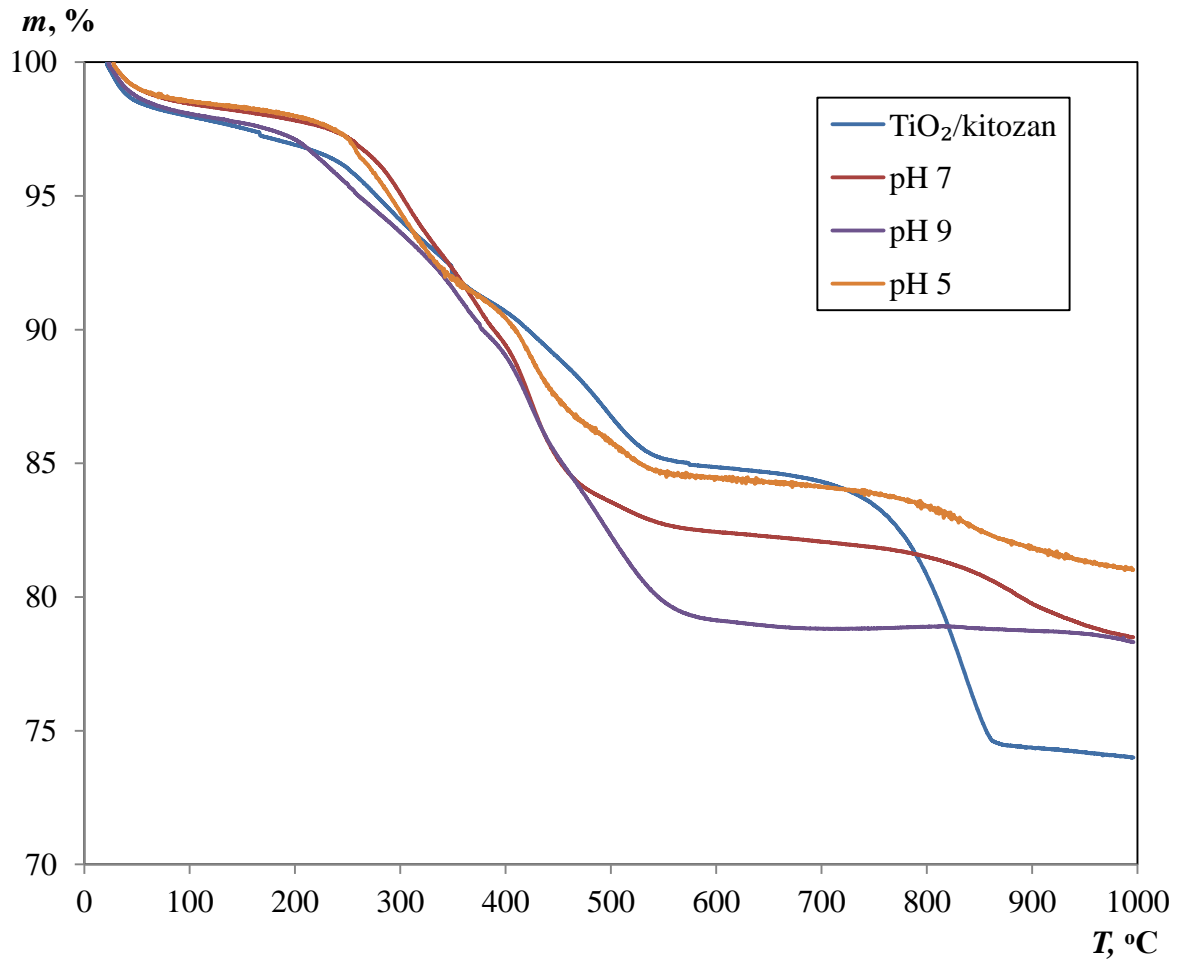
Isti su uzorci analizirani primjenom TGA tehnike, da bi se potvrdili rezultati dobiveni TOC analizom te da bi se dobio uvid u toplinska svojstva katalitičkog sloja. Kao referentni uzorak korišten je fotokatalitički sloj prethodno pripremljen i osušen na staklenoj površini. Nađeno je da je gubitak mase najveći u slučaju referentnog uzorka, jer se u tom uzorku nalazilo najviše kitozana u odnosu na  $\text{TiO}_2$ . Najmanji gubitak mase postignut je na uzorku izloženom otopini pri pH 5, jer je pritom otopljeno najviše kitozana. Smanjenje mase na uzorcima izloženim neutralnim i bazičnim uvjetima bilo je podjednako, međutim kod uzorka izloženog bazičnim uvjetima dolazilo je do brže promjene mase što upućuje i na male promjene u strukturi sloja.

TGA analiza pokazala je da je katalizator toplinski stabilan do temperatura od približno  $200^\circ\text{C}$  bez obzira na pH uvjete (slika 4.22.), jer tek pri višim temperaturama dolazi do značajnijeg gubitka mase. Nakon malog smanjenja mase u početnoj fazi zagrijavanja što se odnosi na hlapljive tvari u uzorku (vlaga, ostatna otapala), nema značajnije promjene mase u temperaturnom području do  $200^\circ\text{C}$ , što ukazuje da je katalizator toplinski stabilan u području radnih temperatura korištenih u eksperimentalnom sustavu ( $25 - 75^\circ\text{C}$ ).

**Tablica 4.7.** Smanjenje mase tijekom gravimetrijske analize fotokatalitičkog sloja nakon izlaganja otopinama pri različitim pH vrijednostima u prisutnosti UV lampe

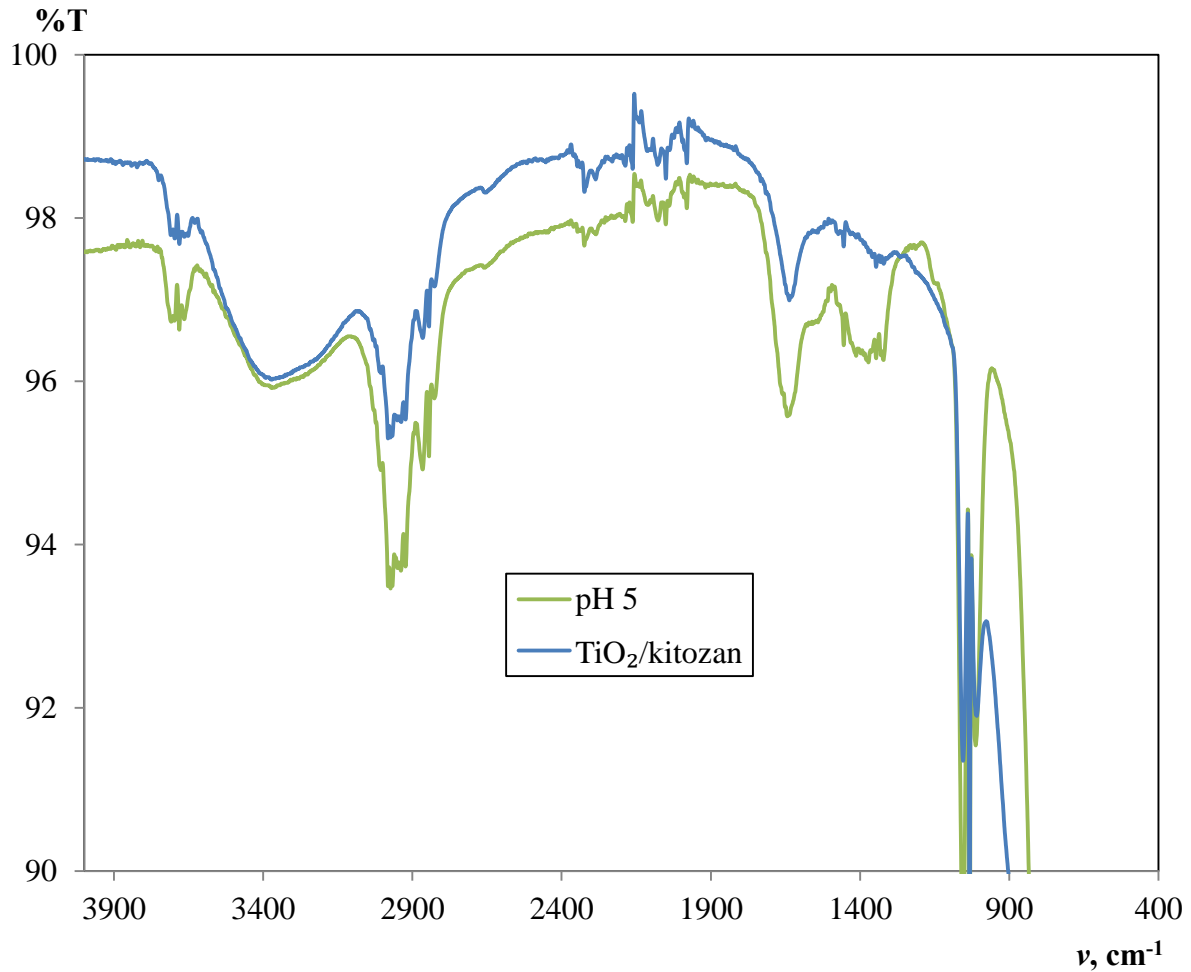
pH	$\Delta m, \%$
pH 5 u prisutnosti UV	18.99656
pH 7 u prisutnosti UV	21.50832
pH 9 u prisutnosti UV	21,68997
$\text{TiO}_2/\text{kitozan}$	26.02394





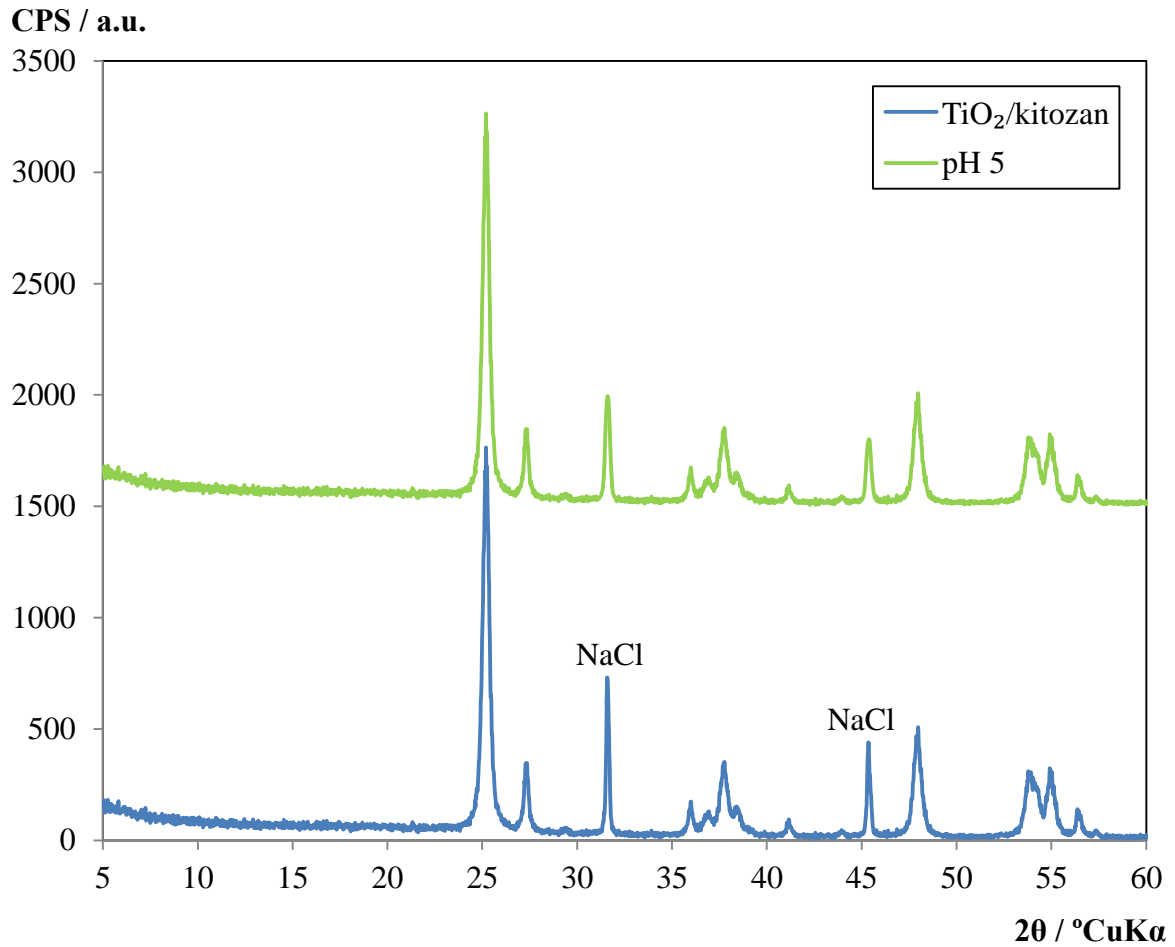
**Slika 4.22.** Rezultati TGA analize uzoraka fotokatalizatora (TiO<sub>2</sub>/kitozan) nakon izlaganja otopinama različitih pH vrijednosti uz prisutnost UV zračenja ( $\lambda = 254$  nm,  $P = 8$  W)

Usporedbom FTIR spektara fotokatalitičkog sloja prije i nakon izlaganja kiseloj otopini (pH 5) i UV-C lampi od 8 W (254 nm) moguće je ustanoviti da li je došlo do kemijskih promjena u fotokatalitičkom sloju odnosno na kitozanu. Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.23. vidljivo je da su dobiveni isti karakteristični pikovi što ukazuje da u navedenim uvjetima nije došlo do kemijske promjene na fotokatalizatoru. Male promjene u izgledu spektrograma uzrokovane su najviše postavljanjem uzorka na ATR detektor, pri čemu se praškasti uzorak nanosi na ATR prizmu i pritišće inoks valjkom. Izgled spektra može ovisiti o granulaciji uzorka, debljini sloja i pritisku na sloj, tj. parametrima na koje je vrlo teško utjecati do te mjere da se mjerenja poklapaju.



**Slika 4.23.** FTIR spektrogram uzorka fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2/\text{kitozan}$ ) prije i nakon izlaganja otopini pH 5 i UV zračenju ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ )

Na slici 4.24. prikazani su rendgenski difraktogrami uzorka fotokatalizatora prije i nakon izlaganja otopini pri pH 5 i UV zračenju ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ). Može se vidjeti da su difraktogrami identični, a jedina je razlika je u pojavi dvaju pikova na Braggovim kutevima  $31,58^\circ$  i  $45,38^\circ$  koji odgovaraju natrijevom kloridu. Natrijev klorid, korišten u prilikom pripreme suspenzije koja se nanosi na nosač u nekoliko slojeva, otapa se u otopini zajedno s kitozonom. Otapanje natrijevog klorida u otopini tijekom kondicioniranja potvrđeno je i analizom klorida. S obzirom da je NaCl lakše topljiv od kitozana, mjerenjem koncentracije klorida u otopini u kojoj se kondicionira fotokatalizator još se točnije može odrediti u kojem trenutku se fotokatalizator može primijeniti za fotokatalitička mjerenja.



**Slika 4.24.** Rendgenski difraktogram uzorka TiO<sub>2</sub>/kitozan fotokatalizatora i TiO<sub>2</sub>/kitozan uzoraka nakon izlaganja otopini pH 5 i UV zračenju ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ )

### **4.3. Preliminarna ispitivanja**

Prije ispitivanja utjecaja radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičkog procesa provedena su preliminarna ispitivanja da bi se utvrdila toplinska stabilnost odabranih modelnih komponenti herbicida pri temperaturama korištenim prilikom fotokatalitičke razgradnje. Također je ispitana ponovljivost eksperimentalnih rezultata. S obzirom da je pripremljeno nekoliko fotokatalizatora u ovom dijelu ispitivanja korišteni su fotokatalizatori koji su detaljno opisani u poglavlju 4.1.2. a pripremljeni su impregnacijom fotokatalitičkog sloja na stakleno platno i lan/poliester/pamuk kao prikladne nosače. Za odabrane fotokatalizatore određena je optimalna vrijednost pH otopine za provedbu fotokatalitičke reakcije kao i vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije reaktanta na površini fotokatalizatora neposredno prije početka fotokatalitičke reakcije. Ispitan je i utjecaj kalciniranja komercijalnog P25 TiO<sub>2</sub> uzorka u cilju iznalaženja mogućnosti za dodatno poboljšanje fotokatalitičkih značajki fotokatalitičkog sloja. Preliminarna mjerenja su provedena u kotlastom reaktoru opisanom u poglavlju 3. Za postizanje željene temperature u reaktoru korišten je protočni termostat a u sustavu u kojem je korištena jednostavna konfiguracija bez recirkulacije miješanje je ostvareno primjenom magnetske miješalice.

#### **4.3.1. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata**

Ponovljivost eksperimentalnih rezultata bitan je preduvjet za uspješno provođenje kinetičkih mjerenja i pouzdanu interpretaciju dobivenih rezultata. Ponovljivost rezultata prilikom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina uz primjenu HPLC analize za praćenje brzine reakcije ispitana je u jednostavnoj izvedbi anularnog reaktora bez recirkulacije. Reakcija fotokatalitičke razgradnje otopine terbutilazina (koncentracije 8 mg L<sup>-1</sup>) ponovljena je 4 puta uz primjenu UV-C lampe snage 8 W (254 nm).

Obrada dobivenih rezultata provedena je pomoću statističkog alata ANOVA (Analysis of variance) unutar programskog paketa Excel. Ovom analizom varijanci se uspoređuju različiti skupovi podataka testirajući hipotezu da su skupovi istovjetni. Ovim se testom određuje da li je razlika u aritmetičkim sredinama uzrokovana varijancom ili stvarnom razlikom među uzorcima, odnosno skupovima. Procjenjuju se dva izvora varijance, varijanca uzorka, odnosno koliko su uzorci međusobno različiti ( $S_B$ ) i pogreška pri mjerenju ( $S_W$ ):

$$S_T^2 = S_B^2 + S_W^2 \quad (4.2)$$

Najprije je potrebno izračunati sumu kvadratnih odstupanja za sve vrijednosti u uzorcima,

$$SS_T = \sum_i (x_i - \bar{x}_T)^2 \quad (4.3)$$

gdje je  $\bar{x}_T$  srednja vrijednost svih podataka. Srednja vrijednost sume kvadratnih odstupanja računa se dijeljenjem sa stupnjem slobode svih vrijednosti, dakle  $df_T =$  ukupan broj vrijednosti -1

$$MS_T = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}_T)^2}{df_T} \quad (4.4)$$

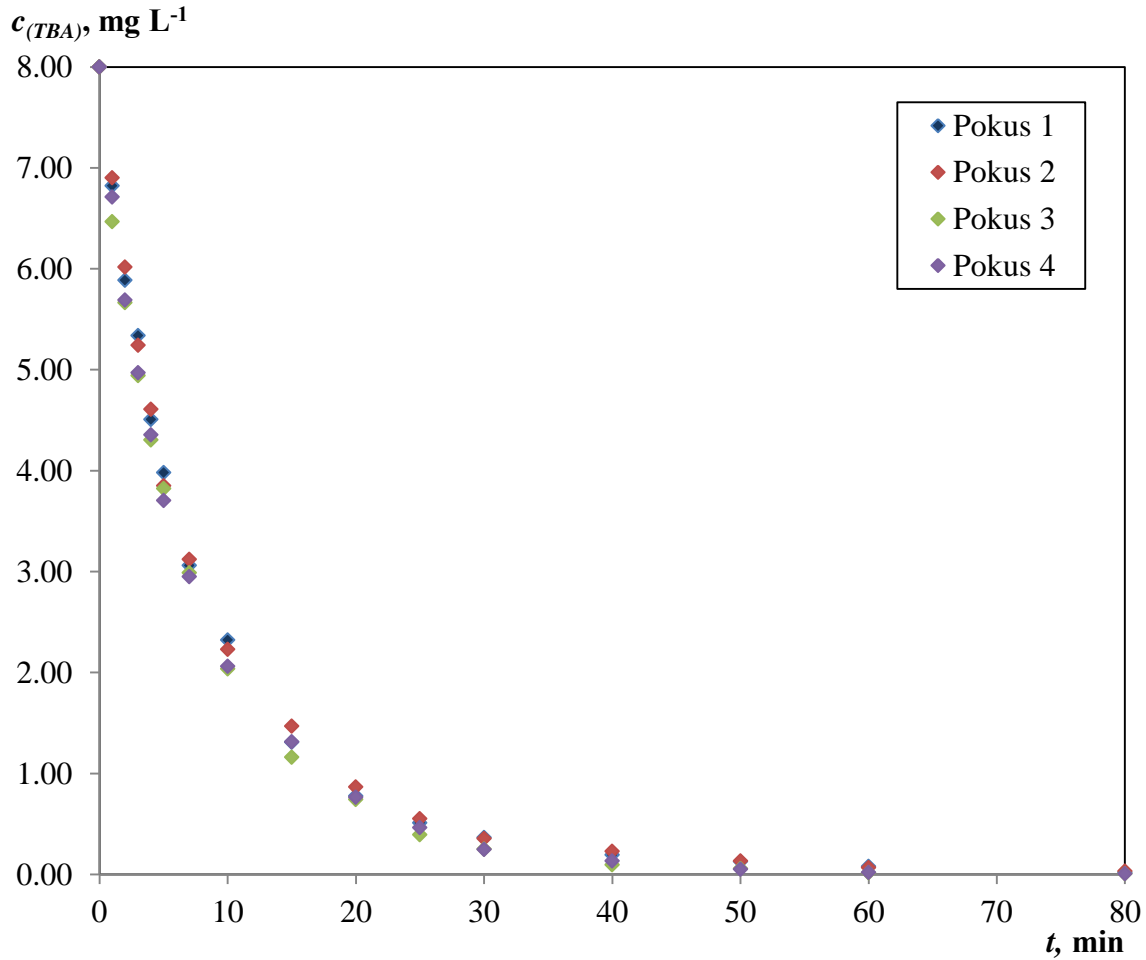
Nakon ukupne varijance, potrebno je izračunati srednje kvadratno odstupanje među uzorcima, pri čemu je broj stupnjeva slobode  $df_B =$  broj skupova podataka (uzoraka) - 1

$$MS_B = \frac{\sum_j n_j (\bar{x}_j - \bar{x}_T)^2}{df_B} \quad (4.5)$$

gdje je  $n_j$  broj mjerenja svako skupa podataka (uzorka) a  $\bar{x}_j$  aritmetička sredina svakog skupa podataka (uzorka). Varijanca unutar uzorka zapravo je jednaka zbroju varijanci za svaki skup podataka (uzorak), srednje kvadratno odstupanje može se odrediti dijeljenjem sa stupnjem slobode među uzorcima,  $df_w =$  ukupni broj vrijednosti u svim uzorcima - broj uzoraka.

$$MS_W = \frac{\sum_j \sum_i (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{df_w} \quad (4.6)$$

Uz pomoć F testa moguće je odrediti jesu li uzorci značajno različiti, tako da se izračunata F vrijednost uspoređi sa F kritično. F vrijednost je jednaka omjeru veće i manje varijance, dok je F kritična funkcija intervala pouzdanosti (obično 95%),  $df_B$  i  $df_w$ . Ukoliko je F vrijednost veća od F kritično, tada su uzorci međusobno različiti.<sup>[307-309]</sup>



**Slika 4.25.** Promjena koncentracije terbutilazina tijekom četiri pokusa provedenih pri istim uvjetima ( $c_{(TBA),0} = 8 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.3.

Kao što se može vidjeti na slici 4.25. (korišteni podaci u tablici 8.3. u poglavlju Prilozi) dobiveni podaci su ponovljivi, što je dodatno potvrđeno statističkom analizom odnosno rezultatima prikazanim u tablicama 4.8. i 4.9. s obzirom da je faktor F koji iznosi 0,0157 daleko manji od F kritično koji iznosi 2.7581.

**Tablica 4.8.** Statistička obrada eksperimentalnih podataka

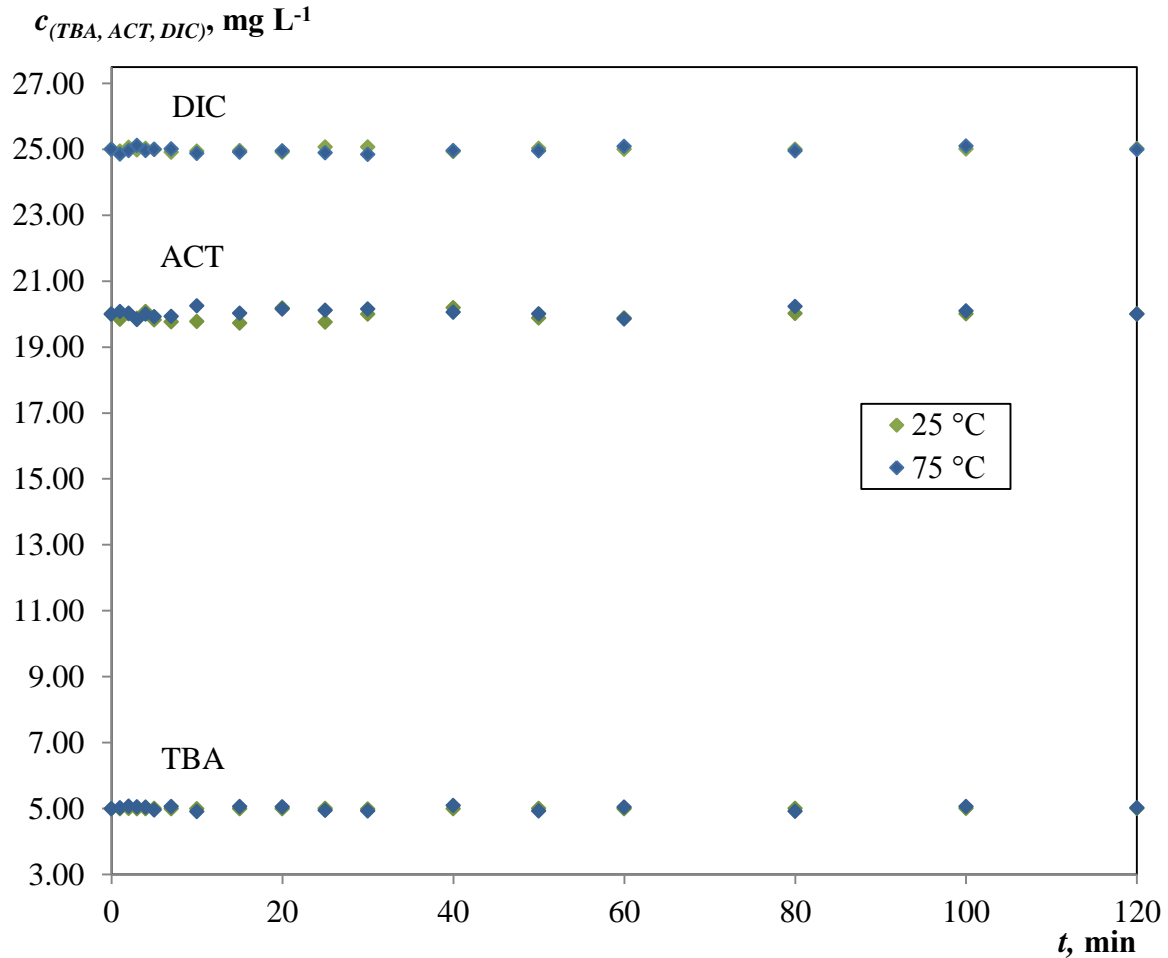
Pokus	$n_i$	$\Sigma x_i$	$\bar{x}_j$	$S_j$	$SS_j$
1	16	43,3167	2,7073	7,3466	110,1986
2	16	43,6932	2,7308	7,3524	110,2857
3	16	40,9654	2,5603	7,0571	105,8562
4	16	41,4584	2,5911	7,1349	107,0234

**Tablica 4.9.** Procjena varijance pomoću F-testa

Izvor varijance	$SS$	$df$	$MS$	F	p	F krit.
Među pokusima	0,3407	3	0,1136	0,0157	0,9973	2,7581
Unutar pokusa	433,3639	60	7,2227			
Ukupno	433,7046	63				

#### 4.3.2. Toplinska razgradnja modelnih komponenti herbicida

Razgradnja modelnih komponenti herbicida ispitana je u kotlastom reaktoru bez recirkulacije pri različitim temperaturama bez prisutnosti fotokatalizatora i izvora pobude da se utvrdi mogućnost toplinske razgradnje odnosno njezin doprinos ukupnoj razgradnji prilikom provedbe fotolitičkih i fotokatalitičkih eksperimenata. S obzirom da su fotokatalitička mjerenja provedena u području temperatura između 25 i 75°C toplinska razgradnja ispitana je samo na te dvije rubne temperature. Pri zadanim uvjetima, u odsutnosti UV zračenja i katalizatora, jedini uzročnik razgradnje mogla bi biti hidroliza. Spomenuti herbicidi poznati su kao postojani spojevi koji u prirodi uglavnom prolaze kroz fotolitičku i mikrobiološku razgradnju. Na temelju rezultata prikazanim na slici 4.26. može se, isključiti doprinos toplinske, odnosno hidrolitičke razgradnje herbicida pri temperaturama od 25 do 75°C, pri čemu su se promjene koncentracija nalazile unutar pogreške HPLC metode (2%).



**Slika 4.26.** Toplinska razgradnja terbutilazina (TBA), acetoklora (ACT) i dikambe (DIC) pri 25 i 75 °C ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(ACT),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(DIC),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.4.

### 4.3.3. Usporedba rezultata dobivenih primjenom različitih nosača fotokatalitičkog sloja (u uvjetima bez recirkulacije)

Suspenzija  $\text{TiO}_2$  i kitozana uspješno je nanosena na dva nosača, lan/poliester/pamuk i stakleno platno. U oba slučaja fotokatalizatori su pokazivali dobra mehanička svojstva, a rezultati SEM analize (poglavlje 4.1.2.) pokazali su da se na oba materijala dobiva stabilan fotokatalitički sloj.

Zbog debljine materijala na lan/poliester/pamuk nanošeno je nekoliko slojeva da bi se omogućilo potpuno prekrivanje površine. Na staklenom platnu izmjereno je  $1,09 \text{ mg/cm}^2$  za 1 sloj suspenzije do  $6,36 \text{ mg/cm}^2$  za 4 sloja suspenzije, dok je na drugom materijalu izmjereno

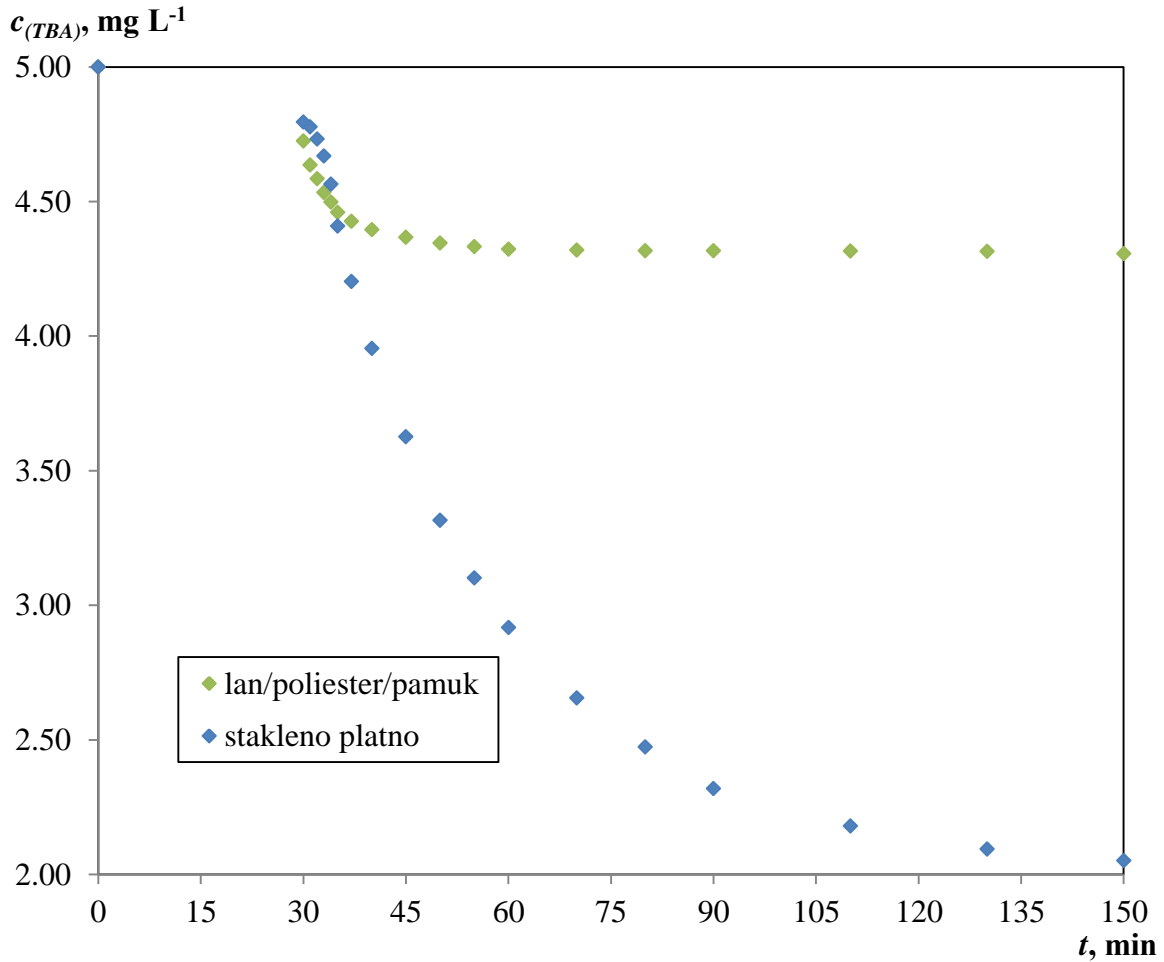


znatno više, tj. između  $14,70 \text{ mg/cm}^2$  i  $20,39 \text{ mg/cm}^2$  za 1 odnosno 4 sloja. Puno veća masa sloja na lanu/poliesteru/pamuku (tablica 4.10) uzrokovana je impregnacijom suspenzije unutar materijala nosača. Daljnji slojevi, nakon zasićenja lana/poliestera/pamuka daju sličan doprinos mase za oba materijala.

**Tablica 4.10.** Masa fotokatalitičkog sloja na nosačima lan/poliester/pamuk i staklenom platnu nakon provedenog sušenja

broj slojeva iz suspenzije	lan/poliester/pamuk	stakleno platno
	prosječna masa po jedinici površine, $\text{mg/cm}^2$	
1	14,70	1,09
2	17,58	3,84
3	19,63	4,63
4	20,39	6,36

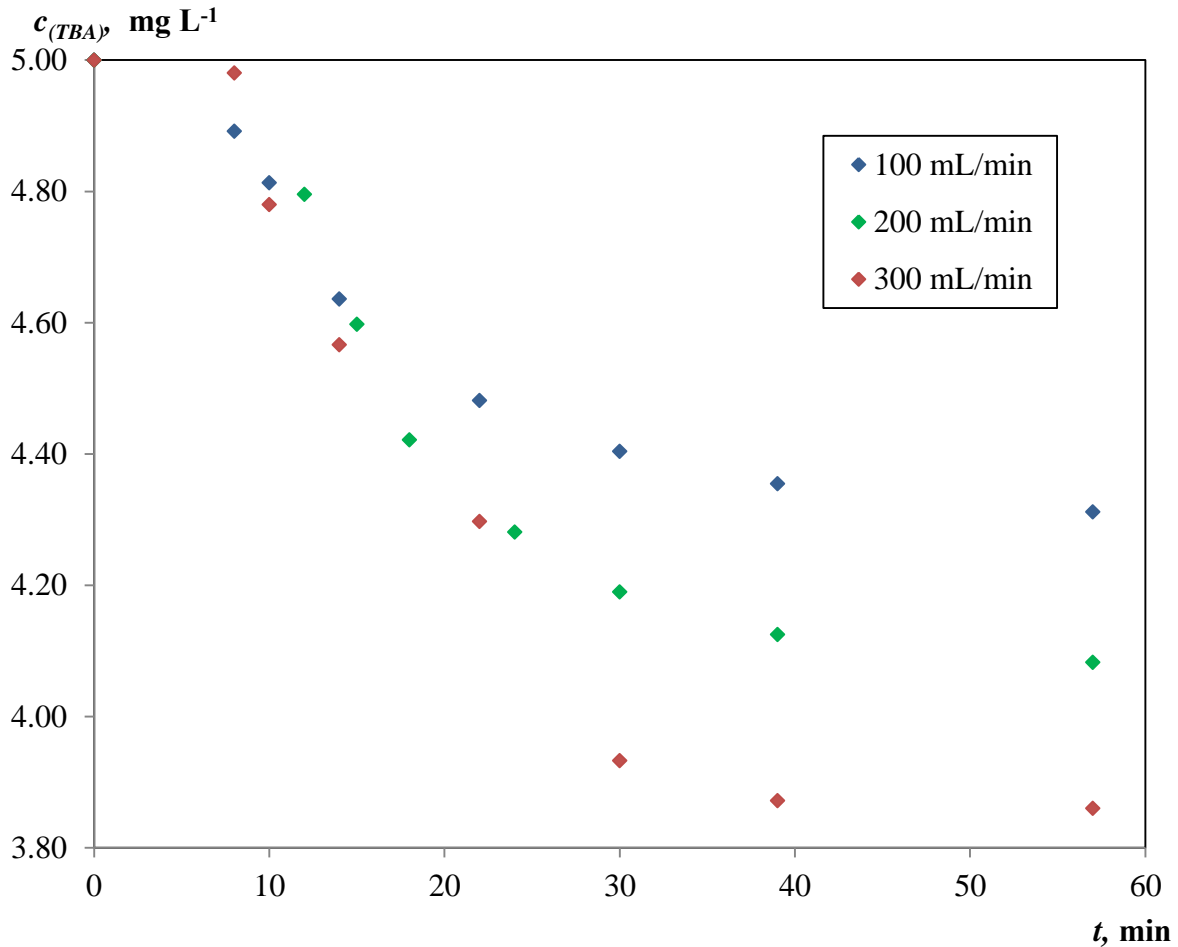
Fotokatalitička aktivnost pripremljenih fotokatalitičkih slojeva ispitana je u kotlastom reaktoru bez recirkulacije primjenom razgradnje terbutilazina kao modelne komponente. Korištena je UV-A lampa s maksimumom emisije na 365 nm da bi se eliminirao utjecaj fotolitičke razgradnje terbutilazina. Prilikom testiranja aktivnosti korišteni su fotokatalizatori pripremljeni nanošenjem 4 sloja. Fotokatalitičkoj razgradnji prethodilo je izlaganje fotokatalitičkih slojeva djelovanju reakcijske smjese bez uporabe UV lampe da bi se osigurali uvjeti za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta na fotokatalizator. Smanjenje koncentracije zbog adsorpcije na fotokatalitički sloj bilo je približno jednako u oba slučaja ( $0,2748 \text{ mg L}^{-1}$  za lan/poliester/pamuk i  $0,2048 \text{ mg L}^{-1}$  za stakleno platno). To znači da se terbutilazin adsorbira samo na vanjsku površinu sloja, a ne po dubini fotokatalitičkog sloja, neovisno o masi sloja. Na temelju rezultata dobivenih tijekom fotokatalitičke razgradnje (slika 4.27.) može se zaključiti da su puno bolji rezultati postignuti uz stakleno platno kao nosač fotokatalitičkog sloja. Bolja aktivnost fotokatalitičkog sloja nanesenog na staklena vlakna može se objasniti imajući u vidu sljedeće: a) na staklenom platnu kao nosaču bilo je moguće pripremiti vrlo tanak i stabilan sloj što je omogućavalo učinkovito pobuđivanje površine tijekom izlaganja djelovanju zračenja; b) uz primjenu staklenog platna dobiven je proziran sloj koji je blokirao samo niže valne duljine UV zračenja, što je omogućavalo nastajanje radikala i na strani fotokatalitičkog sloja koja nije izravno bila izložena djelovanju zračenja.



**Slika 4.27.** Usporedba aktivnosti fotokatalitičkih slojeva nanosenih na različite nosače, tj. na lan/poliester/pamuk i stakleno platno ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ,  $t_{ad.} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R1). Korišteni su podaci iz Tablice 7.5.

#### 4.3.4. Određivanje vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta

Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu, fotokatalitička razgradnja modelnih komponenti provedena je u uvjetima recirkulacije reakcijske smjese. Zbog toga je u ovom dijelu istraživanja bilo potrebno ispitati vrijeme potrebno za postizanje ravnotežne adsorpcije modelne komponente na površinu fotokatalitičkog sloja pri različitim protocima recirkulacije reakcijske smjese. Eksperimenti su provedeni primjenom terbutilazina kao modelne komponente. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.28.



**Slika 4.28.** Utjecaj protoka recirkulacije na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2, stakleno platno). Korišteni su podaci iz Tablice 7.6.

Adsorpcija terbutilazina raste s povećanjem protoka recirkulacije zbog smanjenja debljine graničnog sloja čime se smanjuje otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom, što je dodatno potvrđeno eksperimentima opisanim u poglavlju 4.5. Adsorpcija je intenzivnija u prvih 30 minuta, primjerice za protok recirkulacije od  $300 \text{ mL min}^{-1}$  koncentracija terbutilazina u prvih 30 min smanjuje se od početnih  $5 \text{ mg L}^{-1}$  do  $3,93 \text{ mg L}^{-1}$  dok u slijedećih 30 minuta koncentracija pada samo do  $3,86 \text{ mg L}^{-1}$  (slika 4.28.), što se nalazi unutar pogreške metode od 2%. Iz tog se razloga fotokatalitička reakcija provodila nakon perioda stabilizacije od 30 minuta recirkulacije.

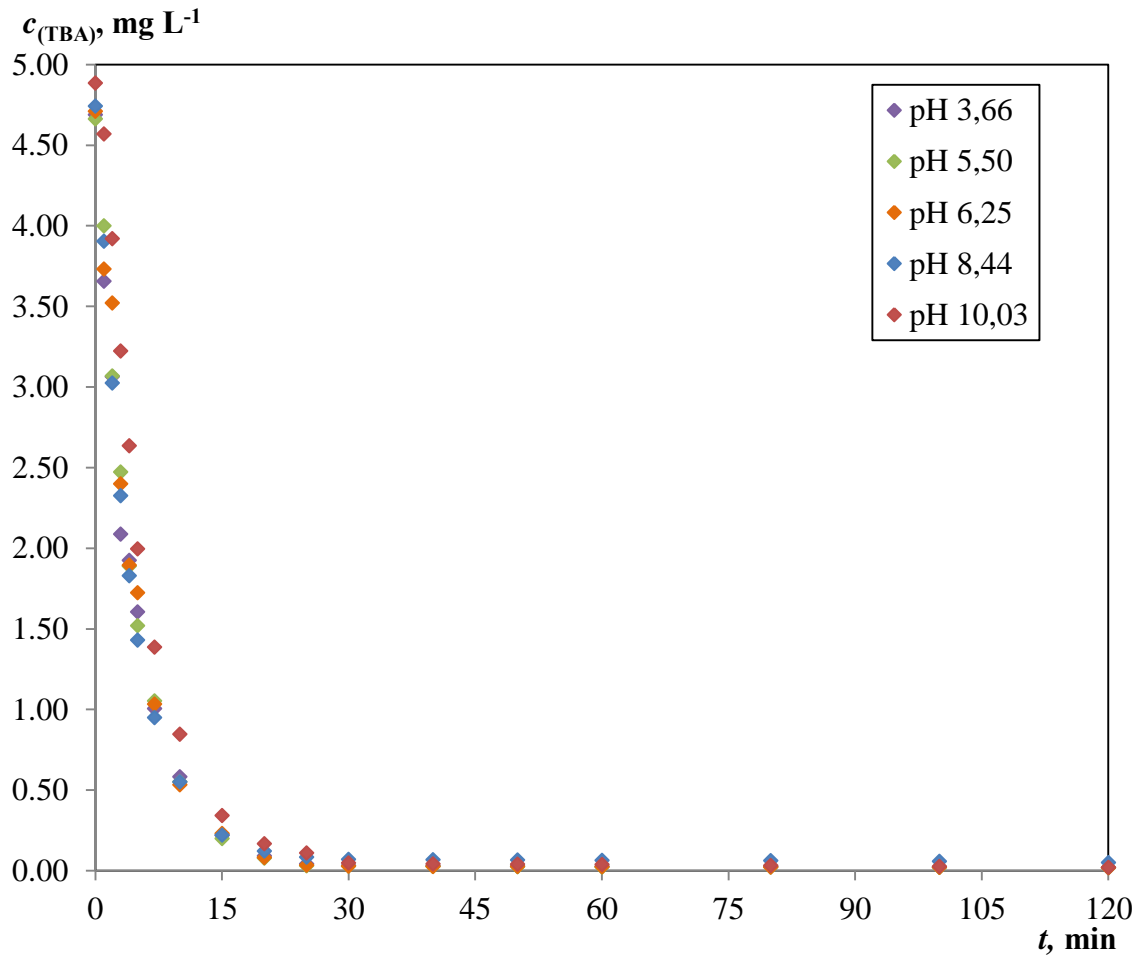
#### 4.3.5. Utjecaj pH na fotokatalitičku aktivnost (u uvjetima bez recirkulacije)

Kao što je poznato, terbutilazin je vrlo slaba baza, s obzirom na njegovu pKa vrijednost ( $pK_a = 2$ ).<sup>[182, 310]</sup> Zbog toga se može očekivati da će se u području pH vrijednosti od 3 do 11 nalaziti u neioniziranom obliku, što podrazumijeva da će promjena pH vrijednosti otopine utjecati samo na površinu katalizatora. Poznato je da optimalna vrijednost pH pogoduje adsorpciji reaktanta na površinu fotokatalizatora, što izravno utječe na brzinu reakcije. Zavisno o pH vrijednosti reakcijske smjese koja dolazi u kontakt s fotokatalizatorom može doći do protoniranja ili deprotoniranja hidroksilnih grupa na površini fotokatalizatora odnosno do protoniranja  $NH_2$  grupe koja potječe od reaktanta ili nekog od mogućih međureaktanata. Prema tome, pH može utjecati na promjenu površinskih značajki fotokatalizatora. U kiselim i lužnatim uvjetima površina  $TiO_2$  može se protonirati ili deprotonirati što se može opisati na sljedeći način:



Prema teorijskim saznanjima površina  $TiO_2$  će ostati pozitivno nabijena u kiselom mediju ( $pH < 6.9$ ), a negativno nabijena u lužnatom mediju ( $pH > 6.9$ ). Općenito,  $TiO_2$  ima veću oksidacijsku aktivnost kod nižih pH vrijednosti, međutim višak  $H^+$  kod vrlo niskih pH može rezultirati smanjenjem brzine reakcije. Isto tako, u literaturi se navodi da promjena pH vrijednosti može utjecati na povećanje učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje različitih organskih spojeva u prisutnosti  $TiO_2$ , a da pritom ne dolazi do promjene brzine reakcije. Naime, funkcionalna skupina na reaktantu također se može protonirati ili deprotonirati zavisno o aktualnoj pH vrijednosti reakcijske smjese.

U ovom radu ispitivanje utjecaja pH na fotokatalitičku aktivnost provedeno je u standardnoj izvedbi anularnog reaktora (bez recirkulacije reakcijske smjese) te uz primjenu UV-C lampe (254 nm, 8 W). Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.29. može se zaključiti da u promatranom eksperimentalnom sustavu promjena pH od 3,66 do 10,03 nije utjecala na fotokatalitičku aktivnost odnosno na ukupnu učinkovitost sustava. Međutim, kao što se može vidjeti na temelju rezultata prikazanih u tablici 4.11. uočeno je da pH značajno utječe na promjenu koncentracije terbutilazina tijekom vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta na površini fotokatalitičkog sloja neposredno prije uključivanja UV lampe i početka fotokatalitičke reakcije.

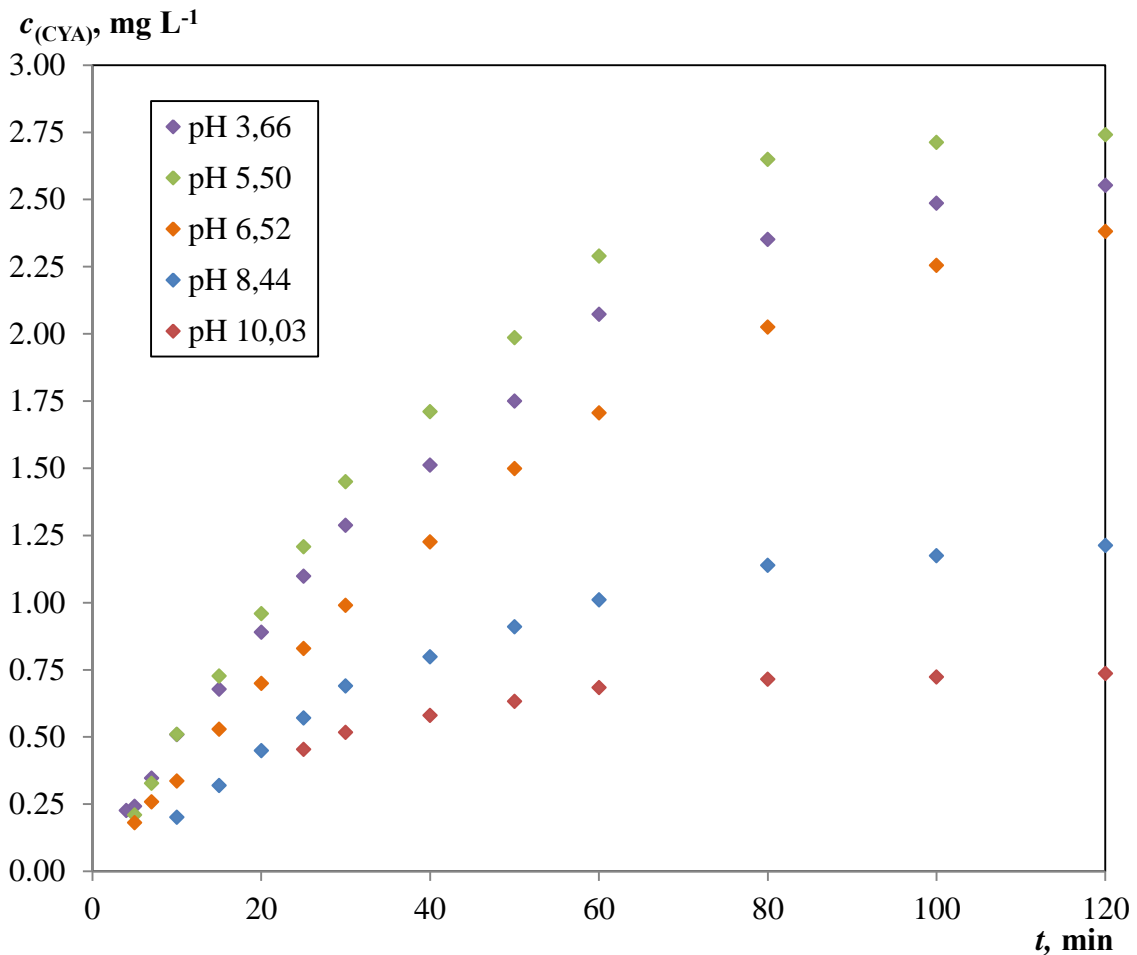


**Slika 4.29.** Promjena koncentracije terbutilazina pri različitim pH vrijednostima otopine ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ , R1). Korišteni su podaci iz Tablice 7.7.

**Tablica 4.11.** Utjecaj pH na promjenu koncentracije terbutilazina tijekom vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta na površini fotokatalitičkog sloja (nakon 30 minuta)

pH	$\Delta c_{(\text{TBA})}$
3,66	0,3108
5,50	0,3362
6,25	0,2895
8,44	0,2568
10,03	0,1140

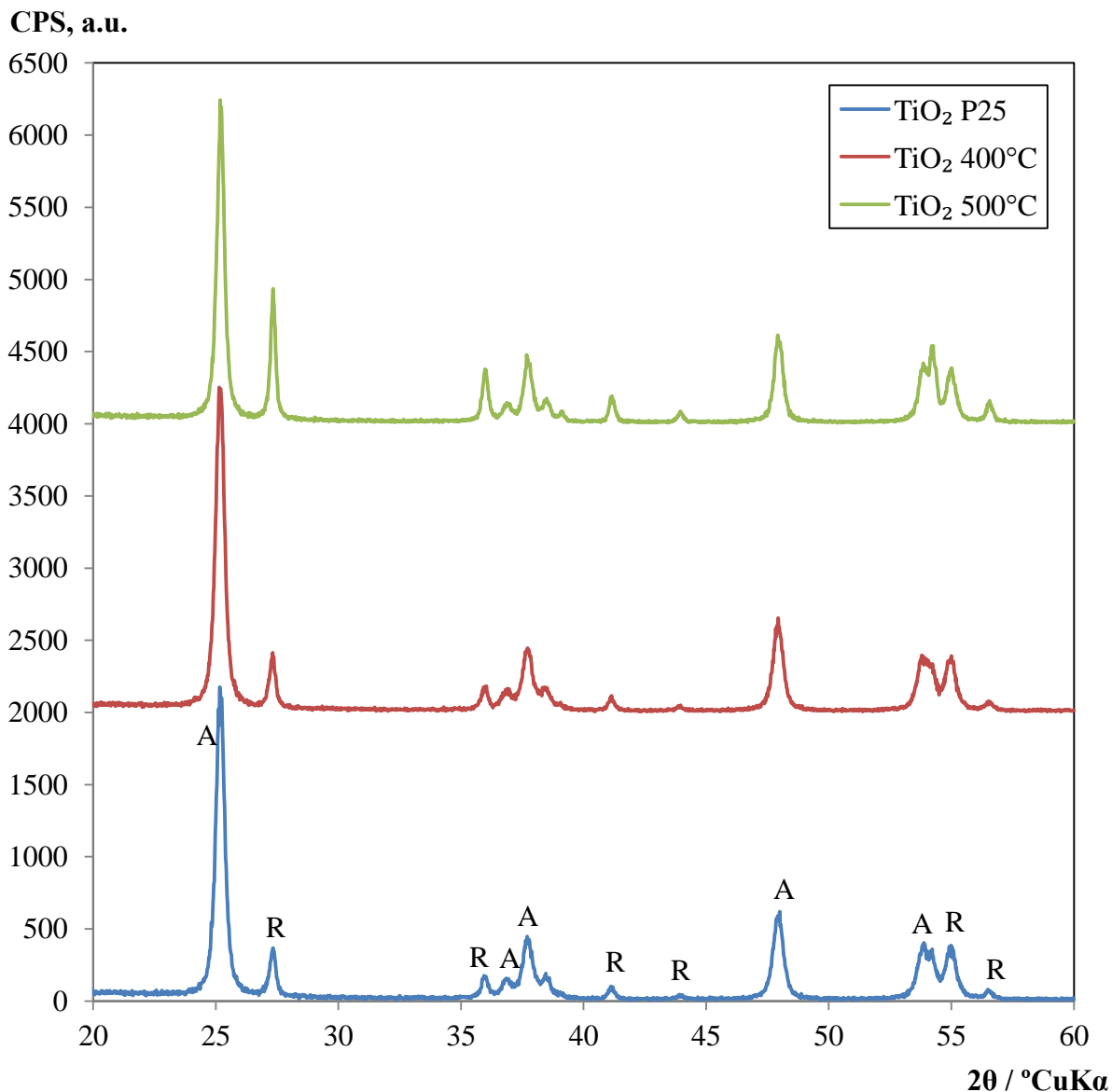
Nastajanje cijanurne kiseline, kao konačnog produkta fotokatalitičke razgradnje puno je bolji pokazatelj utjecaja pH na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje (slika 4.30.). Najveća koncentracija cijanurne kiseline postignuta je pri pH 5,50. Pri višim pH vrijednostima (pH > 5,5) dolazi do značajnog pada koncentracije cijanurne kiseline, dok u kiselijim uvjetima dolazi do manje intenzivnog pada koncentracije. Na temelju dobivenih rezultata, s obzirom da se kroz raspon pH vrijednosti terbutilazin nalazio u neioniziranom obliku, zaključeno je da optimalna vrijednost pH za fotokatalitičku razgradnju s  $\text{TiO}_2$ /kitozan fotokatalizatorom iznosi 5,5. U ispitanom području vrijednosti pH, dikamba ( $\text{pK}_a = 1,97$ ) i acetoklor (bez vrijednosti  $\text{pK}_a$ ) također se nalaze u istom nedisociranom obliku te se može očekivati da će vrijednost pH od 5,5 također biti optimalna.



**Slika 4.30.** Nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina pri različitim pH vrijednostima otopine ( $c_{(\text{TBA})_0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ , R1). Korišteni su podaci iz Tablice 7.8.

#### **4.3.6. Utjecaj kalciniranja na fizičko-kemijske i fotokatalitičke značajke i usporedba učinkovitosti komercijalno dostupnih izvora TiO<sub>2</sub>**

U istraživanjima opisanim u literaturi najčešće se koristi komercijalni TiO<sub>2</sub> (P25) fotokatalizator (proizvođač Degussa/Evonik) kao jedan od najučinkovitijih komercijalno dostupnih poluvodičkih fotokatalizatora. Jedan od uvjeta za odabir fotokatalizatora u ovom radu bila je dostupnost fotokatalizatora. Da bi se utvrdila povezanost između sastava katalizatora (tj. omjera anataznog i rutilnog oblika) i njegovih karakterističnih značajki u nastavku istraživanja ispitan je utjecaj kalciniranja na fizičko-kemijske i fotokatalitičke značajke s obzirom da je poznato da se postupkom kalciniranja utječe na promjenu udjela anataznog i rutilnog oblika.<sup>[311-314]</sup> Uzorci komercijalnog P25 TiO<sub>2</sub> katalizatora kalcinirani su pri temperaturama od 400 i 500°C tijekom vremena od 4 sata, a njihov sastav je provjeren primjenom XRD analize (slika 4.31.). Vidljivo je da prilikom kalciniranja na 400°C ne dolazi do promjene omjera kristalnih struktura u uzorku, a pikovi koji odgovaraju rutilnoj odnosno anataznoj strukturi identičnog su intenziteta kao i u komercijalnom uzorku fotokatalizatora koji nije podvrgnut kalciniranju. Međutim, pri kalciniranju na 500°C, raste intenzitet karakterističnih pikova rutilne strukture, dok pikovi koji odgovaraju anataznoj strukturi ostaju nepromijenjeni, što ukazuje da dolazi do ukupnog poboljšanja kristaliničnosti TiO<sub>2</sub>.

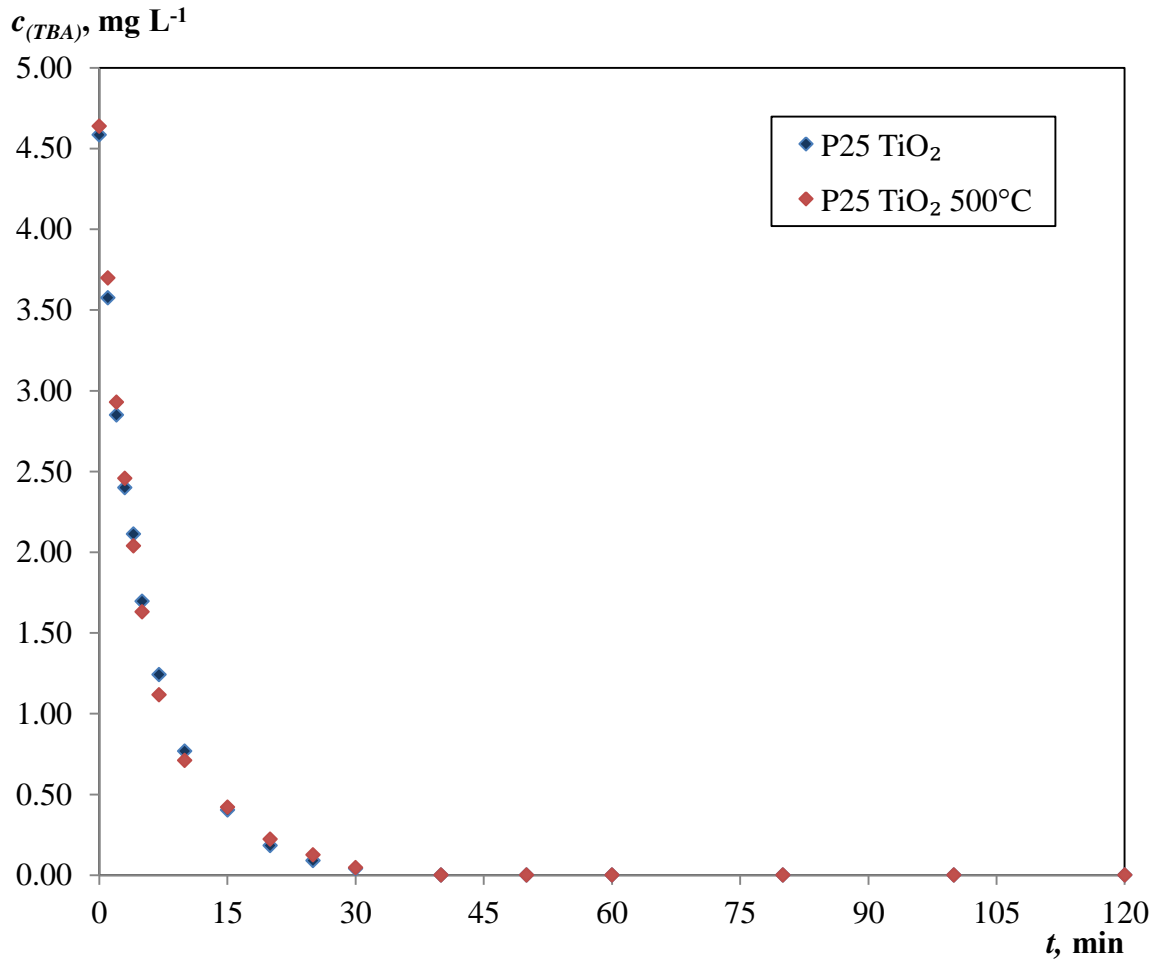


**Slika 4.31.** Rendgenski difraktogram komercijalnog P25 TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora te fotokatalizatora nakon provedenog kalciniranja pri 400 i 500°C

Također je ispitan utjecaj kalciniranja na 500°C na fotokatalitičke značajke. Međutim, nađeno je da kalciniranje ne dovodi do poboljšanja aktivnosti fotokatalizatora kako se to navodi u radovima nekih istraživača (slike 4.32. i 4.33.).<sup>[311-314]</sup> U okviru ovih istraživanja koja su provedena u uobičajenoj izvedbi anularnog reaktora korištena su dva različita izvora zračenja. Vidljivo je da su dobiveni jednaki rezultati bez obzira na primjenu različitih izvora zračenja. S obzirom na dobivene rezultate i činjenicu da uz uporabu UV lampe nije prisutna

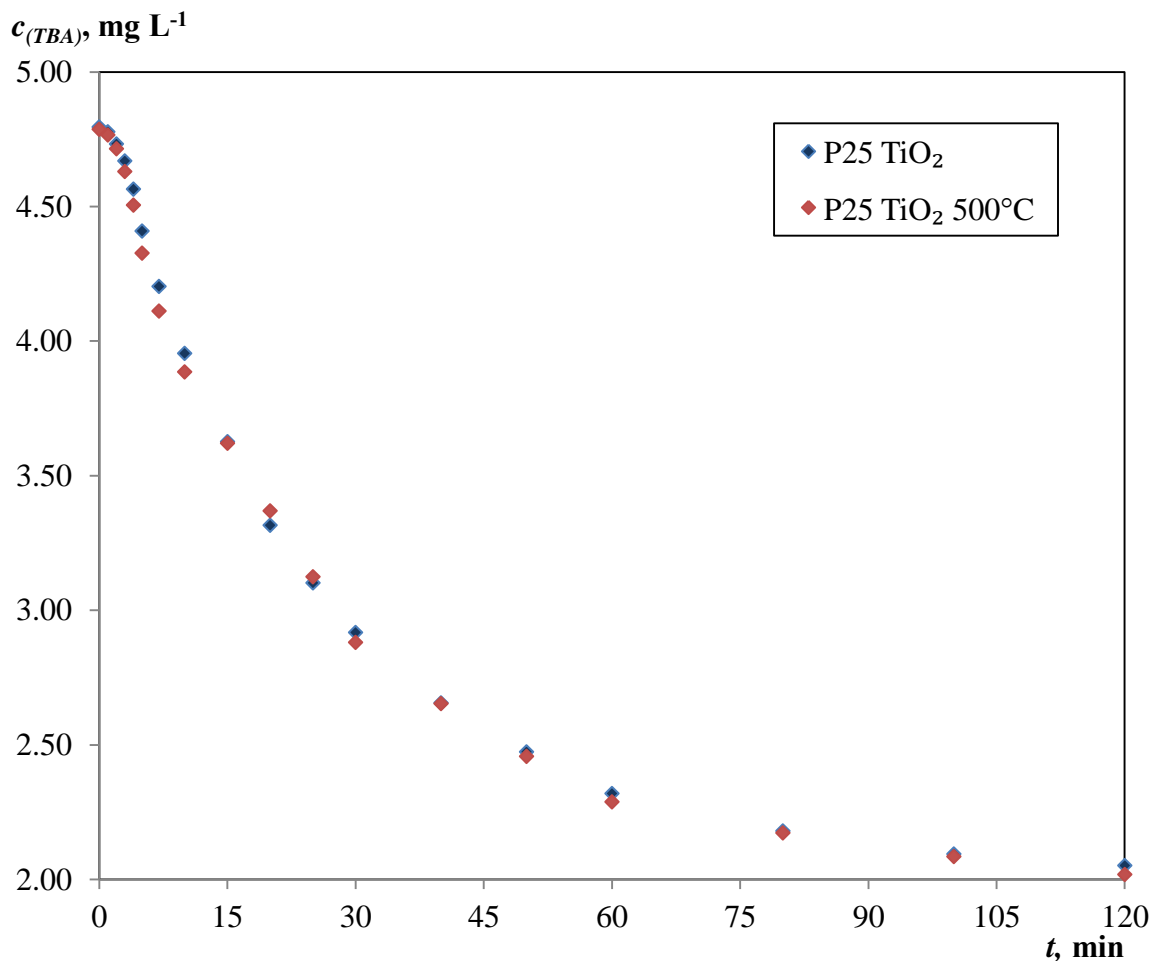


fotolitička razgradnja potvrđeno je da kalciniranje ne rezultira povećanjem fotokatalitičke aktivnosti.



**Slika 4.32.** Promjena koncentracije terbutilazina u kotlastom reaktoru uz primjenu komercijalnog P25 TiO<sub>2</sub> i P25 TiO<sub>2</sub> kalciniranog na 500°C u vremenu od 4 sata ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R1). Korišteni su podaci iz Tablice 7.9.

Ispitana su fotokatalitičke značajke i drugih komercijalno dostupnih izvora TiO<sub>2</sub>, primjerice PC100 i PC500 (proizvođač: Millennium). Imobilizirani fotokatalitički sloj pripremljen je prema ranije opisanom postupku, a razgradnja TBA provedena je u uz primjenu UV-A lampe u uobičajenoj izvedbi anularnog reaktora bez recirkulacije. Dobivene vrijednosti konverzije bile su znatno manje u usporedbi sa P25 TiO<sub>2</sub>. Zbog toga ovi katalizatori nisu detaljnije razmatrani u nastavku istraživanja.

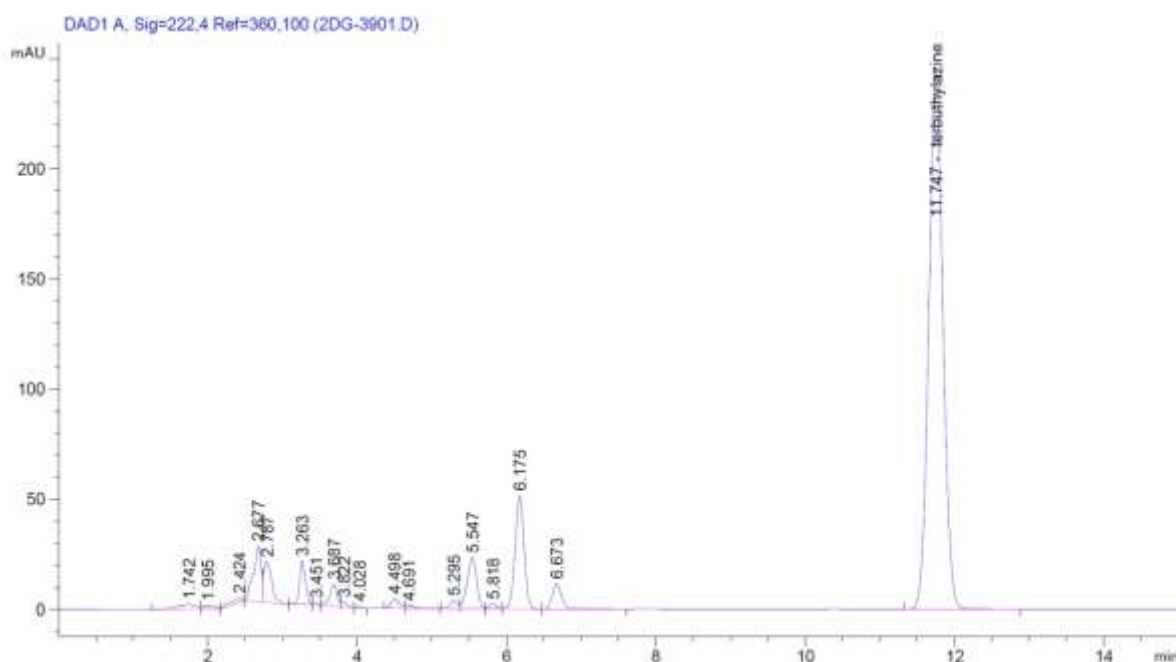


**Slika 4.33.** Promjena koncentracije terbutilazina u kotlastom reaktoru uz primjenu komercijalnog P25  $\text{TiO}_2$  i P25  $\text{TiO}_2$  kalciniranog na  $500^\circ\text{C}$  u vremenu od 4 sata ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R1). Korišteni su podaci iz Tablice 7.10.

#### 4.3.7. Identifikacija međuprodukata razgradnje modelnih komponenti herbicida

Razgradnjom početnih molekula herbicida mogu nastati i toksični međuproducti u reakcijskoj smjesi, kao što je već spomenuto u poglavljima 2.5.2. do 2.5.4. Kao toksični međuproducti razgradnje mogu nastati klorirani spojevi, a njihova koncentracija ovisi o mehanizmu razgradnje. Mjerenjem promjene koncentracije klorida u otopini mogu se izvesti zaključci o uspješnosti razgradnje kloriranih spojeva, a samim praćenjem promjene koncentracije međuprodukata mogu se dobiti informacije o ukupnom mehanizmu razgradnje. S obzirom da je tijekom reakcije praćen primjenom HPLC analize na dobivenim

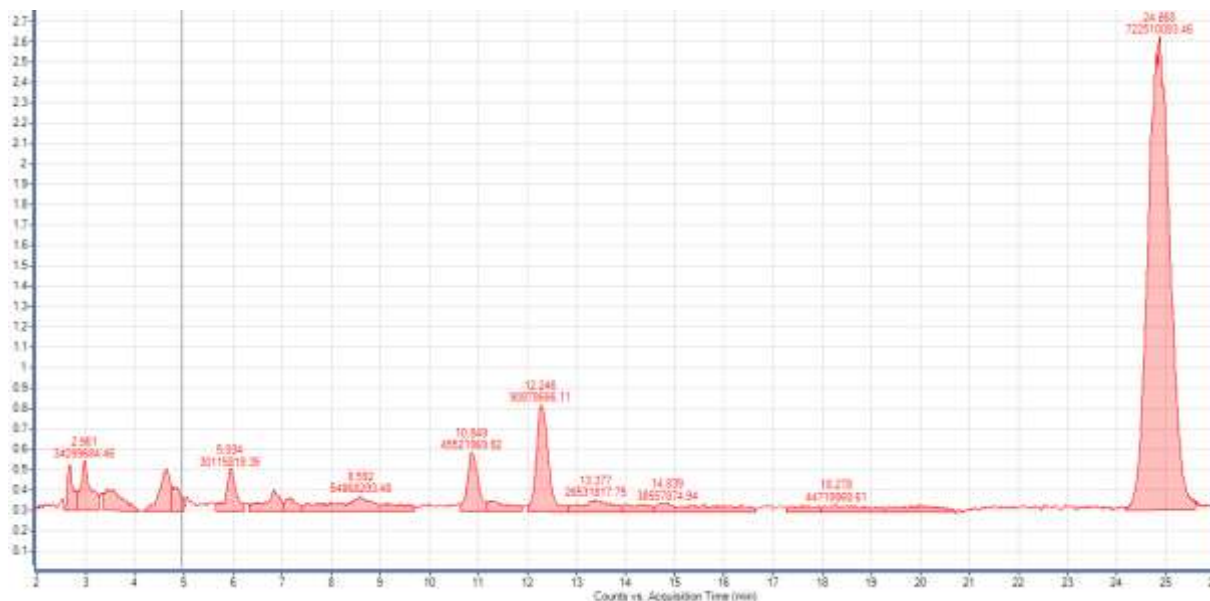
kromatogramima, osim promjene koncentracije početne komponente, praćena je i promjena koncentracije međuprodukata. Kao što je spomenuto ranije, u nedostatku prikladnog standarda, međuprodukti su identificirani pomoću LC-MS analize na temelju poznatih molarnih masa spojeva koji su bili očekivani međuprodukti na temelju literaturnih podataka. Uz primjenu terbutilazina, na kojem je provedena većina eksperimenata, identificirani su a potom i kvantificirani spojevi koji nastaju izravno iz početke molekule, jer se iz njihovih koncentracija može zaključiti o dominantnom reakcijskom putu. U slučaju dikambe, međuprodukti i konačni produkt previše su polarni da bi se razdvojili na nepolarnoj C18 koloni korištenoj u HPLC analizi, pa ih nije bilo moguće identificirati LC-MS analizom.



**Slika 4.34.** Kromatogram reakcijske smjese nakon fotokatalitičke razgradnje terbutilazina dobiven primjenom standardne HPLC metode ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

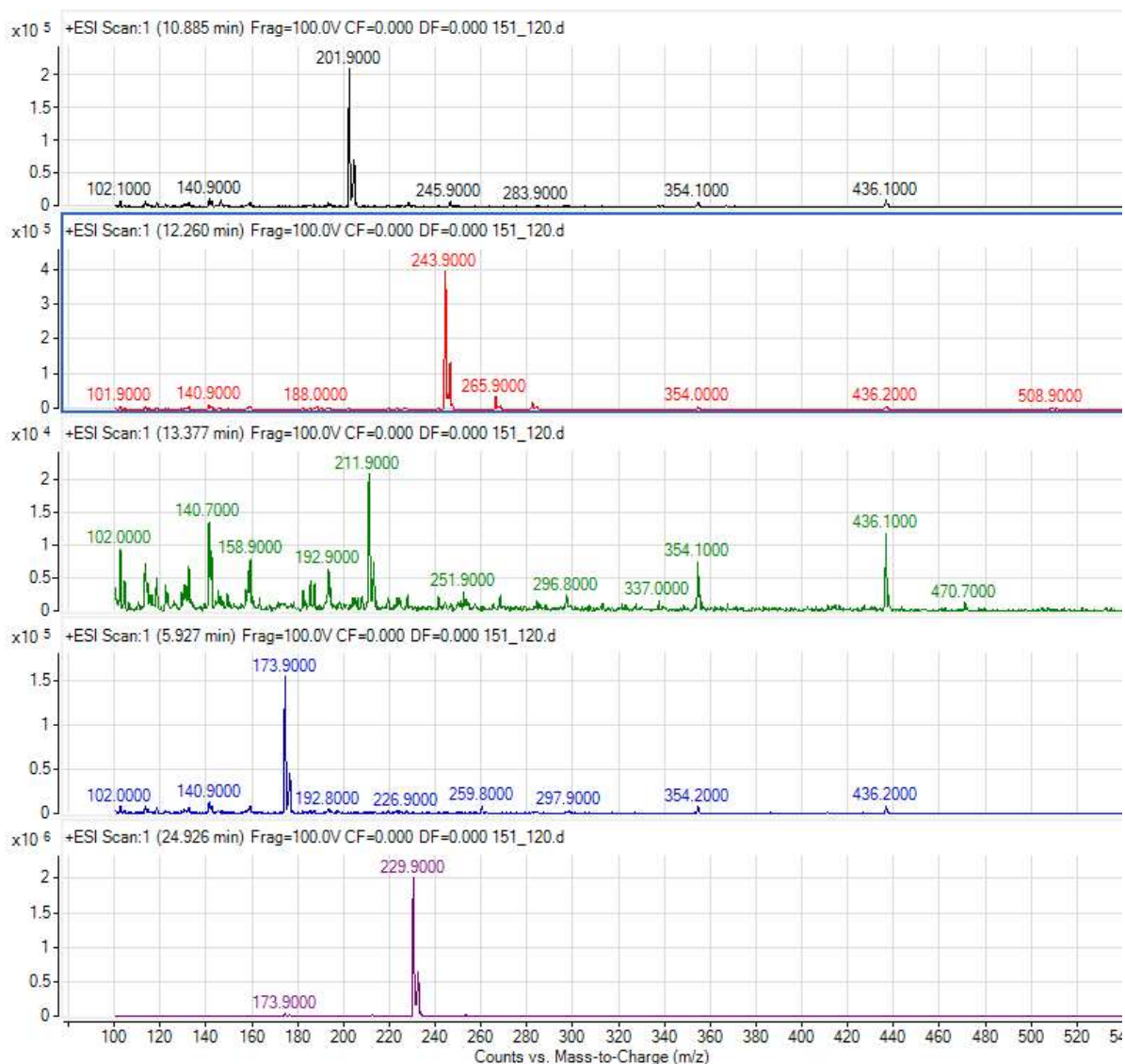
U literaturi nije bilo dovoljno podataka o mogućim međuproduktima razgradnje acetoklora, pa njihova identifikacija nije bila moguća. S obzirom da su ispitivanja utjecaja radnih uvjeta na učinkovitost ovog sustava provedena uz terbutilazin kao modelnu komponentu te s obzirom da bi detaljna analiza struktura međuprodukata dikambe i acetoklora bila prezahtjevna u okviru ovog rada identifikacija je provedena samo u odnosu na terbutilazin. Identifikacija međuprodukata razgradnje provedena je provedbom eksperimenta u kotlastom reaktoru bez recirkulacije uz primjenu dva izvora zračenja, tj. UV-C (254 nm, 8

W) i UV-A (365 nm, 8 W) lampe. Reakcije su provedene uz prisutnost i bez prisutnosti fotokatalizatora s ciljem dobivanja informacija o udjelima međuprodukata te u cilju olakšane HPLC/MS identifikacije. Analize su prethodno provedene primjenom uobičajene HPLC metode da bi se odabrali prikladni uzorci. Kromatogram dobiven standardnom analizom (slika 4.34.) uspoređen je s kromatogramom dobivenom pomoću HPLC/MS metode (slika 4.35.). Mravlja kiselina u mobilnoj fazi bila je potrebna za ionizaciju uzorka, a manji protok ( $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  umjesto  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) primijenjen je zbog ograničenja protoka u MS detektoru.



**Slika 4.35.** Kromatogram reakcijske smjese nakon fotokatalitičke razgradnje terbutilazina dobiven pomoću HPLC/MS metode ( $c_{(\text{TBA})_0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

Usporedbom kromatograma prikazanih na slikama 4.34. i 4.35. može se uočiti povećanje retencijskih vremena za faktor od približno 2, a dodatna potvrda usporedivosti pikova je bilo poklapanje omjera površina međuprodukata i površine glavnog pika koji odgovara terbutilazinu. Mjerenjem molarnih masa za pikove koji se u reakcijama razgradnje najranije pojavljuju tijekom reakcije razgradnje dobiveni su rezultati prikazani na slici 4.36.

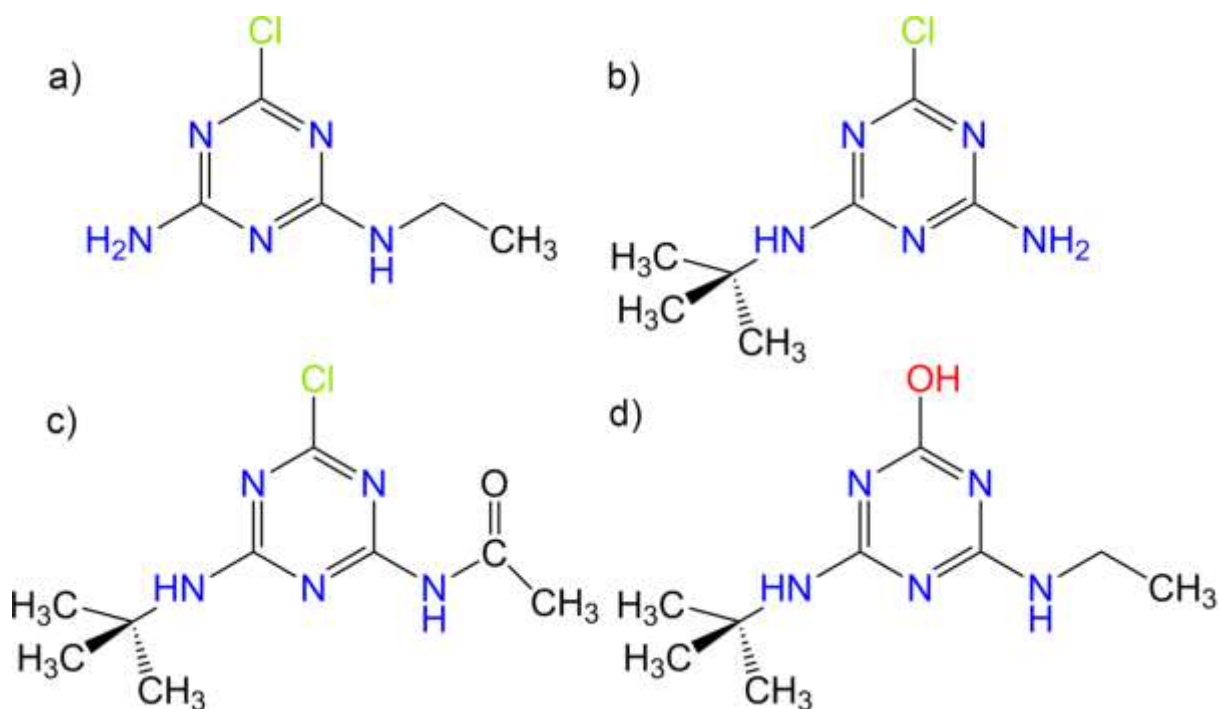


**Slika 4.36.** Maseni spektri dominirajućih pikova na kromatogramu reakcijske smjese prikazani na slici 4.35.

Analizom dobivenih rezultata identificirani su sljedeći međuprodukti fotokatalitičke (fotolitičke) razgradnje terbutilazina (slika 4.37.):

- 6-deizopropilatrazin**, koji prema IUPAC-ovoj nomenklaturi dolazi pod nazivom 6-kloro- $N^2$ -etil-1,3,5-triazin-2,4-diamin, molarne mase 173,60 g/mol, a u radu će biti označen kraticom DPA,
- desetilterbutilazin**, koji prema IUPAC-ovoj nomenklaturi dolazi pod nazivom  $N^2$ -(tert-butil)-6-kloro-1,3,5-triazin-2,4-diamin, molarne mase 201,66 g/mol, a u radu će biti označen kraticom DTB,

- c) **acetamidoterbutilazin** koji prema IUPAC-ovoj nomenklaturi dolazi pod nazivom N-(4-(*tert*-butilamino)-6-kloro-1,3,5-triazin-2-il)acetamid, molarne mase 243,90 g/mol, a u radu će biti označen kraticom TDA,
- d) **hidroksiterbutilazin** (*terbutilazin-2-hidroksi*) koji prema IUPAC-ovoj nomenklaturi dolazi pod nazivom 4-(*tert*-butilamino)-6-(etilamino)-1,3,5-triazin-2-ol, molarne mase 211,27 g/mol, a u radu će biti označen kraticom TBH.

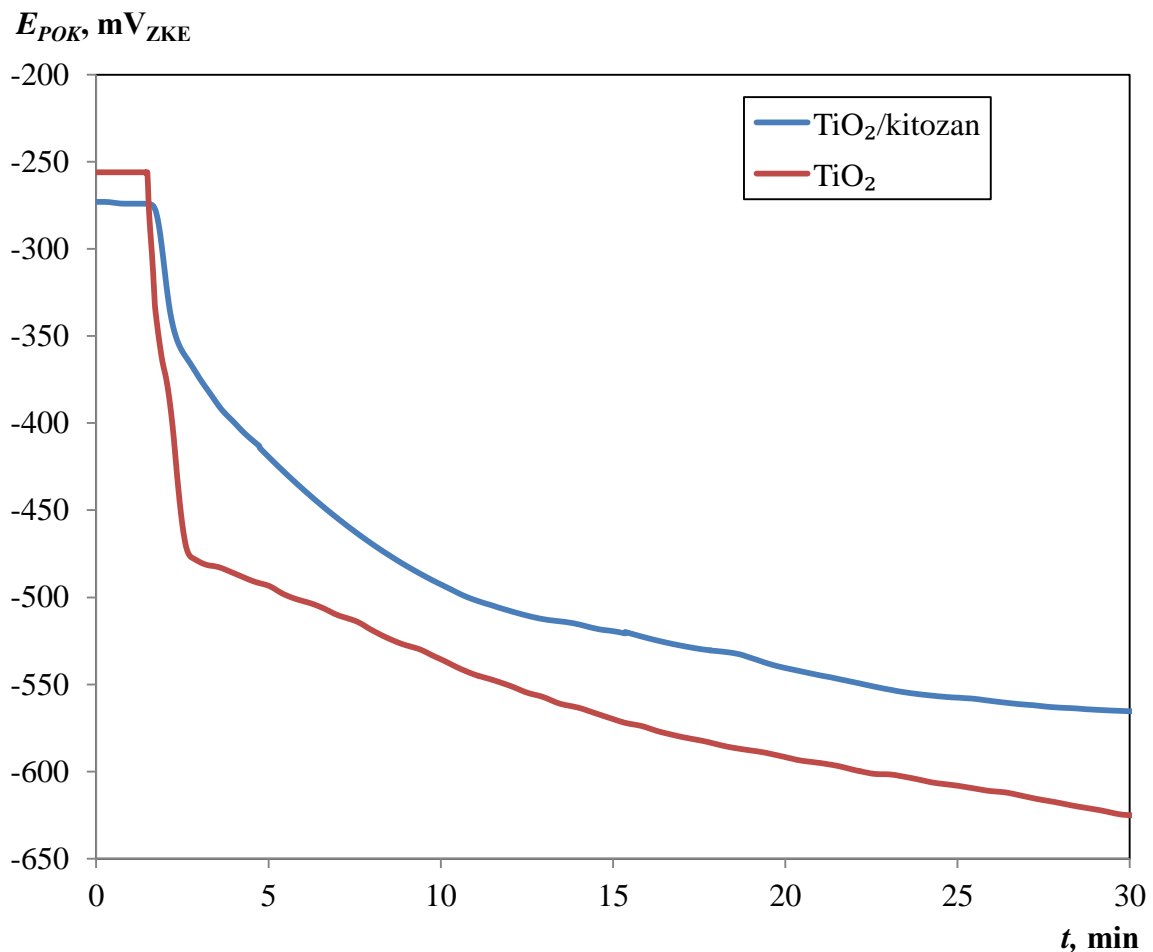


**Slika 4.37.** Identificirani međuprodukti razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

Spojevi a), b) i c) (u nastavku teksta označeni kao DPA, DTB i TDA) karakteristični su za mehanizam fotokatalitičke razgradnje, pri kojem dominantno dolazi do dealkilacije bočnih lanaca u reakciji s hidroksilnim radikalima (poglavlje 2.5.2.). Kod fotolitičke razgradnje dominiraju mehanizmi hidroksilacije, tj. u prvom koraku dolazi do nastajanja spoja d) (u nastavku označen kao TBH). Praćenjem promjene koncentracije navedenih međuprodukata tijekom reakcije može se izvesti zaključak o dominantnom mehanizmu fotokatalitičke razgradnje ovisno o izvoru zračenja i radnim uvjetima korištenim pri radu.

#### 4.4. Elektrokemijsko određivanje aktivnosti fotokatalizatora

Kada se  $\text{TiO}_2$  pobudi/ozrači svjetlom dovoljne energije u sloju fotokatalizatora nastaju parovi elektron-šupljina. Elektroni se mogu prenijeti na vodič ukoliko je u kontaktu s poluvodičem, što je slično principu rada kod katodne zaštite. Razlika je u tome što kod  $\text{TiO}_2$  generiranjem elektrona ne dolazi do trošenja materijala,  $\text{TiO}_2$  sloj elektrone uzima od elektron donora na površini poluvodiča. Učinkovitost fotokatodne zaštite moguće je procijeniti elektrokemijskim mjerenjima, tj. mjerenjem potencijala otvorenog kruga, odnosno mjerenjem razlike potencijala između naboja na površini katalizatora nastalog fotoeksitacijom i referentne elektrode u otopini. Na temelju toga moguće je procijeniti relativnu fotokatalitičku aktivnost komercijalnog  $\text{TiO}_2$  u odnosu na fotokatalizator dobiven modifikacijom komercijalnog  $\text{TiO}_2$  s kitozonom ( $\text{TiO}_2/\text{kitozan}$ ).



**Slika 4.38.** Usporedba promjene potencijala otvorenog kruga s vremenom na nemodificiranom  $\text{TiO}_2$  <sup>[315]</sup> i modificiranom  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{kitozan}$ ) u 3% NaCl otopini u prisutnosti UV zračenja ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ )

Fotokatalitički sloj TiO<sub>2</sub>/kitozan pripremljen primjenom komercijalnog TiO<sub>2</sub> (P25) nije moguće kvantitativno usporediti sa slojevima TiO<sub>2</sub> na čeliku, koji su opisani u literaturi<sup>[315-318]</sup> zbog razlika u kristalnom sastavu i debljini. Međutim, kod slojeva TiO<sub>2</sub> opisanih u navedenim radovima javljaju se slični efekti prilikom mjerenja potencijala otvorenog kruga. Nakon uključivanja izvora UV zračenja dolazi do brzog pada potencijala, nakon čega se potencijal stabilizira ili nastavlja polako padati zbog daljnjeg nakupljanja negativnog naboja na površini uslijed fotogeneriranih elektrona i površinskog nastajanja specija kao što je primjerice titanov peroksid (Ti<sup>4+</sup>-O<sub>2</sub><sup>2-</sup>).

Kao što je vidljivo na slici 4.38. na sloju TiO<sub>2</sub>/kitozan, potencijal se stabilizirao na -273 mV<sub>ZKE</sub> u odsutnosti izvora UV zračenja (tj. „u mraku“), nakon paljenja lampe dolazi do naglog pada potencijala do -353 mV<sub>ZKE</sub> u vremenu manjem od 1 min uslijed prvobitnog nastajanja parova elektron-šupljina. Daljnje nakupljanje negativnog naboja dovodi do sporijeg pada potencijala do -564 mV<sub>ZKE</sub>. Oblik krivulje promjene potencijala s vremenom ukazuje na činjenicu da debljina sloja i kitozan kao sredstvo za imobilizaciju u određenoj mjeri otežavaju brzu uspostavu ravnoteže nastajanja naboja pod utjecajem UV zračenja. Zbog toga je inicijalni pad potencijala relativno malen, bez obzira na činjenicu da se u usporedbi koristi potpuno drugačiji TiO<sub>2</sub>, te se konačni pad potencijala odigrava kroz duži vremenski period.

Provedena su i voltametrijska mjerenja uz primjenu kalijevog ferocijanata (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) kao redoks elektrolita. Međutim prilikom mjerenja cikličkih voltamograma u području od -600 do 600 mV u anodnom dijelu došlo je do nepovratne oksidacije kitozana pri približno 300 mV te je na taj način uništen fotokatalitički sloj na čeličnoj elektrodi.



#### 4.5. Utjecaj fizičkih procesa prijenosa tvari na brzinu fotokatalitičke razgradnje

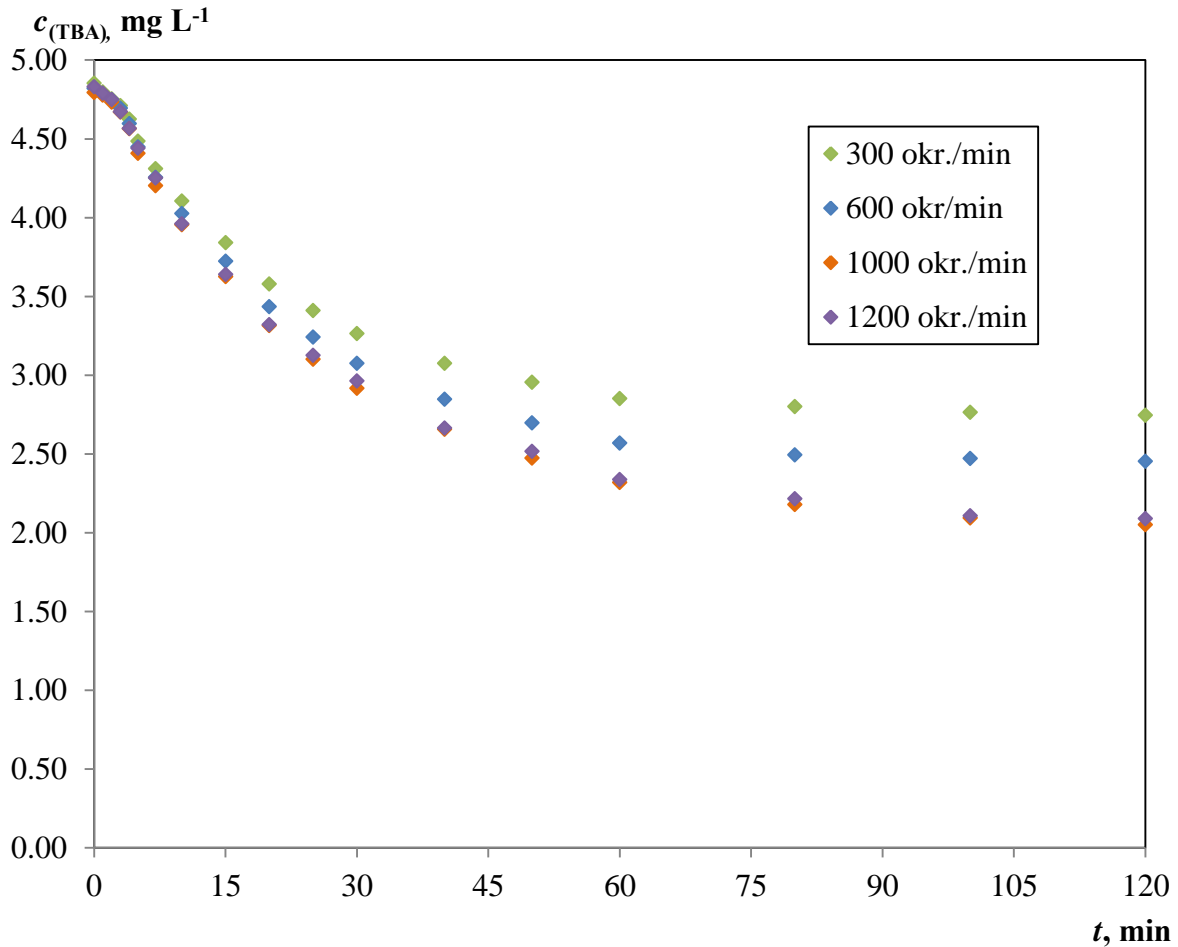
Na ukupnu brzinu heterogene fotokatalitičke reakcije mogu utjecati fizički procesi prijenosa tvari. Stvarnu kinetiku reakcije moguće je odrediti isključivo ako su utjecaji fizičkih procesa prijenosa tvari zanemarivi.

##### *Utjecaj brzine miješanja*

Utjecaj međufazne difuzije najprije je ispitan u standardnoj izvedbi anularnog reaktora (bez recirkulacije). Fotokatalitička reakcija provedena je uz UV-A lampu kao izvor zračenja da bi se izbjegao utjecaj fotolitičke razgradnje koji bi mogao prikriti/maskirati utjecaj otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom na ukupnu brzinu razgradnje terbutilazina. Serija eksperimenata provedena je pri različitim brojevima okretaja magnetske miješalice, tj. od 300 do 1200 okr. min<sup>-1</sup> (slika 4.39. i tablica 4.12.). Konverzija terbutilazina je rasla s porastom broja okretaja do 1000 okr. min<sup>-1</sup>, dok daljnji porast broja okretaja nije imao utjecaja na dobivene rezultate. Zbog toga su sva naknadna mjerenja u kotlastom reaktoru bez recirkulacije provedena pri brzini magnetskog miješala od 1000 okr. min<sup>-1</sup>. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da se promjenom intenziteta miješanja može značajno utjecati na debljinu graničnog sloja odnosno brzinu međufazne difuzije, a samim time i na brzinu fotokatalitičke reakcije koja se odigrava na površini fotokatalizatora.

**Tablica 4.12.** Utjecaj brzine miješanja na konverziju terbutilazina

<b>N, okr. min<sup>-1</sup></b>	<b>X<sub>TBA</sub>, %</b>
300	45,07
600	50,91
1000	58,98
1200	58,19



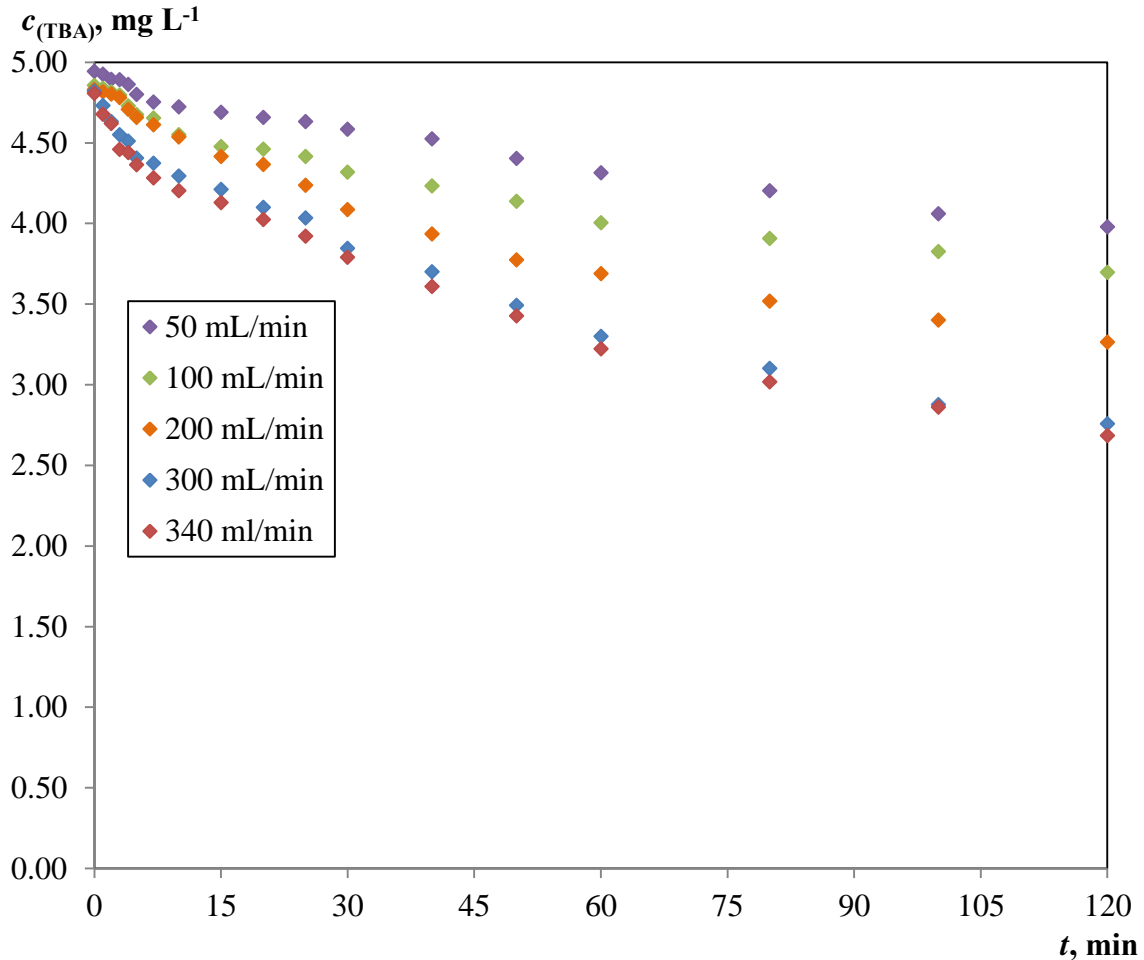
**Slika 4.39.** Utjecaj brzine miješanja na promjenu koncentracije terbutilazina uslijed fotokatalitičke razgradnje ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R1). Korišteni su podaci iz Tablice 7.11.

***Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja***

Na slici 4.40. prikazan je utjecaj protoka recirkulacije na promjenu konverzije terbutilazina uz uporabu UV-A lampe. S obzirom da uz primjenu UV-A lampe ne dolazi do fotolitičke razgradnje, može se vidjeti da je promjena koncentracije terbutilazina intenzivnija s povećanjem protoka recirkulacije. Na taj način još jednom je potvrđeno da se sa smanjenjem debljine graničnog sloja pri većim protocima recirkulacije smanjuje otpor prijenosu tvari (terbutilazin) međufaznom difuzijom do površine fotokatalitičkog sloja. Rezultati potvrđuju da se reakcija odigrava uslijed reakcije reaktanta s fotoeksitiranim šupljinama ili adsorbiranim hidrosilnim radikalima na površini fotokatalizatora. Eksperimenti su provedeni pri protocima

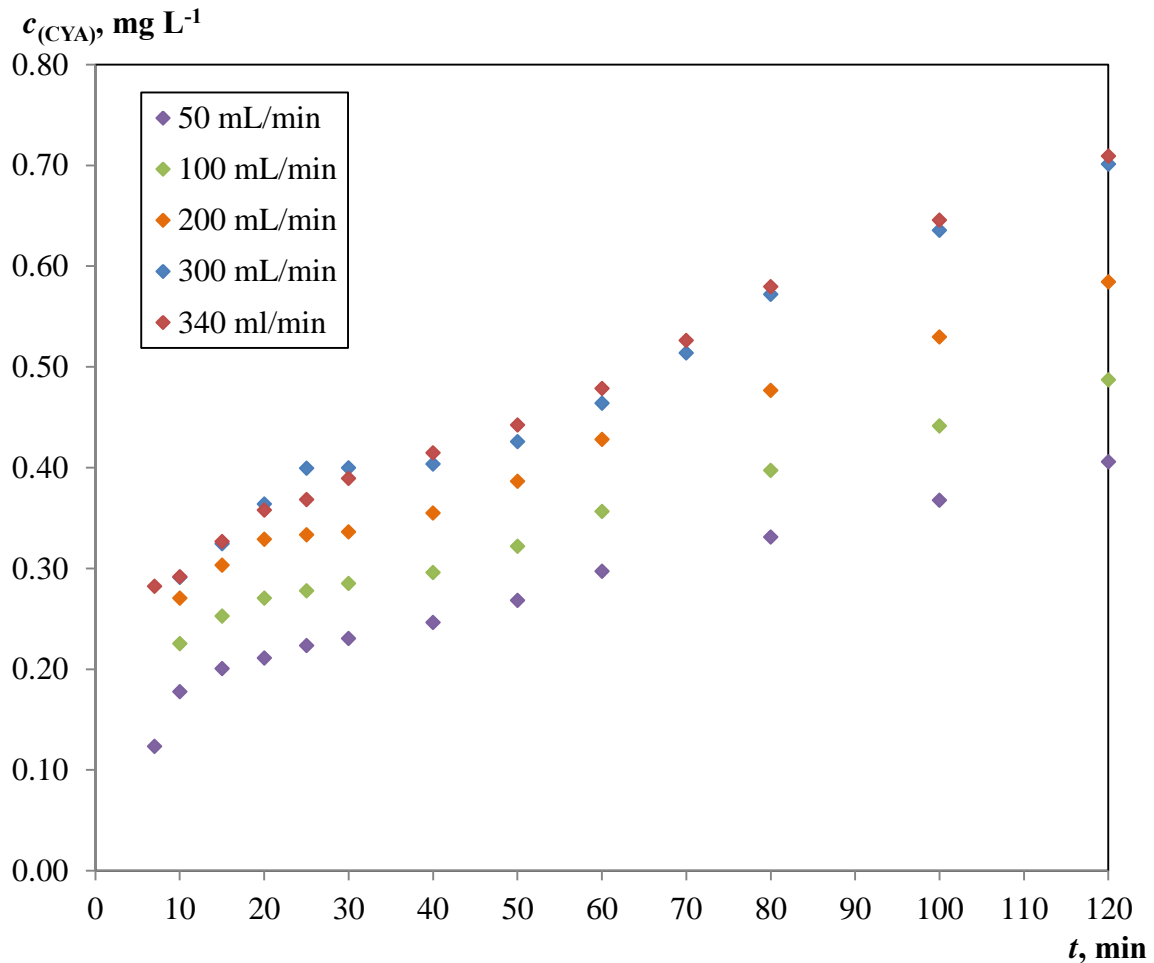
od 50 do 340 mL min<sup>-1</sup> s obzirom na područje rada pumpe korištene u ovom sustavu. Vidljivo je da je kod protoka recirkulacije većih od 300 mL min<sup>-1</sup> utjecaj na promjenu koncentracije neznatan s obzirom na spomenuta ograničenja vezana uz rad pumpe. U nastavku su provedena istraživanja pri protoku recirkulacije od 300 mL min<sup>-1</sup>.

Na slici 4.40. prikazana je i usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu. Detaljno objašnjenje modela dano je u kasnijem poglavlju (poglavlje 4.7., str. 122).



**Slika 4.40.** Utjecaj protoka recirkulacije na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5$  mg L<sup>-1</sup>,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30$  min,  $Q_A = 0$  mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 365$  nm,  $P = 8$  W, pH = 5, R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.12.

Na slici 4.41. prikazan je utjecaj protoka recirkulacije na brzinu nastajanja cijanurne kiseline. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima koji se odnose na razgradnju terbutilazina (slika 4.40.). S povećanjem protoka recirkulacije povećava se brzina fotokatalitičke reakcije, tj. raste koncentracija cijanurne kiseline.



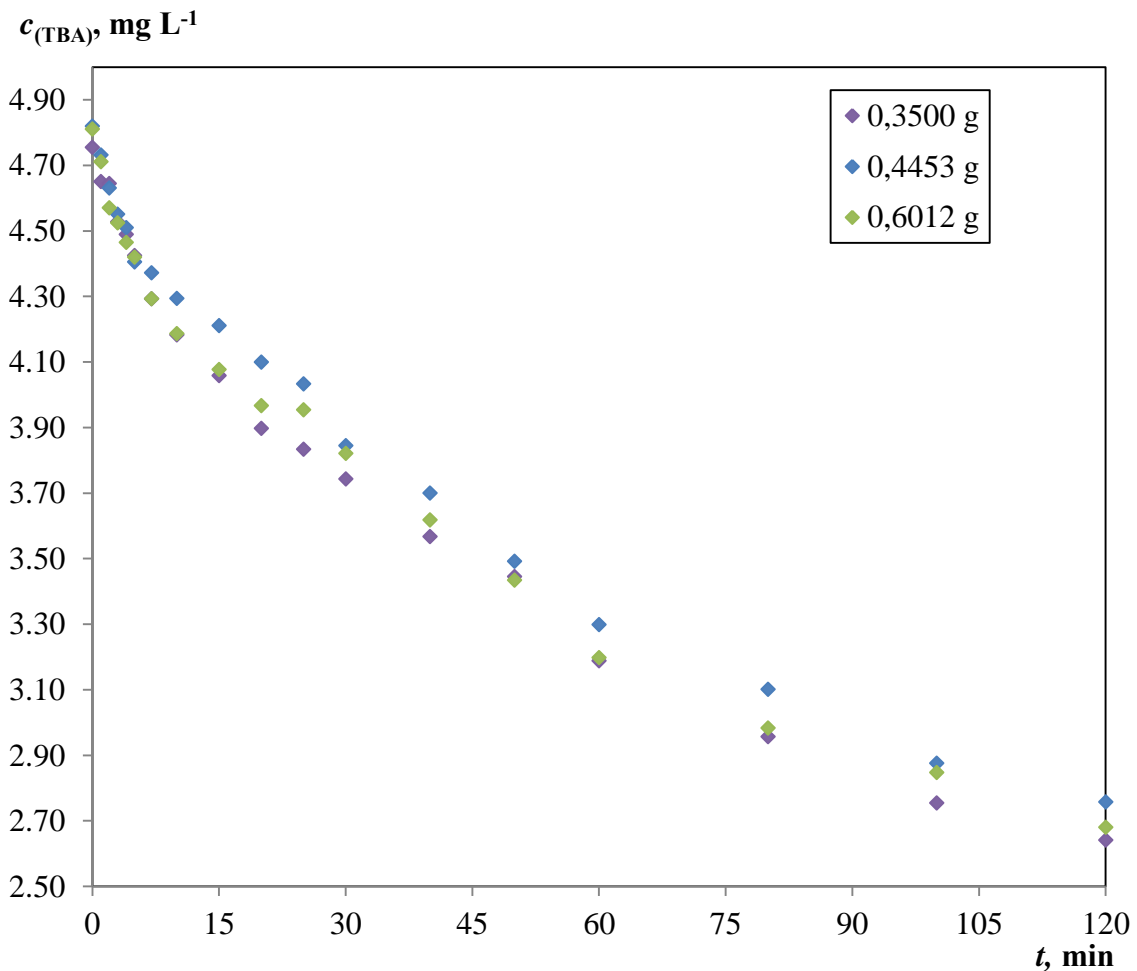
**Slika 4.41.** Utjecaj protoka recirkulacije na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R2$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.13.

**Tablica 4.13.** Utjecaj protoka recirkulacije na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{TBA}, \%$	$I_{CYA, TBA}, \%$
50	20,42	14,45
100	26,07	17,34
200	34,71	20,80
300	44,86	24,97
340	46,32	25,25

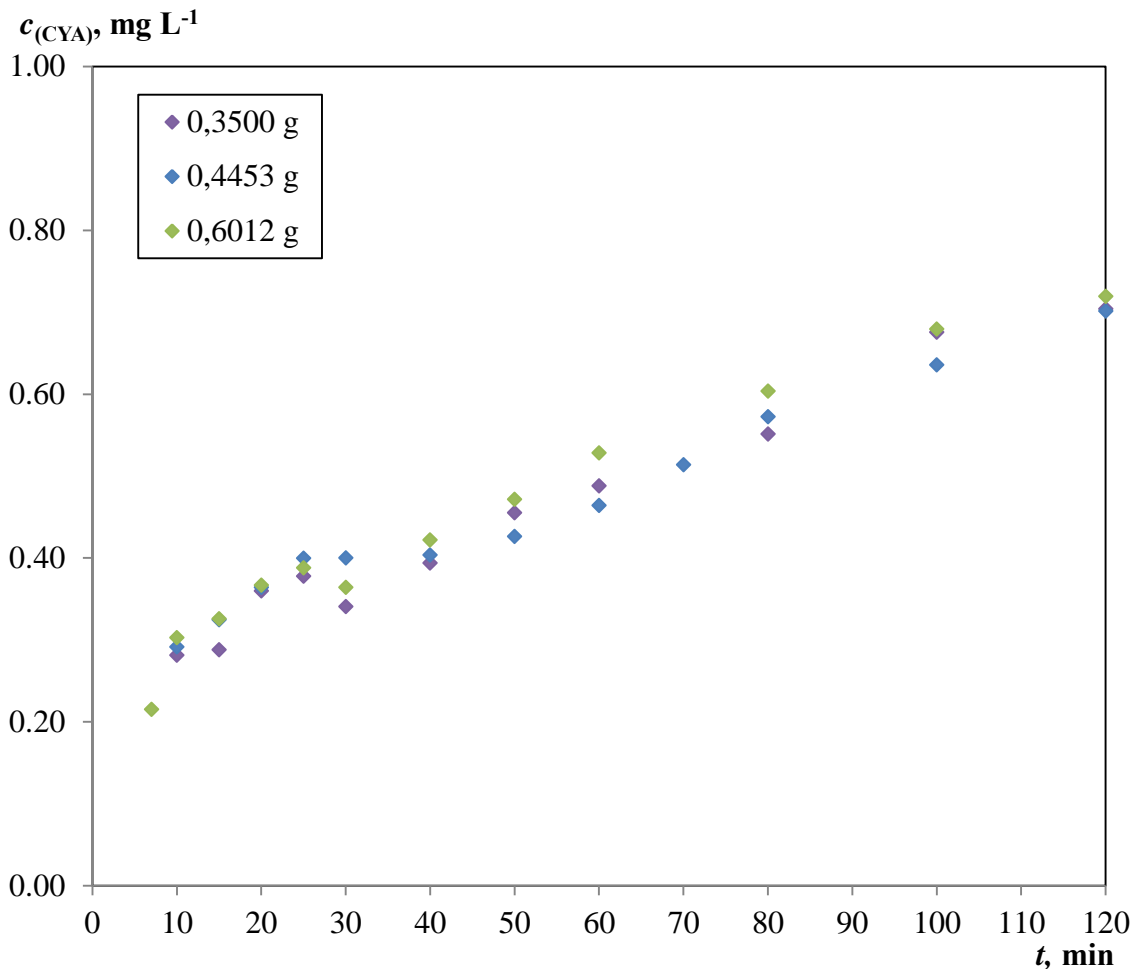
### Utjecaj mase/debljine fotokatalitičkog sloja na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja

Na slici 4.42. prikazan je utjecaj mase/debljine katalitičkog sloja na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina. Eksperimenti su provedeni primjenom fotokatalizatora dobivenih nanošenjem 2, 4 i 6 slojeva na stakleno platno. Eksperimenti su provedeni uz uporabu UV-A lampe snage 8 W, čime je izbjegnuta provedba fotolitičke reakcije. Može se vidjeti pokazuje da masa katalizatora, odnosno debljina fotokatalitičkog sloja ne utječe na ukupnu brzinu fotokatalitičke reakcije. To ukazuje da se reakcija odvija na vanjskoj površini fotokatalitičkog sloja, te da nema utjecaja otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom.



**Slika 4.42.** Utjecaj mase/debljine fotokatalitičkog sloja na promjenu koncentracije terbutilazina tijekom fotokatalitičke razgradnje ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_{\text{A}} = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.14.

Ista opažanja dobivena su i s obzirom na cijanurnu kiselinu kao očekivani produkt razgradnje. Na slici 4.43. prikazan je utjecaj mase, odnosno debljine fotokatalitičkog sloja na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina. Kao što se može uočiti debljina fotokatalitičkog sloja ne utječe na promjenu koncentracije cijanurne kiseline. Ovi rezultati ujedno ukazuju da kemijska reakcija, tj. fotokatalitička razgradnja na površini katalitičkog sloja nije limitirajući stupanj u ukupnoj brzini fotokatalitičke razgradnje (koji teorijski uključuje međufaznu difuziju reaktanta do površine fotokatalitičkog sloja, istovremenu unutarfaznu difuziju unutar sloja i površinsku fotokemijsku reakciju, te međufaznu difuziju produkta u masu fluida). U suprotnom, s porastom mase fotokatalizatora rasla bi i brzina fotokatalitičke reakcije na površini fotokatalitičkog sloja.



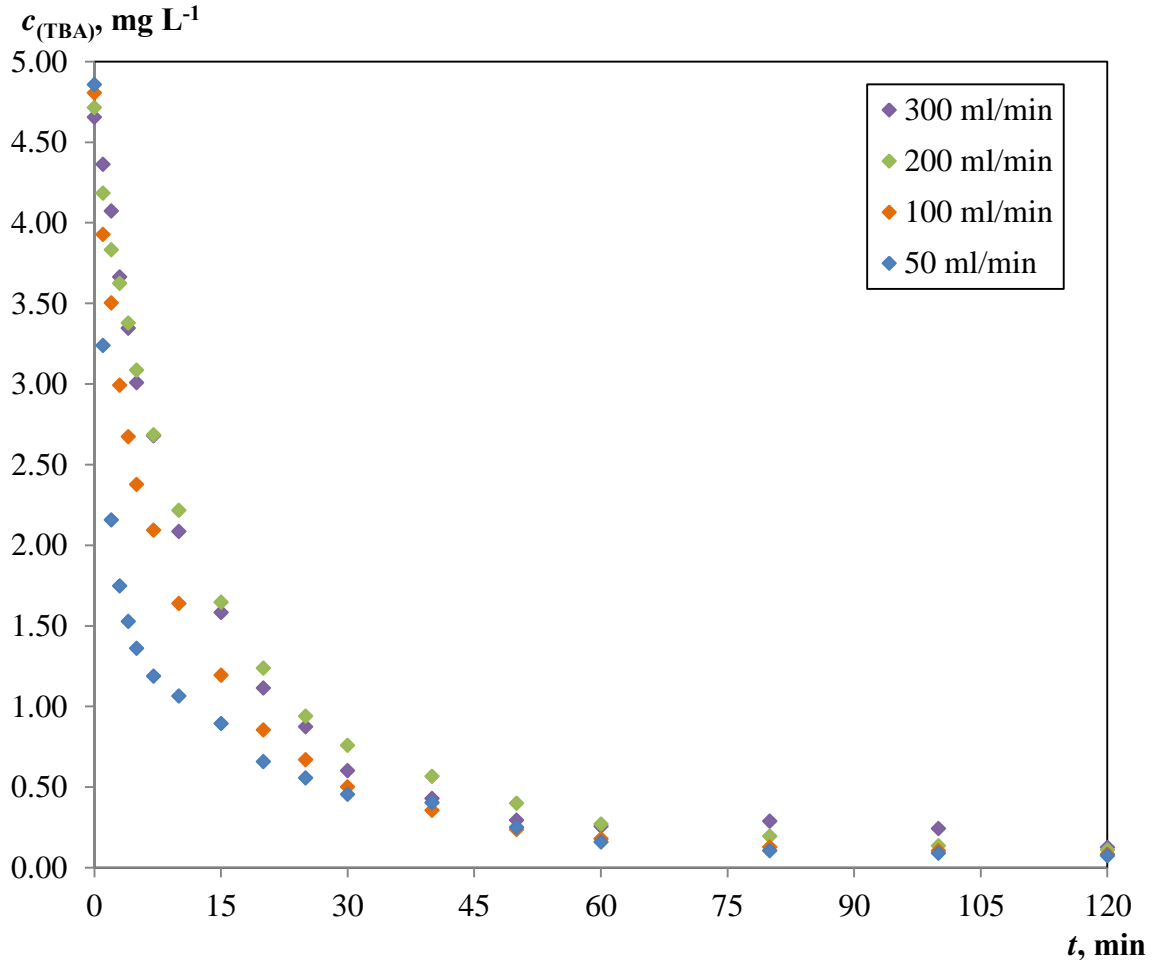
**Slika 4.43.** Utjecaj mase/debljine fotokatalitičkog sloja na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.15.

**Tablica 4.14.** Utjecaj mase/debljine fotokatalitičkog sloja na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin

m, g	X <sub>TBA</sub> , %	I <sub>CYA, TBA</sub> , %
0,3500	47,17	25,05
0,4453	44,86	24,97
0,6012	46,39	25,60

***Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina UV-C zračenjem***

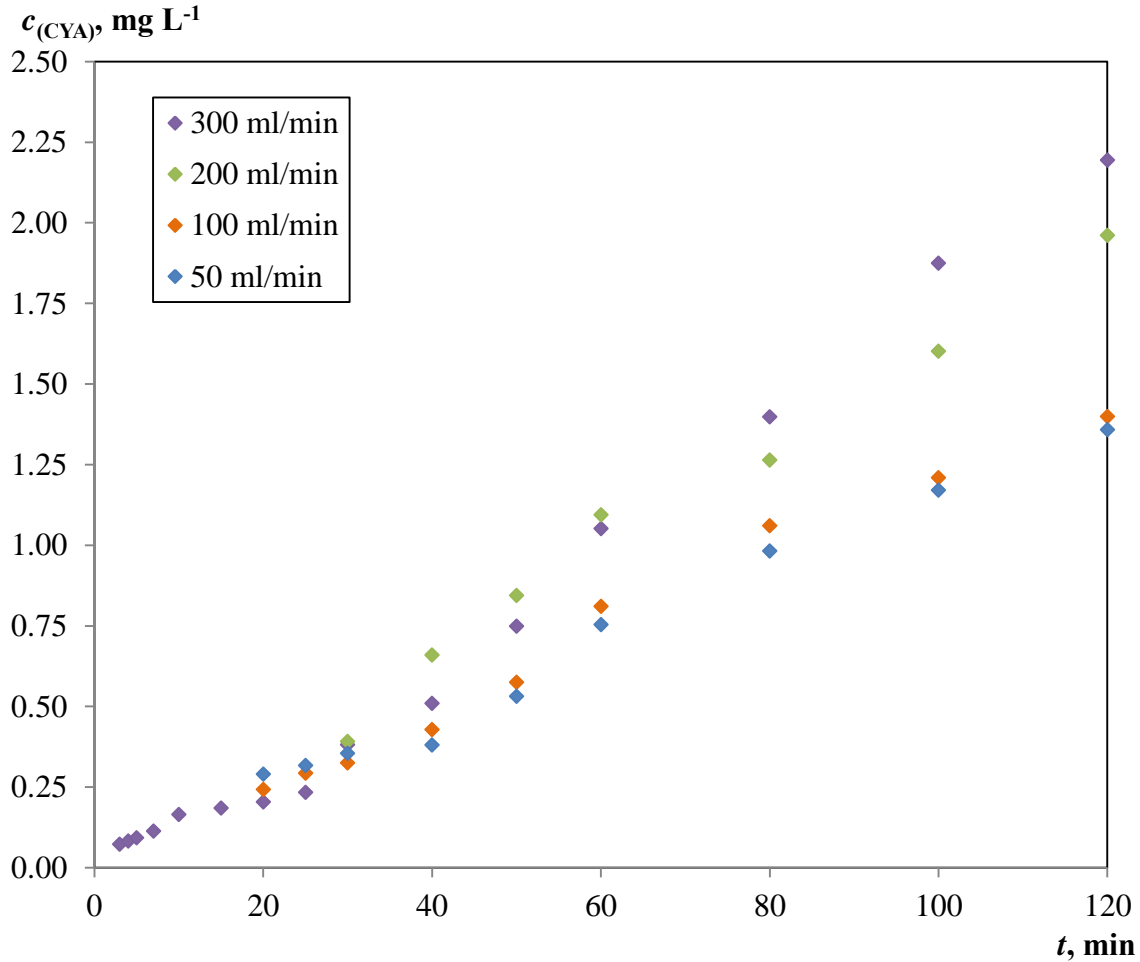
Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina uz primjenu UV-C lampe nije moguće pouzdano odrediti zbog utjecaja fotolitičke reakcije. To podrazumijeva da dobiveni rezultati odražavaju ukupni utjecaj protoka recirkulacije na fotolitičku i fotokatalitičku razgradnju. Međutim, iako postoje neznatne razlike u dobivenim rezultatima, uočeno je da je razgradnja učinkovitija pri manjim protocima, a s porastom protoka razlike su sve manje izražene (slika 4.44). Dobivene rezultate moguće je objasniti imajući u vidu da je pri manjim protocima veće vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u anularnom reaktoru s UV lampom, gdje se ujedno nalazi i fotokatalitički sloj, što izravno utječe na učinkovitost razgradnje.



**Slika 4.44.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.16.

S porastom protoka reakcijske smjese raste koncentracija cijanurne kiseline, što se može objasniti smanjenjem otpora međufaznom prijenosu cijanurne kiseline kroz granicu faza do mase fluida (slika 4.45.). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da brzina fotokatalitičke razgradnje ovisi o međufaznoj difuziji, odnosno debljini graničnog sloja na granici te da je pri  $300 \text{ mL min}^{-1}$  kao i uz uporabu UV-A lampe utjecaj međufazne difuzije na brzinu fotokatalitičke reakcije najmanji.





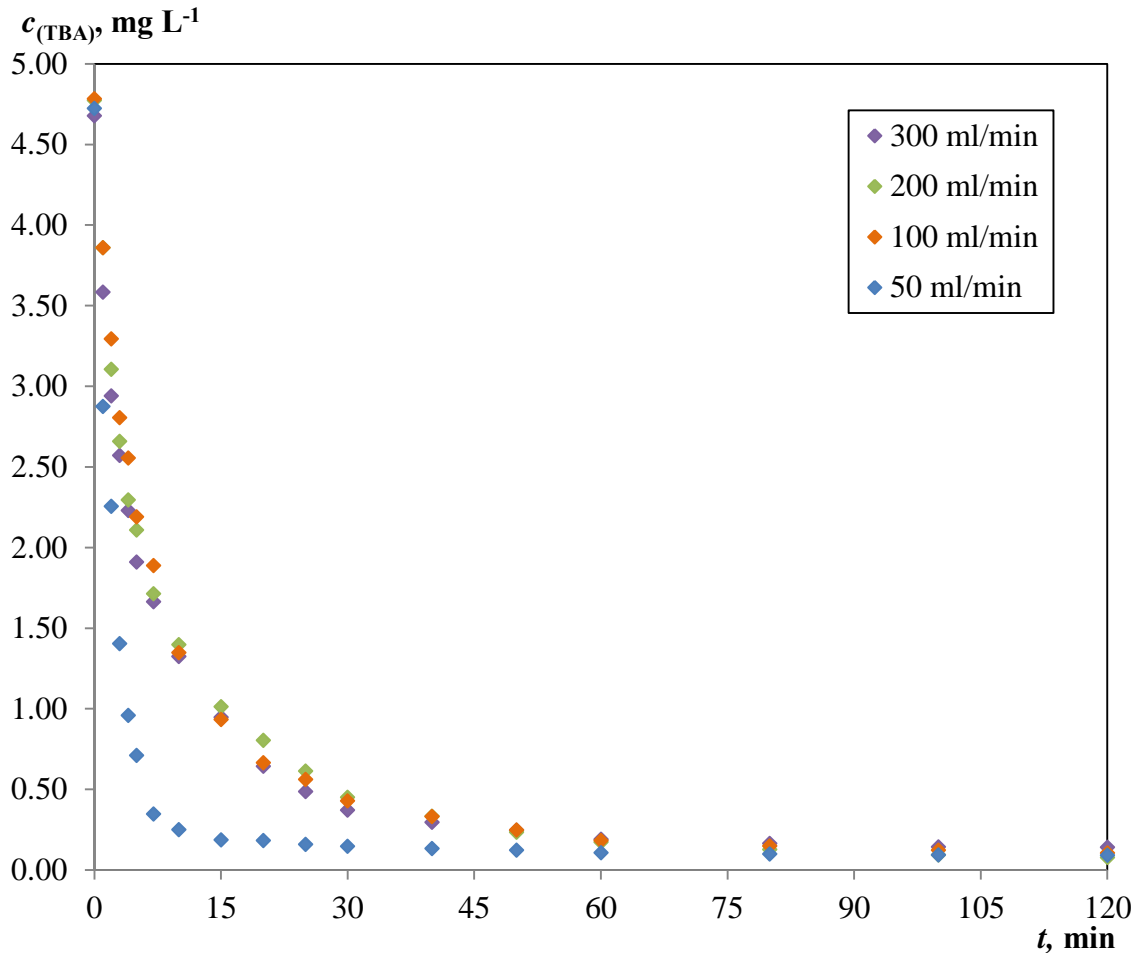
**Slika 4.45.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.17.

**Tablica 4.15.** Utjecaj protoka reciklacijske reakcijske smjese pri  $25^\circ\text{C}$  na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{TBA}}, \%$	$I_{\text{CYA, TBA}}, \%$
50	98,52	48,38
100	98,29	49,83
200	97,80	69,80
300	97,46	78,13

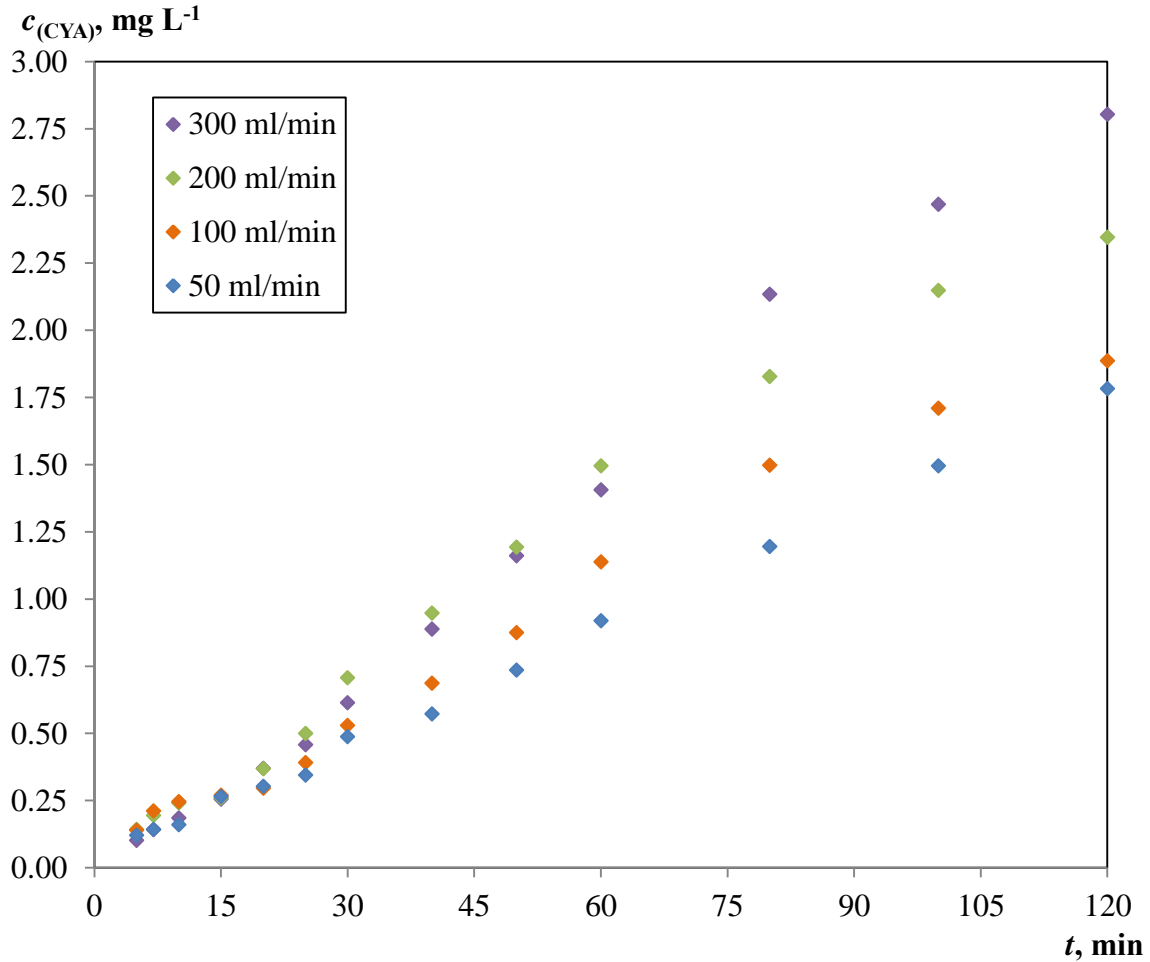
Utjecaj protoka recirkulacije ispitan je i na višoj temperaturi, pri  $50^\circ\text{C}$  (slike 4.46. i 4.47.). Pri najvećem vremenu zadržavanja (protok od  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) dolazi do značajnog smanjenja koncentracije terbutilazina u prvih 9 minuta, što odgovara vremenu zadržavanja

unutar anularnog reaktora. Tijekom tog vremena uglavnom dolazi do fotolitičke razgradnje. Pri većim protocima brzine razgradnje terbutilazina slične su onima pri 25°C, što je u skladu s rezultatima ispitivanja utjecaja temperature na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja (slika 4.56. i tablica 4.19. u nastavku teksta).



**Slika 4.46.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina pri 50°C ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.18.

U skladu s prethodnim opažanjima, s porastom protoka recirkulacije reakcijske smjese raste koncentracija cijanurne kiseline (slika 4.47). Konačna koncentracija cijanurne kiseline veća je nego u pri 25°C (pri protoku od 300 mL min<sup>-1</sup> konačna koncentracija pri 25°C iznosi 2,19 mg L<sup>-1</sup> dok pri 50°C iznosi 2,80 mg L<sup>-1</sup>) čime je potvrđen utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u cijanurnu kiselinu. Razlike su najmanje pri najmanjim protocima (50 i 100 mL min<sup>-1</sup>) gdje su otpori međufaznoj difuziji najveći.



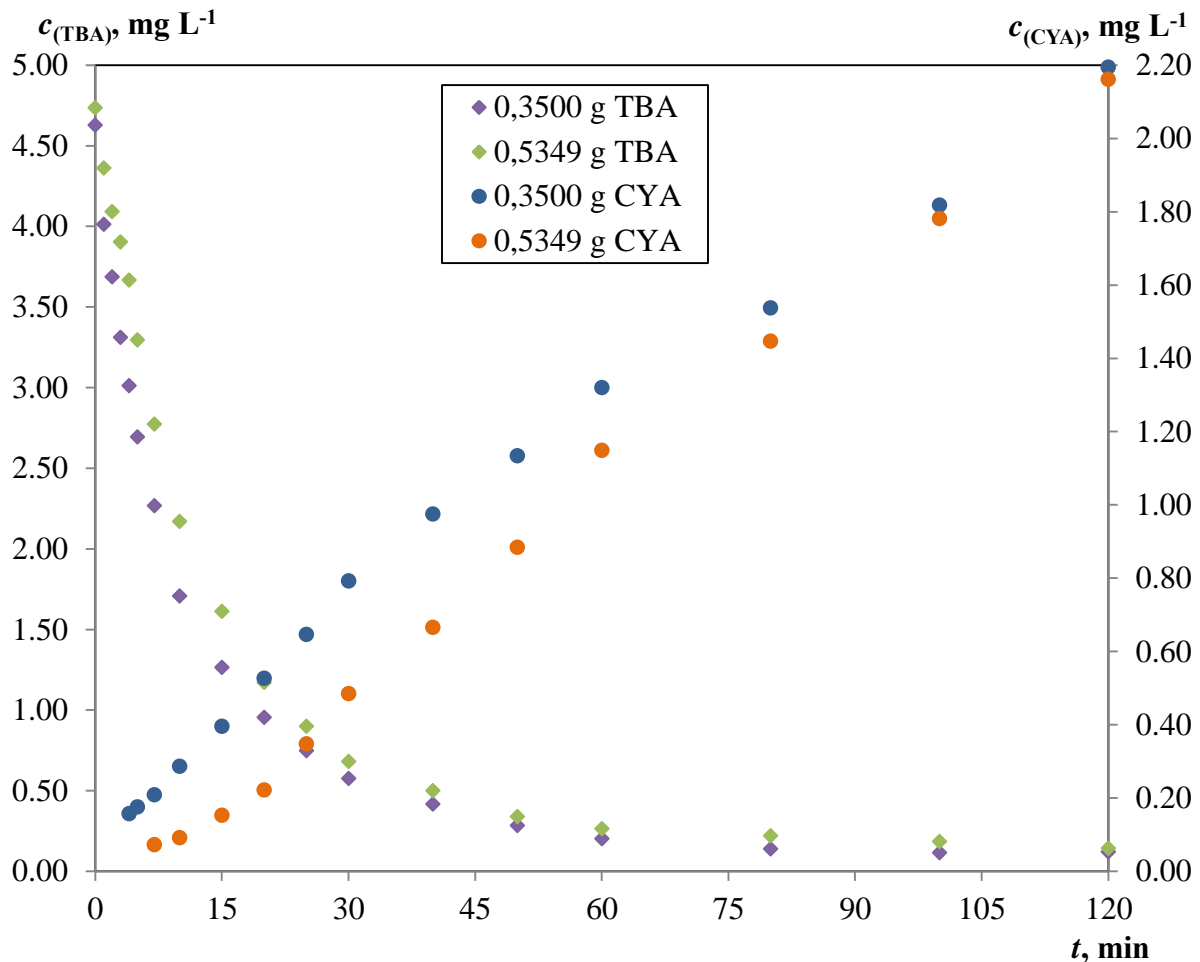
**Slika 4.47.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina pri 50°C ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.19.

**Tablica 4.16.** Utjecaj protoka recikulacije reakcijske smjese pri 50°C na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{TBA}, \%$	$I_{CYA, TBA}, \%$
50	98,13	67,14
100	97,93	66,32
200	98,45	87,51
300	97,20	87,89

### Utjecaj mase/debljine fotokatalitičkog sloja na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja

Kao što je ranije opisano, utjecaj debljine, odnosno mase fotokatalitičkog sloja ispitan je pri fotokatalitičkoj razgradnji u uvjetima UV-A zračenja (slike 4.42. i 4.43.). Slični eksperimenti ponovljeni su u sustavu s UV-C zračenjem (slika 4.48.). Pritom su potvrđeni ranije dobiveni rezultati, tj. da se reakcija odigrava na vanjskoj površini fotokatalitičkog sloja te da nema utjecaja otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom. Dobiveni trendovi krivulja i rezultati navedeni u tablici 4.17. manje su konzistentni od onih uz primjenu UV-A zračenja, što se može objasniti postojanjem složenog mehanizma ukupne razgradnje koja uključuje fotolitičku i fotokatalitičku razgradnju.



**Slika 4.48.** Utjecaj mase/debljine fotokatalizatora na promjenu koncentracije terbutilazina i nastajanje cijanurine kiseline ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.20.

**Tablica 4.17.** Utjecaj mase fotokatalizatora na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselini s obzirom na terbutilazin

m, g	X <sub>TBA</sub> , %	I <sub>CYA, TBA</sub> , %
0,3500	97,60	78,10
0,5349	97,16	76,92

#### 4.6. Utjecaj radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičke reakcije

Reakcije fotokatalitičke razgradnje herbicida provedene su u kotlastom reaktoru s recirkulacijom te u protočno kotlastom reaktoru. Ispitan je utjecaj različitih radnih uvjeta na brzinu razgradnje te utjecaj izvora zračenja. Za svaki izvor UV zračenja ispitan je doprinos fotolitičke razgradnje ponavljanjem reakcije razgradnje pri istim radnim uvjetima bez prisutnosti fotokatalizatora. Tijekom fotokatalitičke razgradnje modelnih molekula herbicida ispitan je utjecaj sljedećih radnih uvjeta na brzinu reakcije:

- brzine recirkulacije reakcijske smjese
- temperature reakcijske smjese
- protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese
- početne koncentracije modelne komponente
- debljine fotokatalitičkog sloja
- položaja fotokatalizatora
- valne duljine i snage izvora UV zračenja

Intenzitet lampi korištenih u navedenim eksperimentima redovito je mjereno i provjeravano pomoću radiometra, a lampe su zamijenjene nakon 200 h rada da bi se izbjegao značajan pad njihovog intenziteta. Predviđeni radni vijek lampi iznosi 1000 sati, međutim tek manji dio tog radnog vijeka lampa radi pri konstantnom intenzitetu. Svaka lampa kondicionirana je tijekom 24 sata, s obzirom da je tijekom tog vremena dolazilo do najvećeg pada intenziteta zračenja, tj. do intenziteta koji je tijekom dužeg vremena rada bio konstantan. Također je provjeravana mogućnost deaktivacije fotokatalizatora ponavljanjem fotokatalitičke razgradnje pri identičnim uvjetima rada i njezinim praćenjem u vremenskim razmacima od 10 do 17 dana rada.

Kao što je već navedeno, cijanurna kiselina je konačni produkt razgradnje terbutilazina, a ona nastaje slijedom reakcija koje uključuju nastajanje reakcijskih međuprodukata. Zbog toga se iskorištenje na cijanurnoj kiselini u odnosu na terbutilazin može

koristiti kao dodatan podatak uz konverziju koja je korištena kao mjera napredovanja razgradnje terbutilazina, ali koja ne izražava mjeru napredovanja ukupne reakcije. Mjerenje ukupnog organskog ugljika nije primjenjivo u promatranom eksperimentalnom sustavu zbog potencijalne razgradnje kitozana, bez obzira na ranije opisanu stabilnost fotokatalizatora. Iz jednog mola terbutilazina ( $M = 229,71$  g/mol) nastaje 1 mol cijanurne kiseline ( $M = 129,07$  g/mol), pa slijedi da se iskorištenje na cijanurnoj kiselini u odnosu na terbutilazin može izračunati na sljedeći način:

$$I_{\text{CYA, TBA}} = \frac{M_{(\text{TBA})}}{M_{(\text{CYA})}} \cdot \frac{c_{(\text{CYA}),120}}{c_{(\text{TBA}),0}} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

gdje je  $I_{\text{CYA, TBA}}$  iskorištenje cijanurne kiseline prema terbutilazinu,  $M_{(\text{TBA})}$  i  $M_{(\text{CYA})}$  su pripadne molarne mase cijanurne kiseline i terbutilazina, dok su  $c_{(\text{CYA}),120}$  konačna koncentracija cijanurne kiseline, a  $c_{(\text{TBA}),0}$  početna koncentracija terbutilazina u reakcijskoj smjesi.

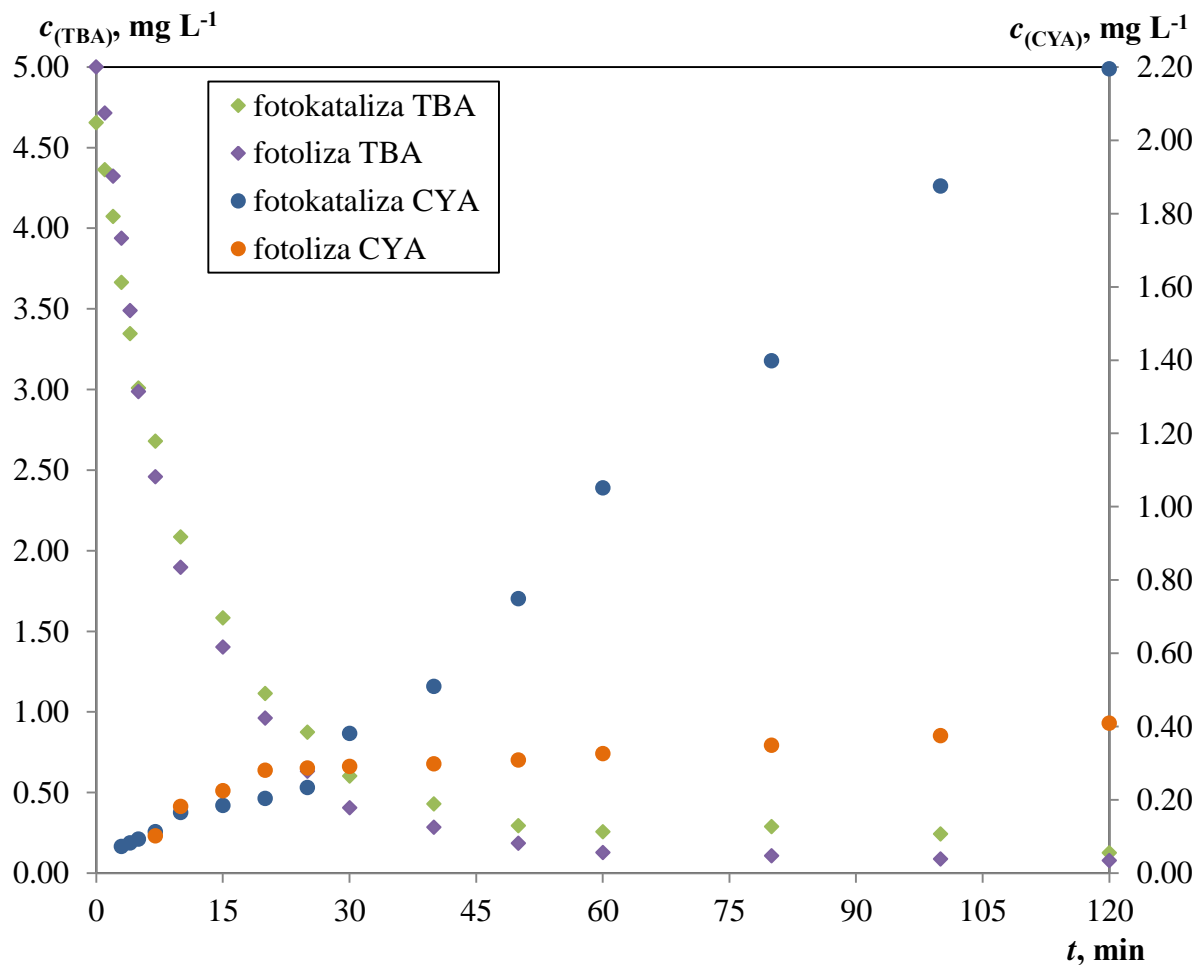
#### 4.6.1. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja

Živina UV-C lampa najčešće se koristi prilikom istraživanja fotolitičke razgradnje odabranih spojeva. Razlog tome je energija njezinog zračenja s maksimumom emisije na 254 nm koja je dovoljna da potakne razgradnju molekula triazinskih herbicida (koji snažno apsorbiraju zračenje pri valnim duljinama manjim od 290 nm). Zbog toga prilikom provođenja fotokatalitičkih eksperimenata u UV-C području treba uzeti u obzir i doprinos fotolitičke razgradnje koja također može znatno ubrzati reakciju s obzirom da se odigrava u masi otopine, a ne samo na površini fotokatalizatora. U uvjetima fotolitičke razgradnje lako dolazi do pucanja veze između klora i triazinskog prstena, nakon čega obično slijedi hidroksilacija odnosno zamjena klora s OH skupinom.

#### *Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja*

Na slici 4.49. prikazana je usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje terbutilazina uz primjenu UV-C germicidne lampe. Vidljivo je da se fotolitička razgradnja provodi brzinom koja je podudarna s brzinom fotokatalitičke reakcije. Međutim, fotolitičkom

razgradnjom nastaje znatno manje cijanurne kiseline, koja se smatra konačnim ciljanim produktom fotokatalitičke i fotolitičke razgradnje s-triazinskih herbicida (tablica 4.18.).



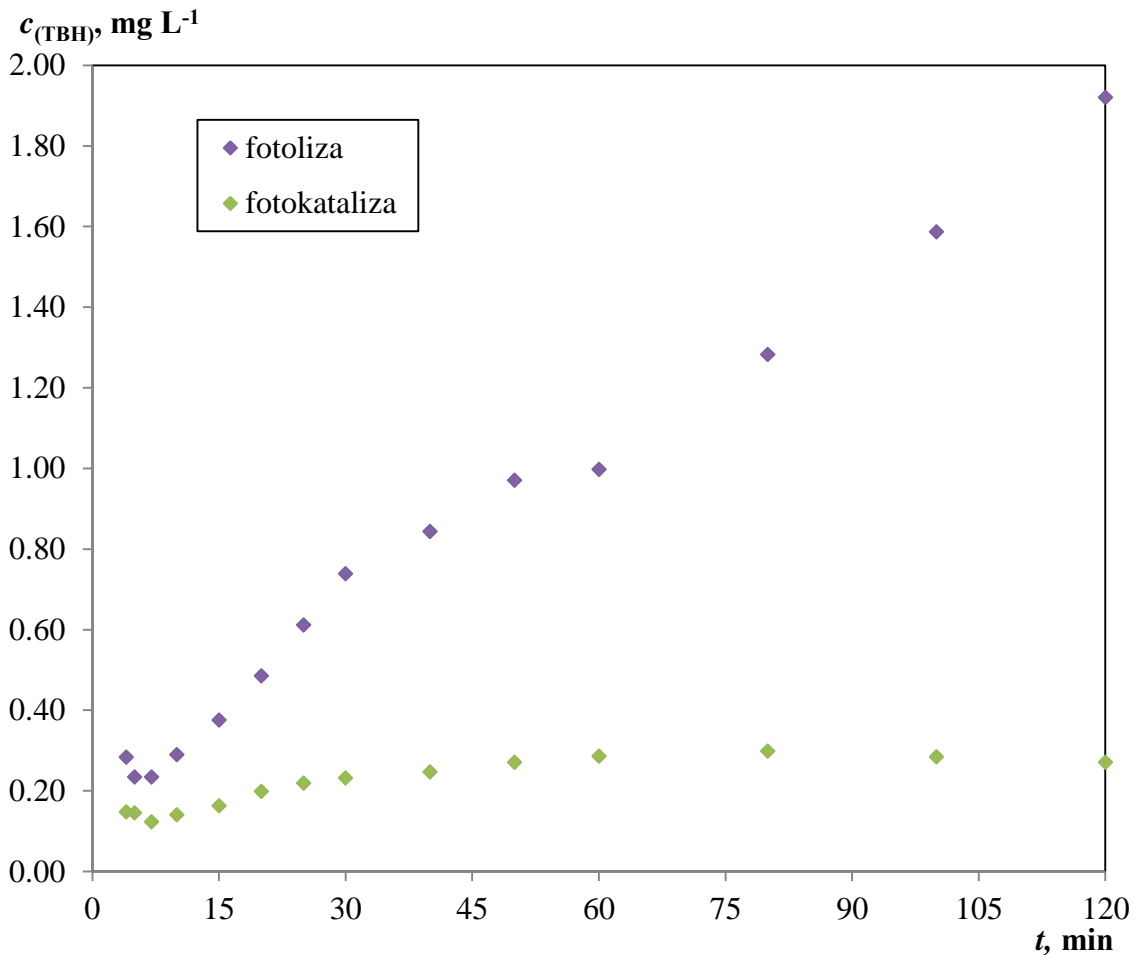
**Slika 4.49.** Usporedba fotokatalitičke i fotolitičke razgradnje terbutilazina i nastajanja cijanurne kiseline kao konačnog produkta ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.22.

Kao što je već rečeno, tijekom fotolitičke razgradnje dolazi do uklanjanja atoma klora iz molekule terbutilazina, a zatim slijedi hidroksilacija. S obzirom da je daljnja fotolitička razgradnja odnosno dealkilacija bočnih lanaca jako otežana, u reakcijskoj smjesi uglavnom dolazi do nastajanja hidroksiterbutilazina (TBH) kao produkta fotolize te do nastajanja vrlo malih koncentracija cijanurne kiseline (CYA) (slika 4.50.). Prilikom fotokatalitičke razgradnje također može nastati u značajnim koncentracijama hidroksiterbutilazin kao reakcijski međuprodukt. Međutim, taj međuprodukt lako reagira s prisutnim radikalima i razgrađuje se u ostale međuprodukte. Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.50. vidljivo je

da nakon 30 minuta reakcije dolazi do naglog porasta koncentracije hidroksiterbutilazina tijekom fotolize. Nasuprot tome, u prisutnosti fotokatalizatora nakon 30 minuta nema daljeg porasta koncentracije hidroksiterbutilazina, ali istovremeno dolazi do porasta intenziteta nastajanja cijanurne kiseline.

**Tablica 4.18.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin tijekom fotolitičke i fotokatalitičke razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja

	$X_{TBA, \%}$	$I_{CYA, TBA, \%}$
fotoliza	98,43	14,56
fotokataliza	97,46	78,13

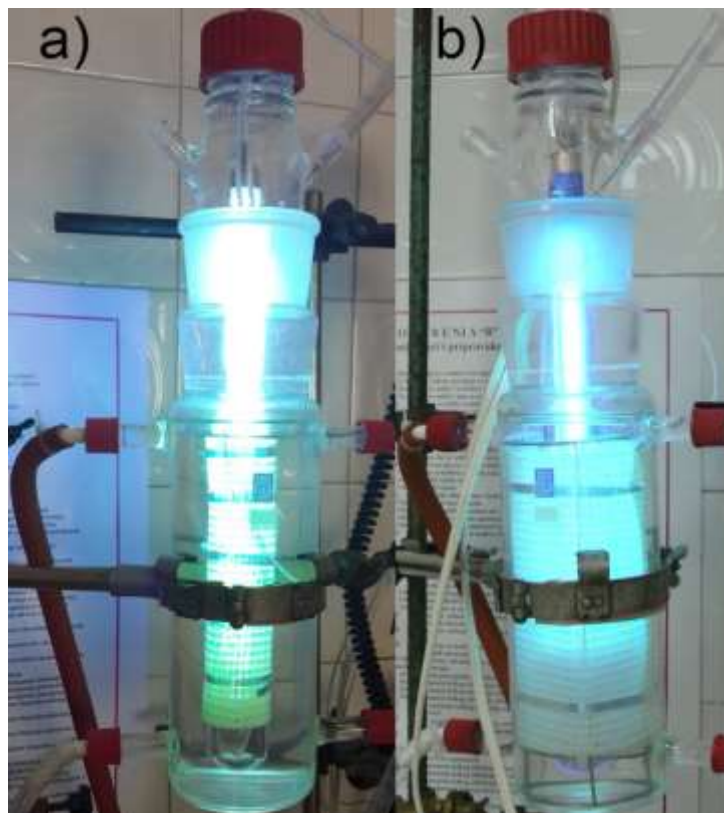


**Slika 4.50.** Usporedba nastajanja hidroksiterbutilazina kao međuprodukta fotokatalitičke i fotolitičke reakcije ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.23.



**Utjecaj položaja fotokatalizatora u anularnom reaktoru na učinkovitost procesa**

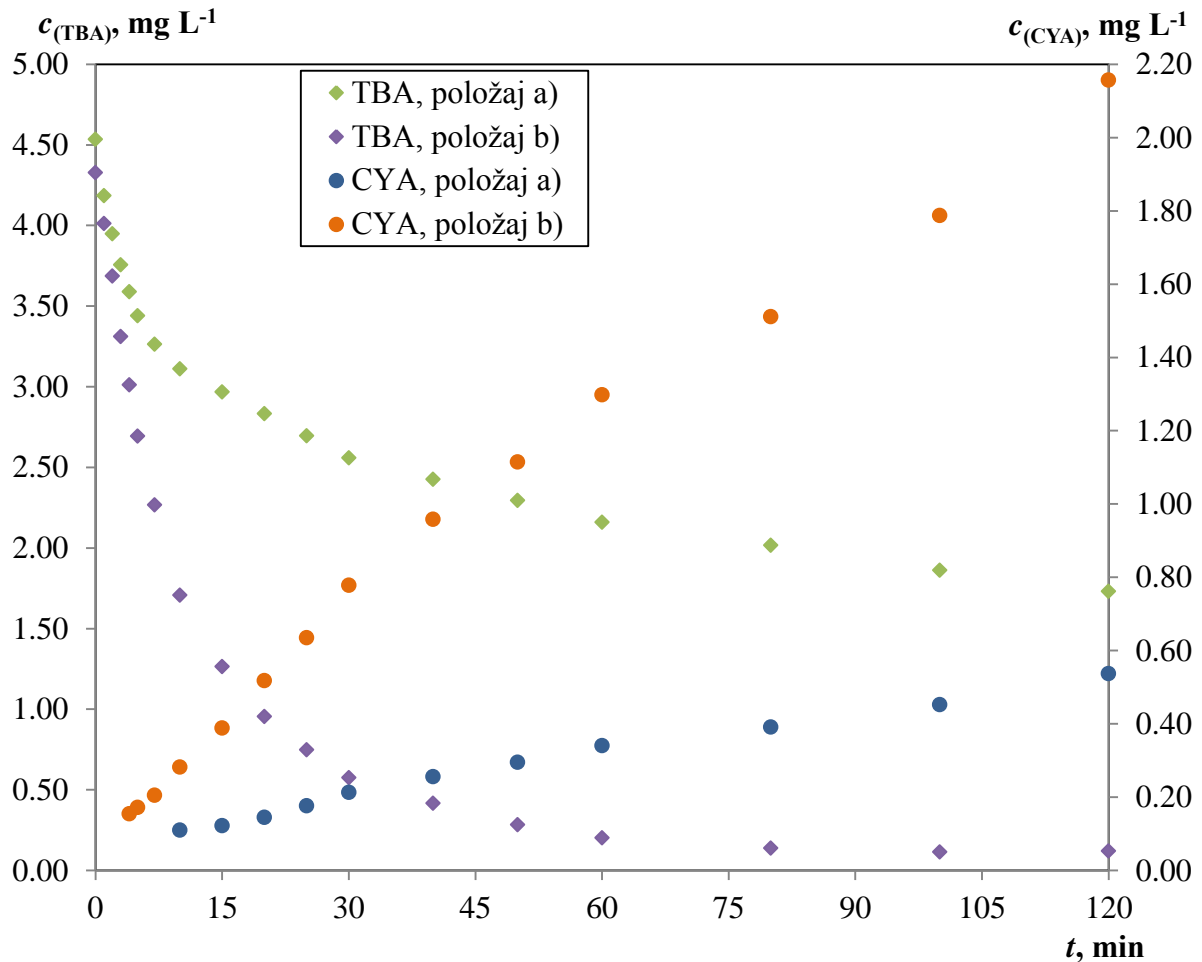
Na slici 4.51. prikazana su dva moguća položaja fotokatalizatora u anularnom reaktoru: a) fotokatalitički sloj nanesen je na vanjsku stijenku unutrašnje cijevi anularnog fotoreaktora neposredno uz UV lampu, b) fotokatalitički sloj smješten je neposredno uz unutrašnju stijenku vanjske cijevi fotoreaktora primjenom inoks nosača (slika 4.51.). U oba slučaja korišten je isti fotokatalizator, a s obzirom na manji promjer unutrašnje cijevi anularnog fotoreaktora u izvedbi a) došlo je do preklapanja fotokatalitičkog sloja (5 cm po opsegu).



**Slika 4.51.** Smještaj fotokatalitičkog sloja unutar fotoreaktora: a) fotokatalitički sloj nanesen na vanjsku stijenku unutrašnje cijevi anularnog fotoreaktora (neposredno uz izvor UV zračenja), b) fotokatalitički sloj smješten neposredno uz unutrašnju stijenku vanjske cijevi fotoreaktora primjenom inoks nosača.

Na slici 4.52. prikazana je promjena koncentracije terbutilazina i cijanurne kiseline uz dva različita položaja fotokatalitičkog sloja unutar reaktora. Vidljivo je da je znatno veće smanjenje koncentracije terbutilazina odnosno intenzivnije nastajanje cijanurne kiseline

postignuto uz položaj b), što se može objasniti znatno većom površinom fotokatalitičkog sloja izloženom djelovanju UV zračenja (površina uz stjenku vanjske cijevi iznosi  $301,5 \text{ cm}^2$ , dok površina uz stjenku unutrašnje cijevi iznosi  $125,5 \text{ cm}^2$ ). Treba uzeti u obzir i činjenicu da fotokatalitički sloj smješten na vanjsku stijenku unutarnje cijevi fotoreaktora vjerojatno blokira sam izvor zračenja te su dobiveni rezultati posljedica manje fotoekscitacije, bez obzira što se fotokatalizator nalazio znatno bliže izvoru zračenja, kao i manjeg utjecaja fotolitičke razgradnje.



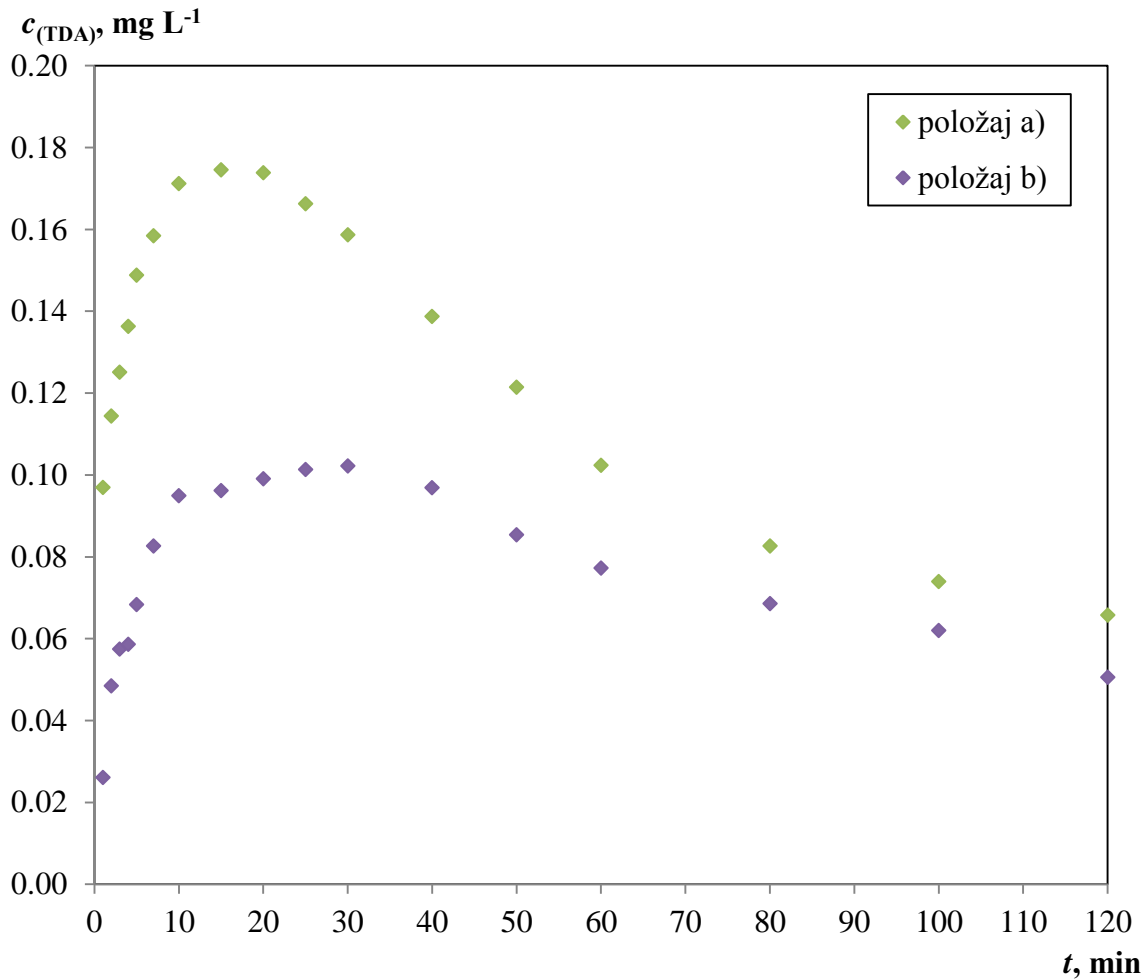
**Slika 4.52.** Utjecaj smještaja fotokatalitičkog sloja unutar reaktora na promjenu koncentracije terbutilazina i cijanurne kiseline ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.24.

Nastajanje cijanurne kiseline uz smještaj u položaju b) vjerojatno je olakšano i zbog fotolitičkog nastajanja hidroksiterbutilazina, koji se u nastavku reakcije može razgraditi i fotokatalitički. Na razliku u mogućim mehanizmima reakcije razgradnje zavisno o smještaju

fotokatalizatora u reaktoru ukazuju i vremenske promjene koncentracije reakcijskih međuprodukata, tj. acetamidoterbutilazina i hidroksiterbutilazina. Acetamidoterbutilazin nastaje oksidacijom bočnog etilnog lanca, a ta je reakcija moguća samo fotokatalitičkom reakcijom u kojoj sudjeluju hidroksilni radikali (poglavlja 2.5.2 i 4.3.7.). Njegovo nastajanje ovisno je o položaju fotokatalizatora u reaktoru, kao što je prikazano je na slici 4.53. Uočeno je da u početnim fazama reakcije (tijekom prvih 30 minuta) dolazi do nastajanja znatno većih koncentracija acetamidoterbutilazina kao međuprodukta reakcije ukoliko se fotokatalizator nalazi u položaju a) što ukazuje da je zbog otežane fotoekscitacije fotokatalitičkog sloja usporena njegova razgradnja do konačnog produkta. Međutim, nakon dovoljno dugog izlaganja fotokatalitičkog sloja djelovanju UV zračenja (120 min) dolazi do intenzivnije razgradnje ovog međuprodukta, a razlike u koncentracijama acetamidoterbutilazina postaju manje zavisne o položaju fotokatalizatora unutar fotoreaktora (tablica 4.19.).

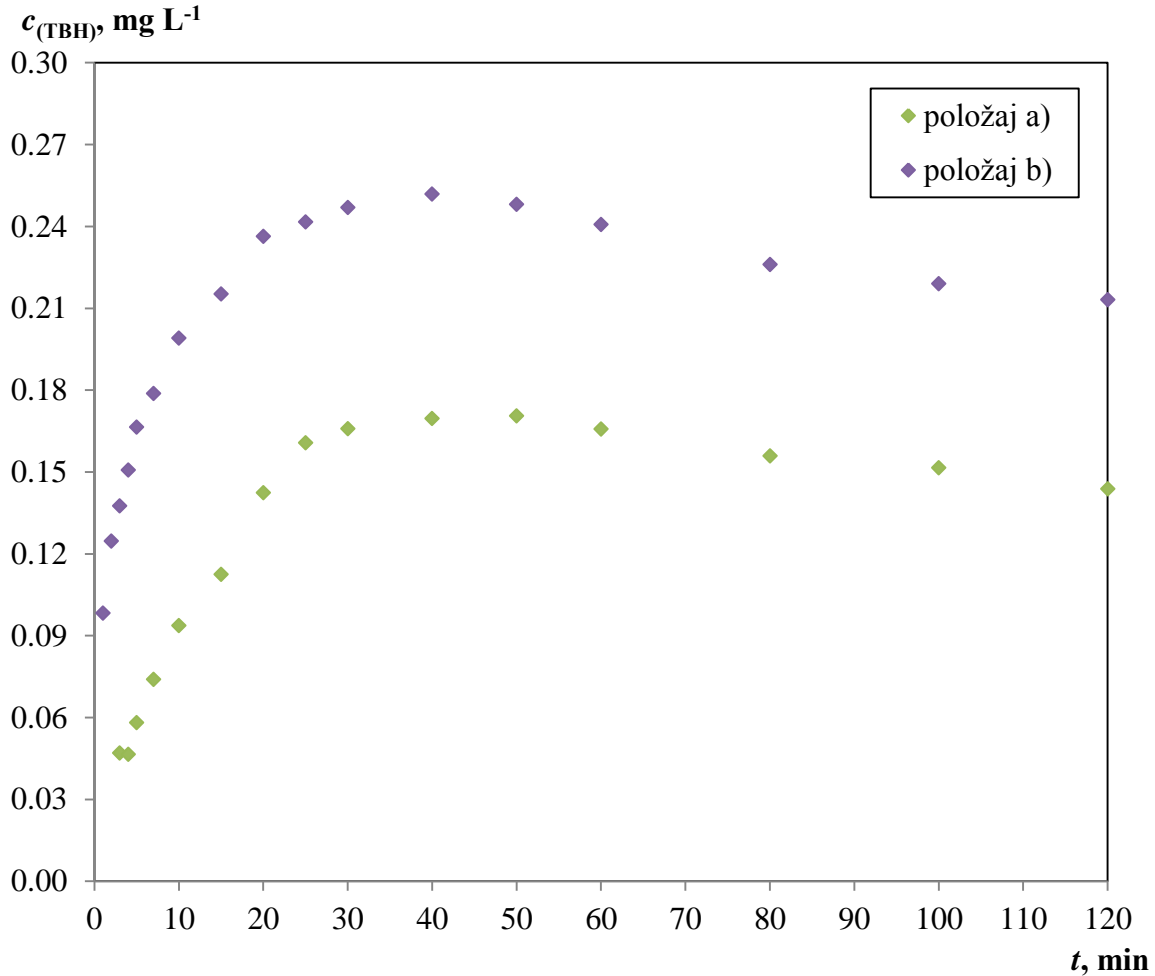
**Tablica 4.19.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselini s obzirom na terbutilazin ovisno o položaju fotokatalizatora u anularnom reaktoru

	$X_{TBA}, \%$	$I_{CYA, TBA}, \%$
položaj a)	65,38	19,12
položaj b)	97,60	76,78



**Slika 4.53.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na nastajanje acetamidoterbutilazina tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.25.

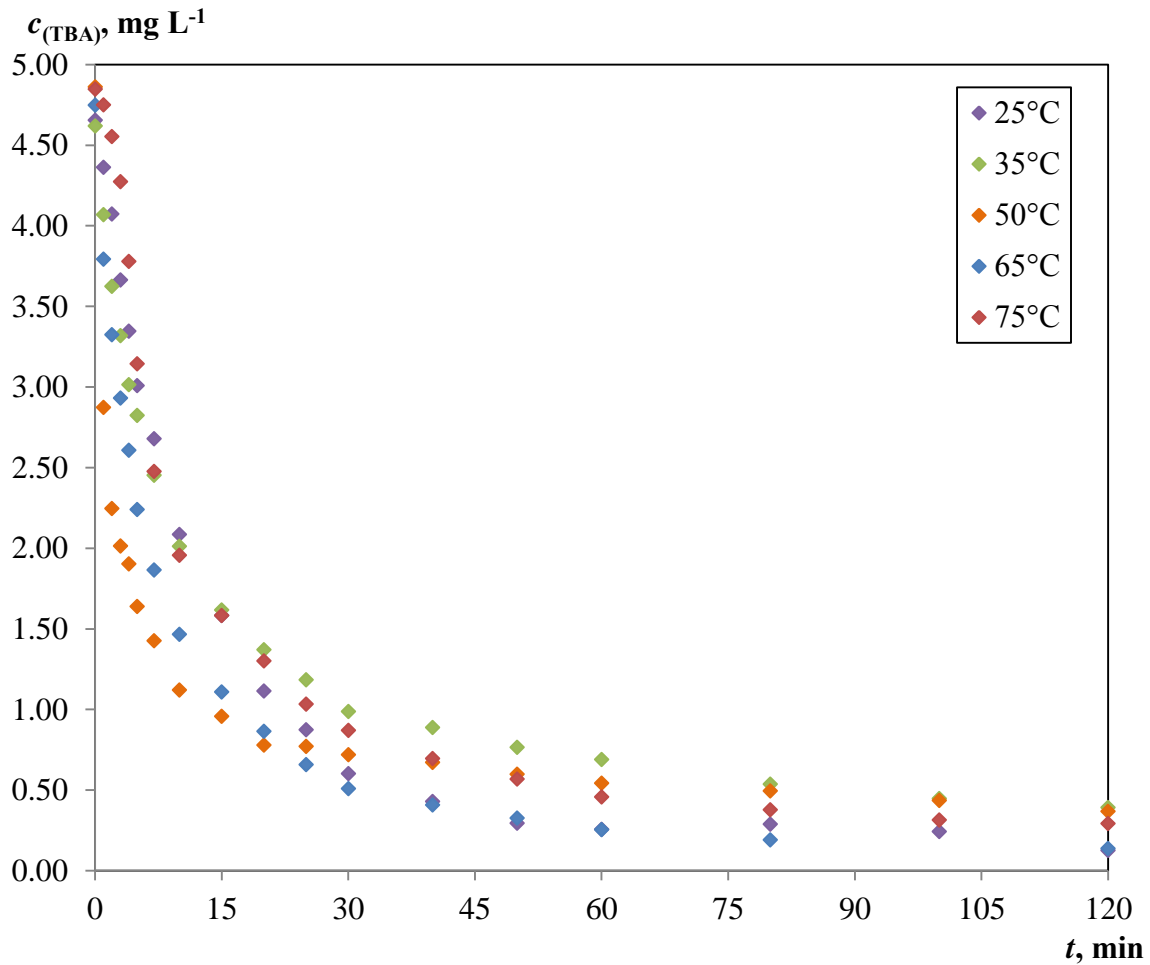
Na slici 4.54. prikazano je nastajanje hidroksiterbutilazina kao međuprodukta reakcije razgradnje ovisno o položaju fotokatalizatora u reaktoru. Može se uočiti da veći intenzitet fotoekscitacije prisutan ukoliko se fotokatalizator nalazi u položaju b) pogoduje nastajanju hidroksiterbutilazina. S obzirom da su veće koncentracije TBH koje pogoduju nastajanju cijanurne kiseline kao konačnog produkta fotokatalitičke razgradnje postignute uz položaj b) zaključeno je da je takav smještaj fotokatalizatora prihvatljiviji s obzirom na očekivanu učinkovitost procesa.



**Slika 4.54.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na nastajanje hidroksiterbutilazina tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.26.

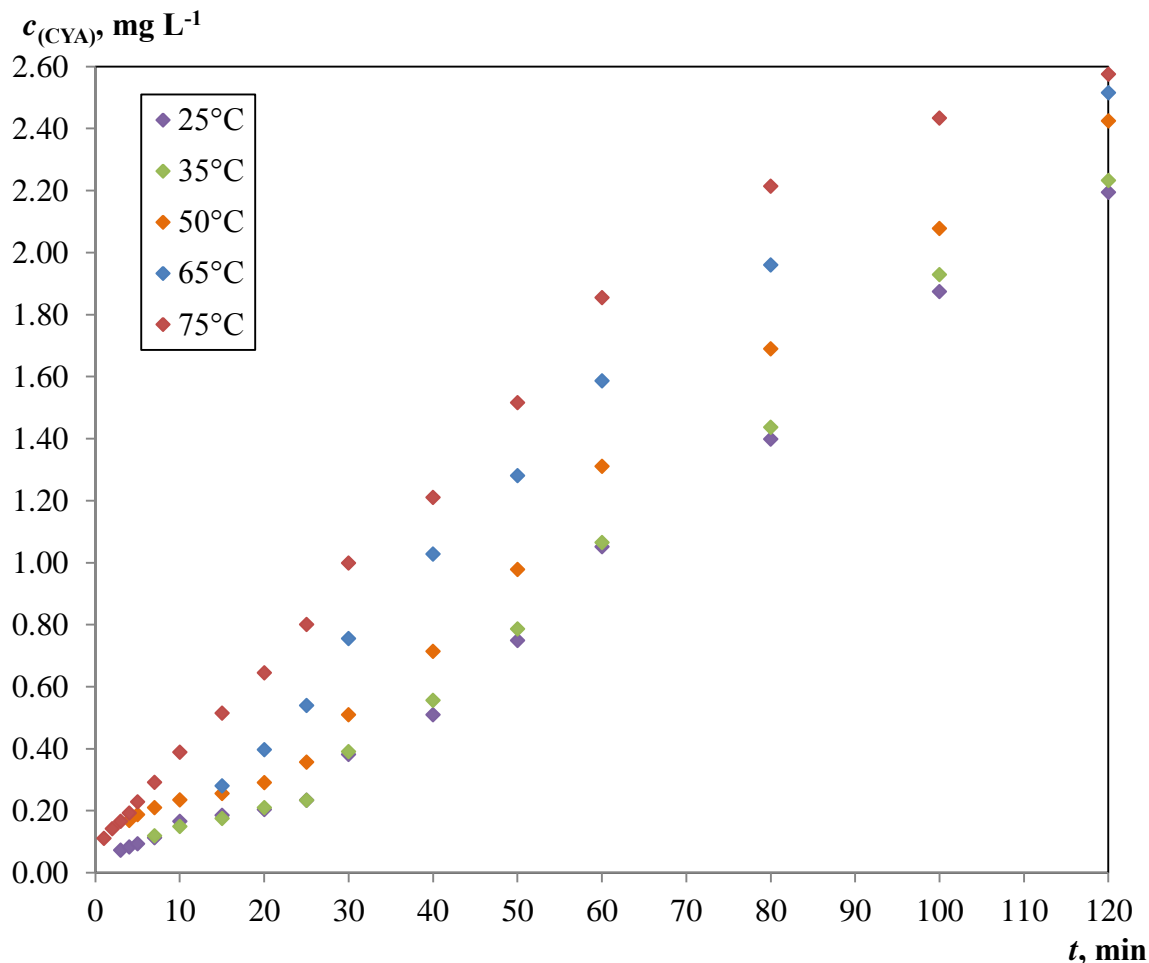
#### *Utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja*

Temperatura reakcijske smjese nema značajan utjecaj na brzinu razgradnje terbutilazina u promatranom sustavu. Kao što je ranije istaknuto, na brzinu fotokatalitičke reakcije značajno utječe fotolitička razgradnja zbog nastajanja hidroksiterbutilazina kao reakcijskog međuprodukata. Temperatura neznatno utječe na reakciju hidroksilacije, odnosno uočeno je da u području temperatura od  $25$  do  $75^\circ\text{C}$  nema značajnijih razlika s obzirom na vremensku promjenu koncentracije terbutilazina (slika 4.55.).



**Slika 4.55.** Utjecaj temperature na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.27.

Međutim, nastajanje cijanurne kiseline, koja je dominantno fotokatalitički proces (slika 4.56.) pokazuje pozitivan utjecaj temperature na promjenu njene koncentracije. Usprkos tome, utjecaj temperature nije izražen u dovoljnoj mjeri da bi se mogli opravdati dodatni troškovi vezani uz potrošnju energije u realnim sustavima.



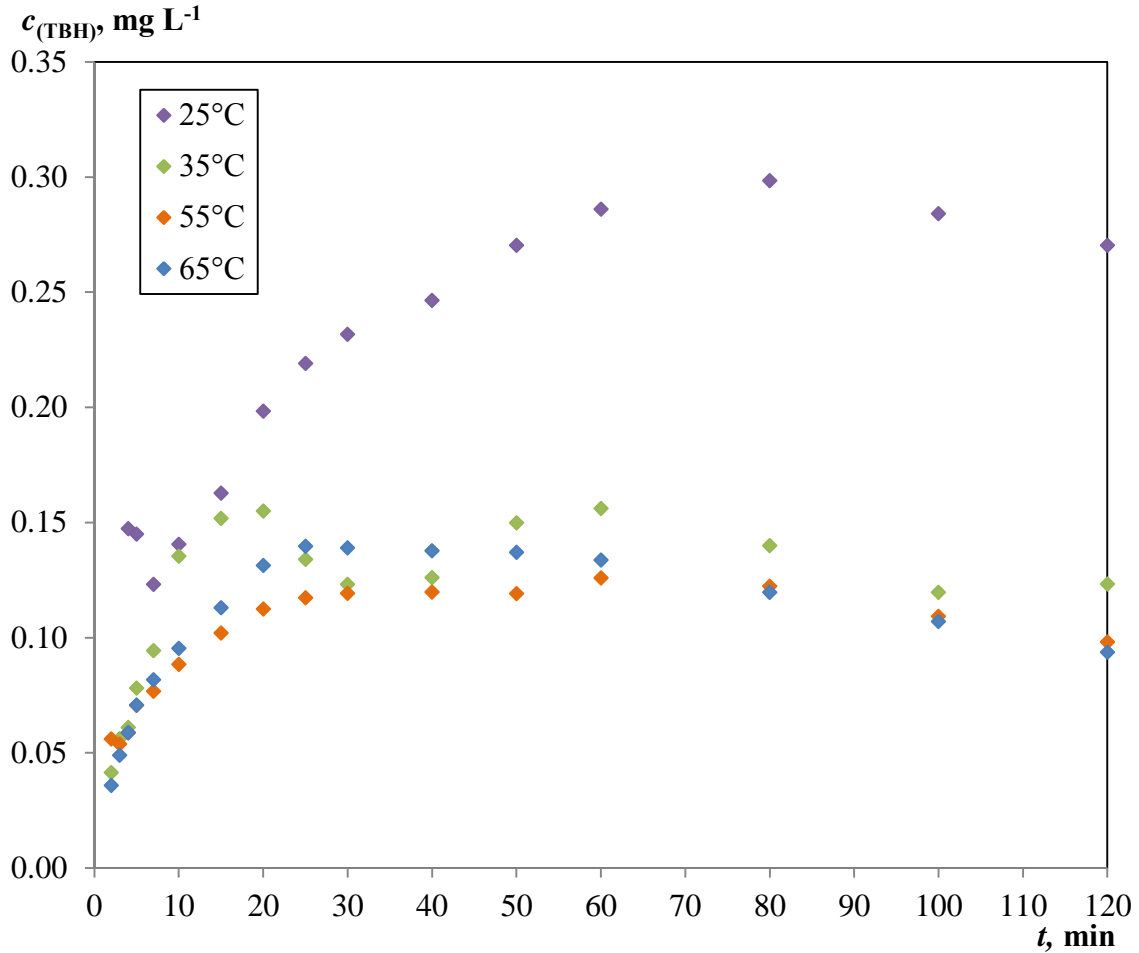
**Slika 4.56.** Utjecaj temperature na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.28.

**Tablica 4.20.** Utjecaj temperature reakcijske smjese na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin

T, °C	$X_{\text{TBA}}$ , %	$I_{\text{CYA, TBA}}$ , %
25°C	97,46	78,13
35°C	92,16	79,84
50°C	92,62	86,30
65°C	97,22	89,55
75°C	94,15	91,67

Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.57. vidljivo je da s porastom temperature dolazi do značajnijeg smanjenja koncentracije hidroksiterbutilazina. Pri temperaturi od 75°C

koncentracija hidroksiterbutilazina nalazila se ispod granice kvantifikacije. Pri temperaturama od 35 do 65°C dobivene su podjednake koncentracije hidroksiterbutilazina, dok je konačna koncentracija cijanurne kiseline rasla u cijelom području temperatura. To ukazuje da porast temperature vjerojatno pogoduje razgradnji i ostalih reakcijskih međuprodukata (tablica 4.20.).

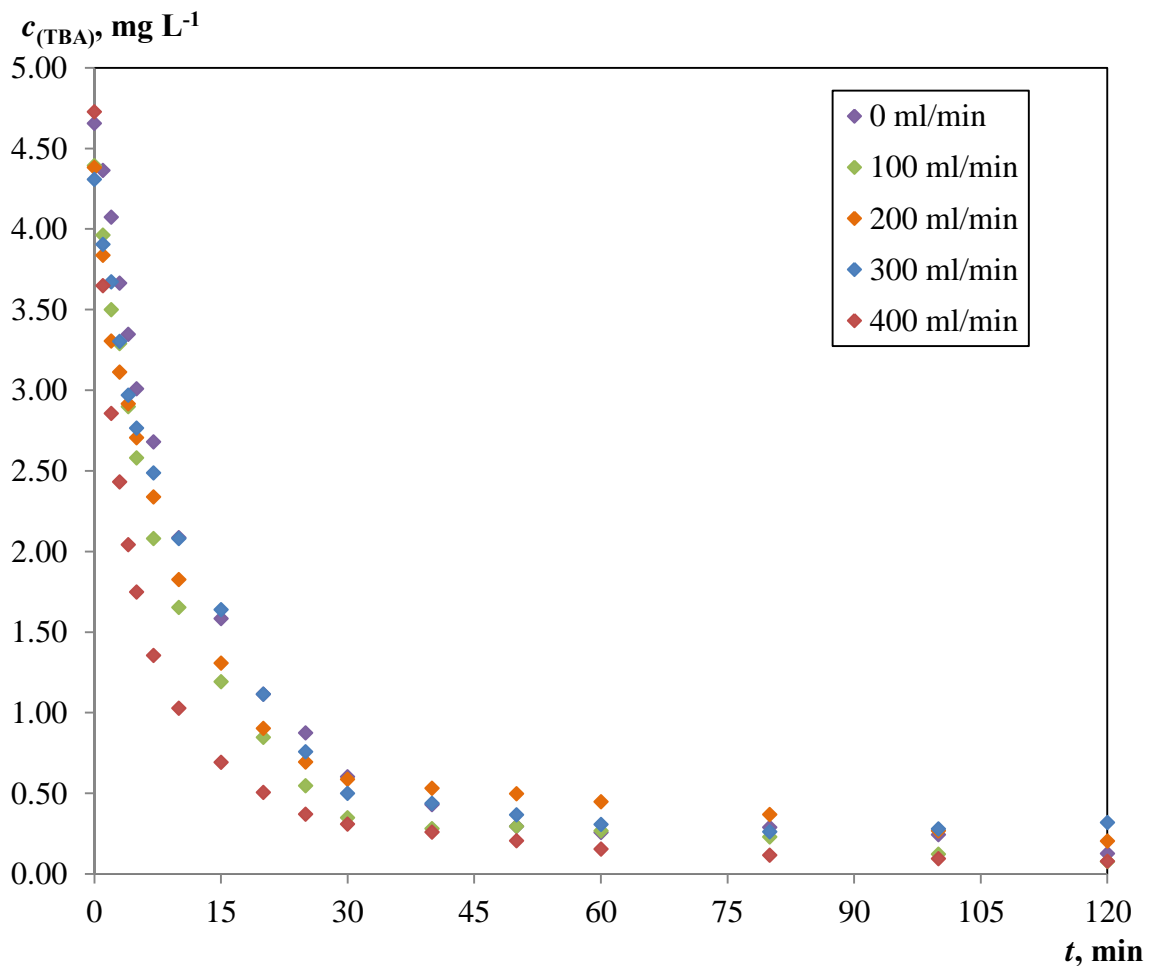


**Slika 4.57.** Utjecaj temperature na nastajanje hidroksiterbutilazin tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.29.



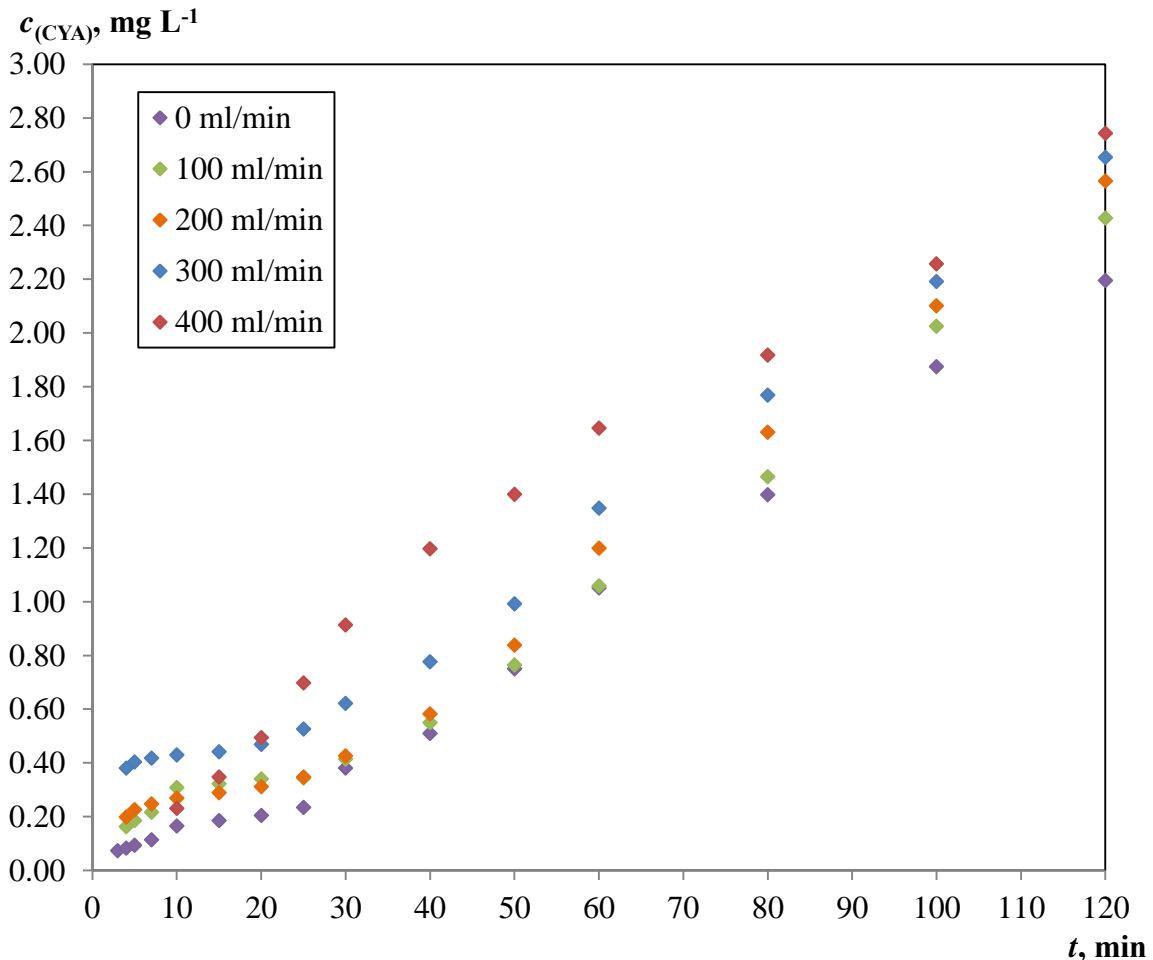
### Utjecaj aeracije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja

Uvođenjem kisika u reakcijsku smjesu osigurava se na jednostavan način dostupnost elektron-akceptora koji na površini katalizatora mogu odgoditi rekombinaciju parova elektron-šupljina. Topljivost kisika u vodi vrlo je mala te pada s porastom temperature kao i s porastom koncentracije otopljenih tvari u vodi. Utjecaj protoka komprimiranog zraka kroz spremnik za aeraciju ispitan je pri temperaturi reakcijske smjese od 25°C pri kojoj topljivost kisika u čistoj vodi iznosi 8,3 mg L<sup>-1</sup>. Na slici 4.58. i u tablici 4.21. prikazan je utjecaj protoka zraka prilikom aeracije na vremensku promjenu koncentracije terbutilazina.



**Slika 4.58.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina pri 25°C ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{ad.} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.30.

Kao i kod prethodnih uvjeta doprinos fotolitičke razgradnje otežava procjenu utjecaja aeracije reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina. Tek pri najvećem protoku zraka vidljiva je značajnija razlika u odnosu na ostale protoke odnosno u odnosu na reakciju provedenu bez propuhivanja reakcijske smjese sa zrakom (slika 4.58.). Kako koncentracija kisika ne utječe na fotolitičku razgradnju, promjena koncentracije cijanurne kiseline znatno je bolji pokazatelj utjecaja aeracije (slika 4.59.). Najveće razlike u dobivenim vrijednostima konverzije terbutilazina i iskorištenju na cijanurnoj kiselini s obzirom na terbutilazin očituju se pri manjim protocima zraka, a s porastom protoka zraka prilikom aeracije te razlike su sve manje uočljive. Moguće objašnjenje dobivenih rezultata nalazi se u činjenici da se s povećanjem protoka zraka lakše i brže zasićuje reakcijska smjesa s zrakom do postizanja granice topljivosti kisika. Zbog toga su kod većih protoka zraka (200-400 mL min<sup>-1</sup>) postignute slične koncentracije zraka u reakcijskoj smjesi.



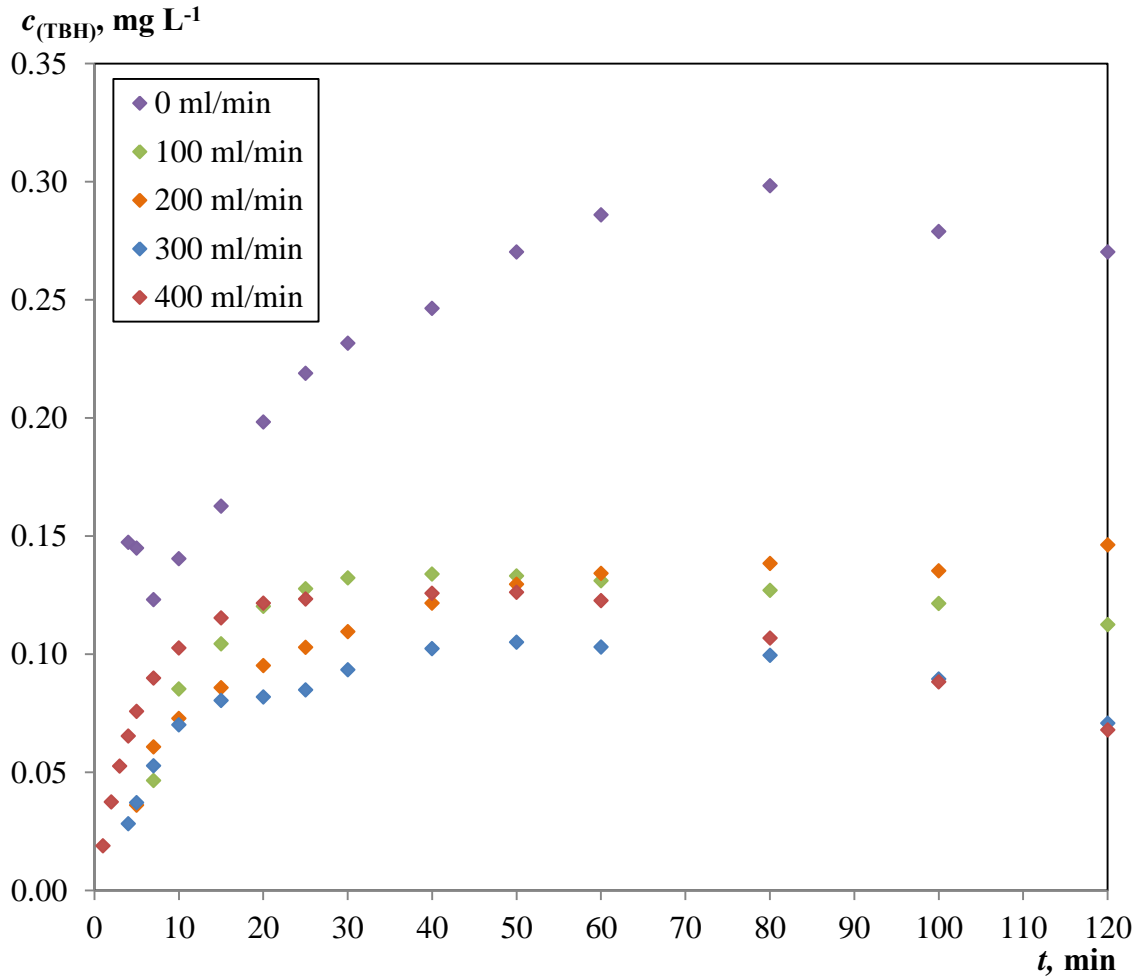
**Slika 4.59.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.31.

**Tablica 4.21.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselini s obzirom na terbutilazin

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{TBA}, \%$	$I_{CYA, TBA}, \%$
0	97,46	78,13
100	98,48	86,41
200	95,91	91,31
300	93,61	94,46
400	98,44	97,63

To, naravno ne znači da se u reakcijskoj smjesi potroši u potpunosti potencijalno dostupnih  $8,3 \text{ mg L}^{-1}$  kisika, nego da je brzina rekombinacije elektrona i šupljina puno brža od brzine reakcije između adsorbiranih molekula kisika i elektrona iz  $\text{TiO}_2$ . Zbog toga je potrebna dovoljna velika koncentracija kisika da bi se moglo pozitivno utjecati na fotokatalitičku učinkovitost (poglavlje 2.5.1.). Na učinkovitost aeracije može, se osim s protokom komprimiranog zraka utjecati i na druge načine, npr. učinkovitijim sustavom raspršenja zraka unutar reaktora (u ovom radu korišten je sinter raspršivač s porama dimenzija od 170 do 200  $\mu\text{m}$ ). Povećanjem volumena posude za aeraciju, smanjenjem protoka recirkulacije reakcijske smjese ili smanjenjem temperature reakcijske smjese može se smanjiti učinkovitost fotokatalitičke reakcije zbog smanjenja topljivosti kisika.

Protok aeracije utječe i na nastajanje hidroksiterbutilazina koji je važan pokazatelj fotolitičke razgradnje terbutilazina. Hidroksiterbutilazin kao međuprodukt nastaje u znatno manjoj koncentraciji kad se u reakcijsku smjesu upuhuje, odnosno nadomješta potrošeni kisik. U skladu s rezultatima dobivenim za cijanurnu kiselinu najmanje hidroksiterbutilazina nastaje pri najvećim protocima komprimiranog zraka, iako je uočeno da su izmjerene koncentracije vrlo slične za sve protoke aeracije (slika 4.60.).

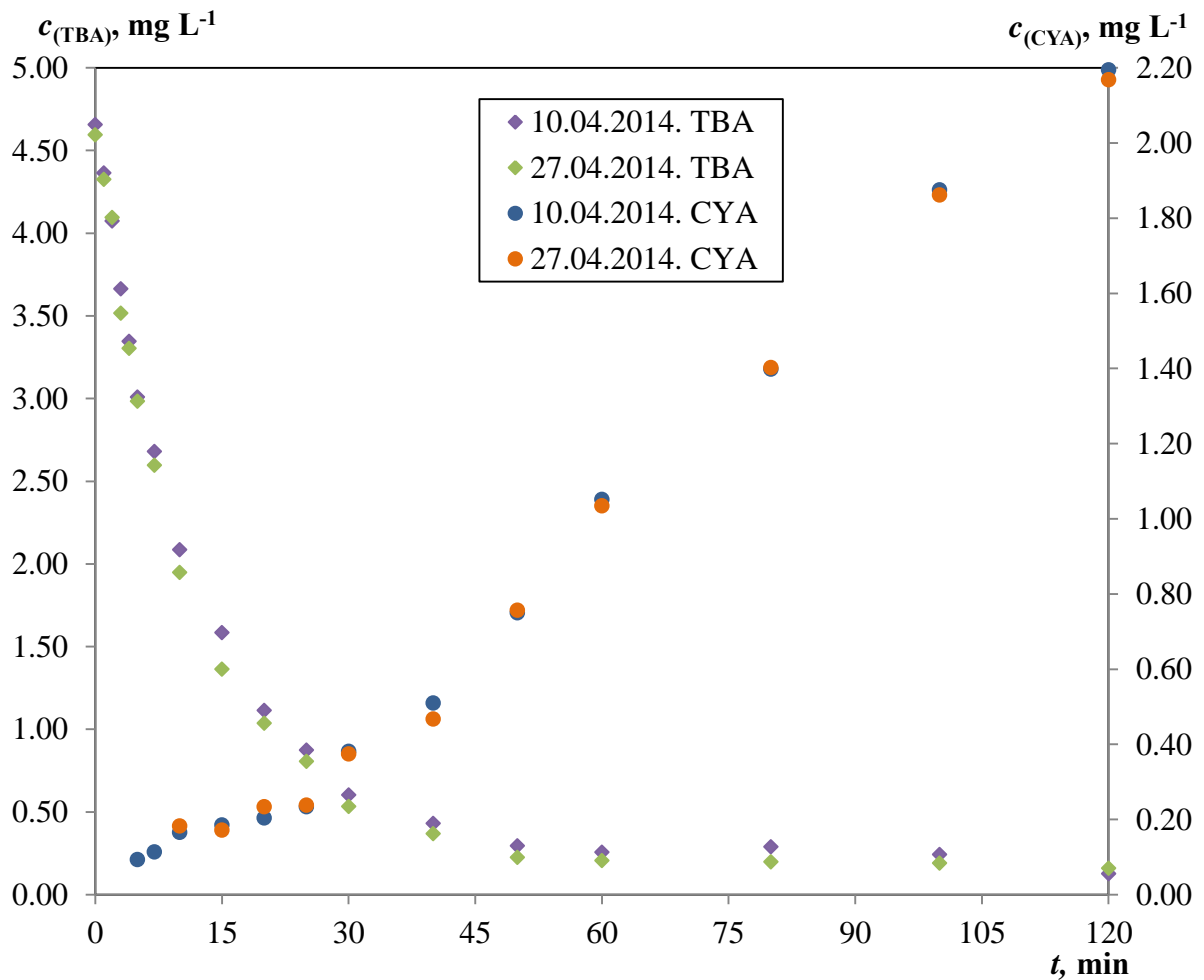


**Slika 4.60.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na nastajanje hidroksiterbutilazina kao međuprodukta tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.32.

Dobiveni rezultati ukazuju na međuzavisnost protoka aeracije i brzine rekombinacije parova elektron-šupljina, te na njihov krajnji utjecaj na učinkovitost fotokatalitičke reakcije. Dodavanje kisika, odnosno zraka reakcijskoj smjesi vrlo je jeftin i jednostavan način, prihvatljiv u industrijskim sustavima u kojima je aeracija uobičajen postupak kod obrade voda, za razliku od dodavanja opasnijih bromata, tiosulfata ili vodikovog peroksida. Osim toga primjena bromata i tiosulfata, koji ponekad također mogu poslužiti kao učinkoviti elektron-akceptori, zahtijeva korekcije pH vrijednosti jer su učinkovitiji u kiselom području.

**Provjera stabilnosti fotokatalizatora tijekom dugotrajne primjene za fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja**

Prisutnost potencijalnog pada aktivnosti fotokatalizatora eksperimentalno je provjerena nakon 17 dana rada ponavljanjem reakcije pri identičnim radnim uvjetima. Na slici 4.61. i u tablici 4.22. vidljivo je da nakon 17 dana rada, tj. tijekom provođenja 25 fotokatalitičkih eksperimenata razgradnje terbutilazina nije došlo do značajnog pada aktivnosti fotokatalizatora, što ukazuje na njegovu izuzetno veliku stabilnost i postojanost u opisanim uvjetima rada.



**Slika 4.61.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina pri ponovljenim eksperimentima u identičnim radnim uvjetima ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.33.

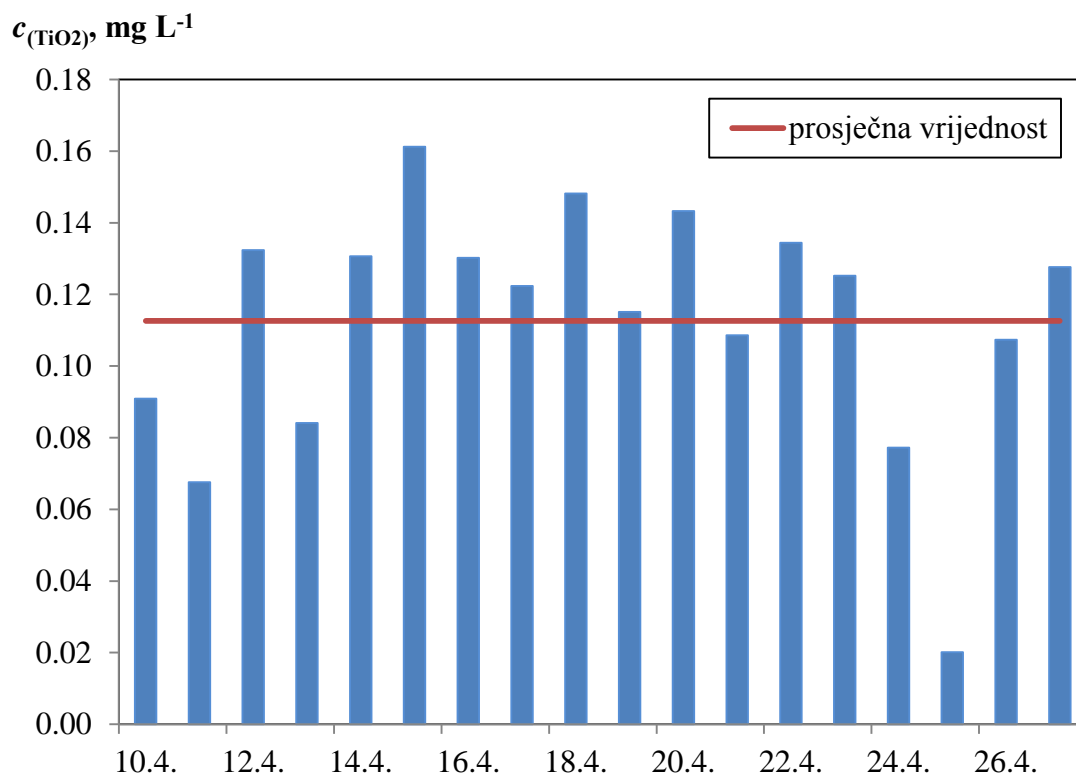
Dobiveni rezultati, a posebno vremenska promjena koncentracije cijanurne kiseline istovremeno potvrđuju da tijekom dugotrajne primjene UV lampe nije došlo do značajnije promjene/smanjenja intenziteta izvora UV zračenja.

**Tablica 4.22.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin pri ponovljenim eksperimentima u identičnim radnim uvjetima

datum	X <sub>TBA</sub> , %	I <sub>CYA, TBA</sub> , %
10.04.2014.	97,46	78,13
27.04.2014.	96,80	77,16

***Otpuštanje/gubitak fotokatalitički aktivne komponente (TiO<sub>2</sub>) s impregniranog fotokatalitičkog sloja tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja***

Tijekom dužeg perioda primjene fotokatalizatora (tj. od 10.04.2014. – 27.04.2014.) ispitana je stabilnost fotokatalizatora s obzirom na moguće otpuštanje fotokatalitički aktivne komponente. Analize su provedene spektrofotometrijski pomoću metode opisane u eksperimentalnom dijelu. Na slici 4.62. prikazane su izmjerene koncentracije TiO<sub>2</sub> u reakcijskoj smjesi nakon provedenih fotokatalitičkih reakcija.

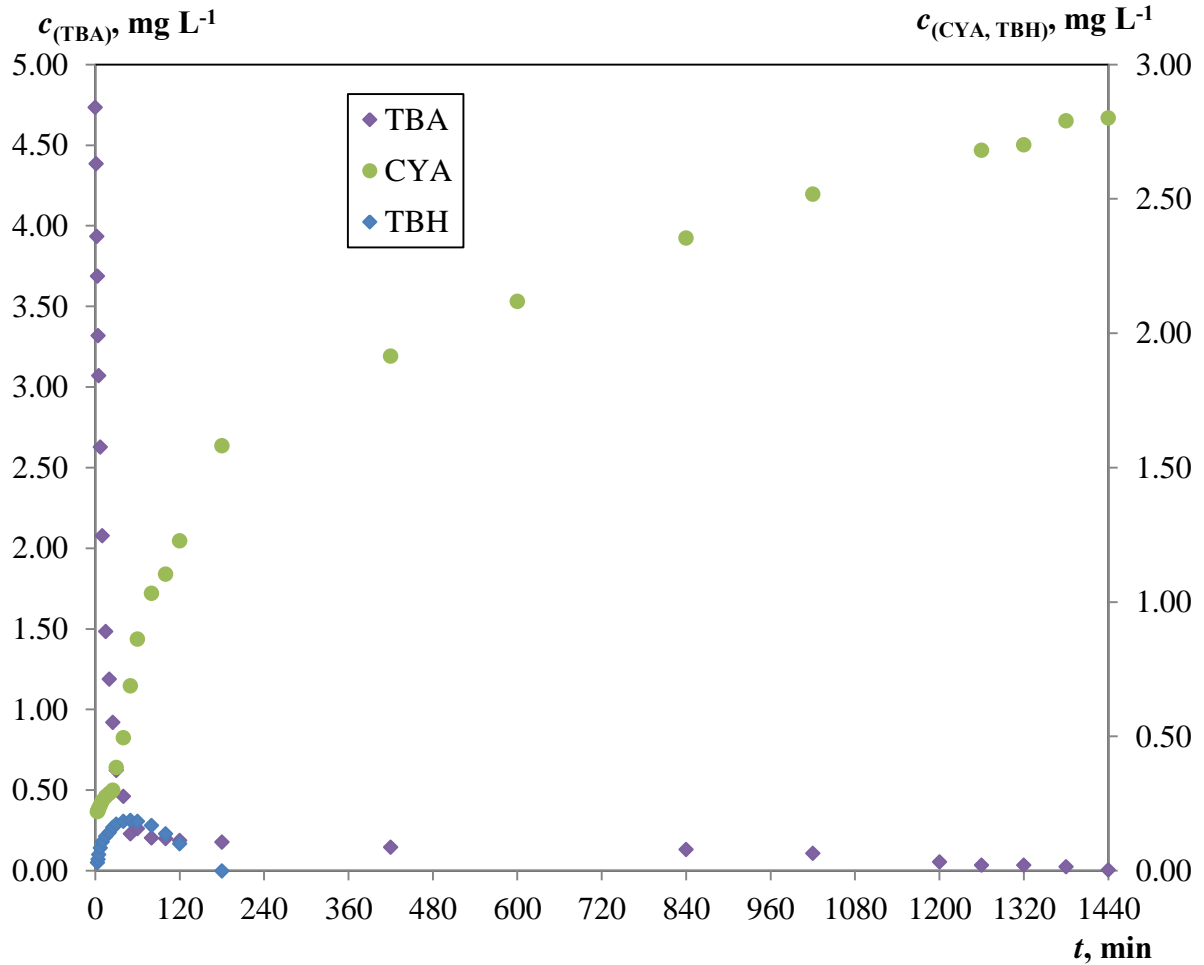


**Slika 4.62.** Izmjerene koncentracije  $\text{TiO}_2$  u reakcijskoj smjesi nakon ponovljenih eksperimenata fotokatalitičke razgradnje terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja. Korišteni su podaci iz Tablice 7.34.

Tijekom 17 dana eksperimentalnog istraživanja fotokatalitičke razgradnje u reakcijskoj smjesi volumena 500 mL izmjereno je u prosjeku  $0,113 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , a najveća izmjerena vrijednost iznosila je  $0,161 \text{ mg L}^{-1}$ . Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je otpuštanje  $\text{TiO}_2$  u reakcijsku smjesu bilo zanemarivo, s obzirom da je izmjeren prosječni gubitak od 0,03 % od ukupne mase poluvodičkog fotokatalizatora.

#### ***Potpuna fotokatalitička razgradnja terbutilazina u uvjetima UV-C zračenja***

Razgradnja terbutilazina usporava sa smanjenjem njegove početne koncentracije u reakcijskoj smjesi tijekom početnog perioda provedbe reakcije. Istovremeno, najveća koncentracija cijanurne kiseline postiže se upravo u početnim stupnjevima reakcije, tj. dok je prisutna najveća koncentracija reaktanta Hidroksiterbutilazin koji nastaje tijekom fotolitičke razgradnje reaktanta razgrađuje se tijekom napredovanja reakcije, a njegova potpuna razgradnja uočena je nakon 180 minuta od početka reakcije (slika 4.63., tablica 4.23.).



**Slika 4.63.** Promjena koncentracije terbutilazina (TBA) uz nastajanje hidroksiterbutilazina (TBH) i cijanurne kiseline (CYA) tijekom 24 sata ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.36.

**Tablica 4.23.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin nakon dugotrajne provedbe fotokatalitičke reakcije

t, h	$X_{\text{TBA}}$ , %	$I_{\text{CYA, TBA}}$ , %
24 h	99,88	99,71



#### 4.6.2. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja

UV-A zračenje podrazumijeva raspon valnih duljina od 320 do 400 nm, što predstavlja manju energiju zračenja u odnosu na prethodno korištenu UV-C lampu. Eksperimentalna istraživanja fotokatalitičke razgradnje terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja provedena su primjenom sljedeća tri izvora UV-A zračenja:

- UV-A BLB fluorescentne lampe snage 8 W i maksimuma emisije na 365 nm (eng. *black light blue*); u cijev lampe ugrađen je filtar za blokiranje UV zračenja kraćih valnih duljina i vidljivog svjetla zbog čega je pri radu lampe vidljiv slabi ljubičasti sjaj
- UV-A BL fluorescentne lampe snage 15 W i maksimuma emisije na 365 nm (eng. *black light*); lampa nema filtar za vidljivo svjetlo, a omjer emisije UV i vidljivog svjetla daleko je manji u usporedbi s BLB lampama.
- UV-A LED traka snage 7,2 W i 14,4 W (30 i 60 LED elemenata po metru trake) i maksimuma emisije na 395 nm. Korištena LED traka bila je vodootporna, zaštićena epoksi silikonskim slojem (IP65). Korištena je bez primjene kvarcne kivete, a smještena je neposredno uz fotokatalitički sloj unutar reaktora. (slika 4.64.)

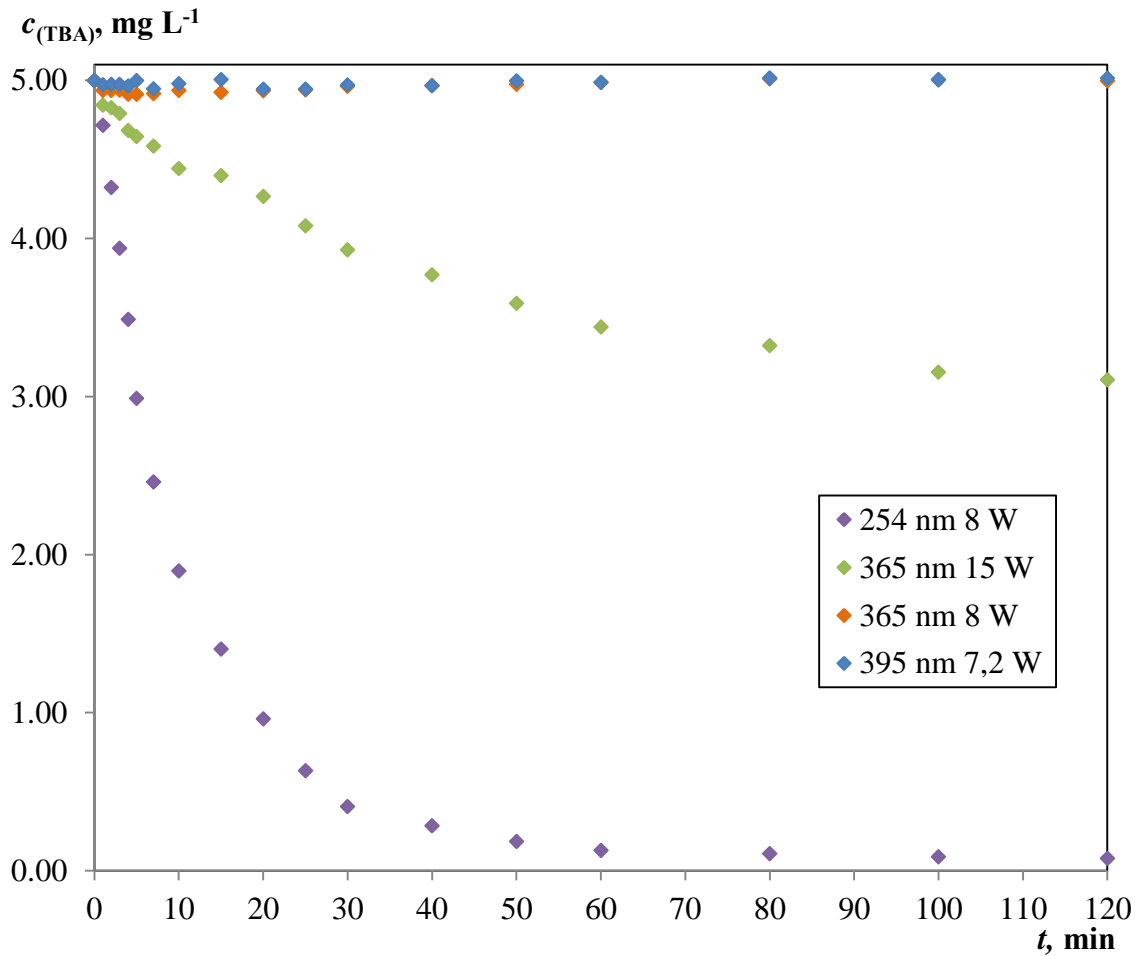


**Slika 4.64.** Fotokatalitički reaktor s UV LED trakom smještenom neposredno uz fotokatalitički sloj

Uz primjenu UV-A izvora zračenja provedena su slična mjerenja kao i uz primjenu UV-C lampe.

***Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja***

Na slici 4.65. i u tablici 4.24. dana je usporedba fotolitičke razgradnje terbutilazina uz primjenu različitih tipova UV lampi. Pri valnim duljinama višim od 290 nm terbutilazin ne apsorbira zračenje i zbog toga nije moguća njegova fotolitička razgradnja. Međutim, uz primjenu UV-A lampe snage 15 W uočeno je smanjenje koncentracije terbutilazina do približno 3,1 mg L<sup>-1</sup>. Treba napomenuti da sve fluorescentne lampe rade na istom principu kao i UV-C lampa, tj. proizvode UV zračenje električnim izbojem živine pare i plemenitih plinova. Svjetlo prikladne valne duljine bira se izborom fluorescentnog sloja koji se nanosi na unutarnji stijenku cijevi lampe koja upija UV zračenje žive i emitira određeni raspon valnih duljina. Fotoreaktor je dimenzioniran prema T5 obliku lampi duljine 31 cm. Oznaka T ukazuje na oblik cijevi, a brojka 5 odnosi se na promjer od 5/8“, odnosno 1,5 cm. To su uobičajene dimenzije za 8 W fluorescentne lampe, međutim lampe veće snage obično su i većih dimenzija. BLB izvedba UV-A lampe snage 15 W nije pronađena na tržištu u trenutku izvođenja ovih eksperimenata. Istraživanja provedena u okviru ovog rada pokazala su da fluorescentni sloj lampe snage 15 W propušta malu količinu zračenja valnih duljina kraćih od 290 nm, koja je dovoljna za iniciranje fotolitičke razgradnje terbutilazina. Međutim, učinak je vrlo malen, jer u reakcijskoj smjesi nije kvantificirana cijanurna kiselina koja prilikom fotolitičke razgradnje uz prisutnost UV-C lampe nastaje u vrlo malim količinama.



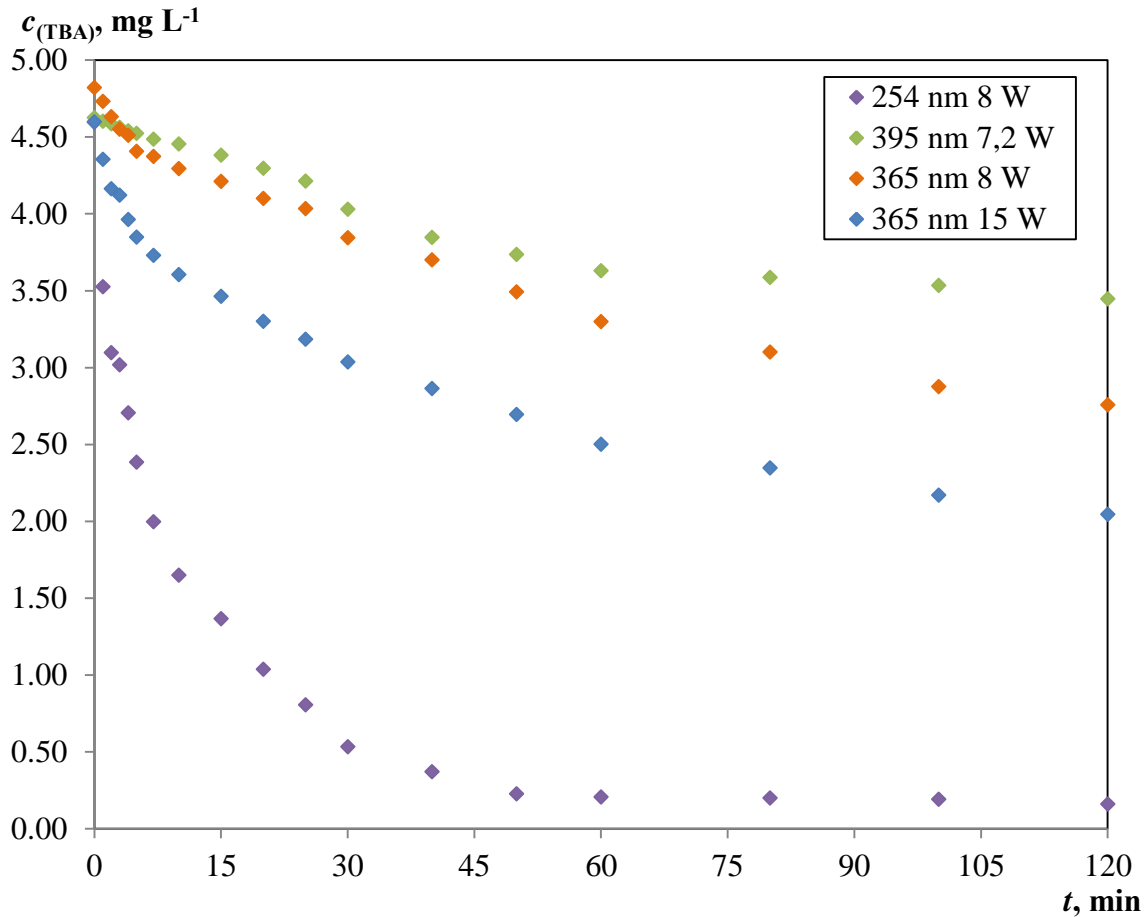
**Slika 4.65.** Usporedba fotolitičke razgradnje terbutilazina uz primjenu različitih izvora zračenja. ( $c_{\text{TBA},0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.37.

**Tablica 4.24.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin prilikom fotolitičke razgradnje uz primjenu različitih izvora UV zračenja

izvor UV zračenja	$X_{\text{TBA}}$ , %
254 nm, 8 W	98,43
365 nm, 15 W	37,90
365 nm, 8 W	0
395 nm, 7,2W	0

Na slici 4.66. i u tablici 4.25. prikazan je utjecaj vrste UV lampe na promjenu koncentracije terbutilazina tijekom fotokatalitičke razgradnje. Uočeno je da UV LED traka zbog svoje karakteristične valne duljine i manjeg intenziteta zračenja ima najmanji učinak,

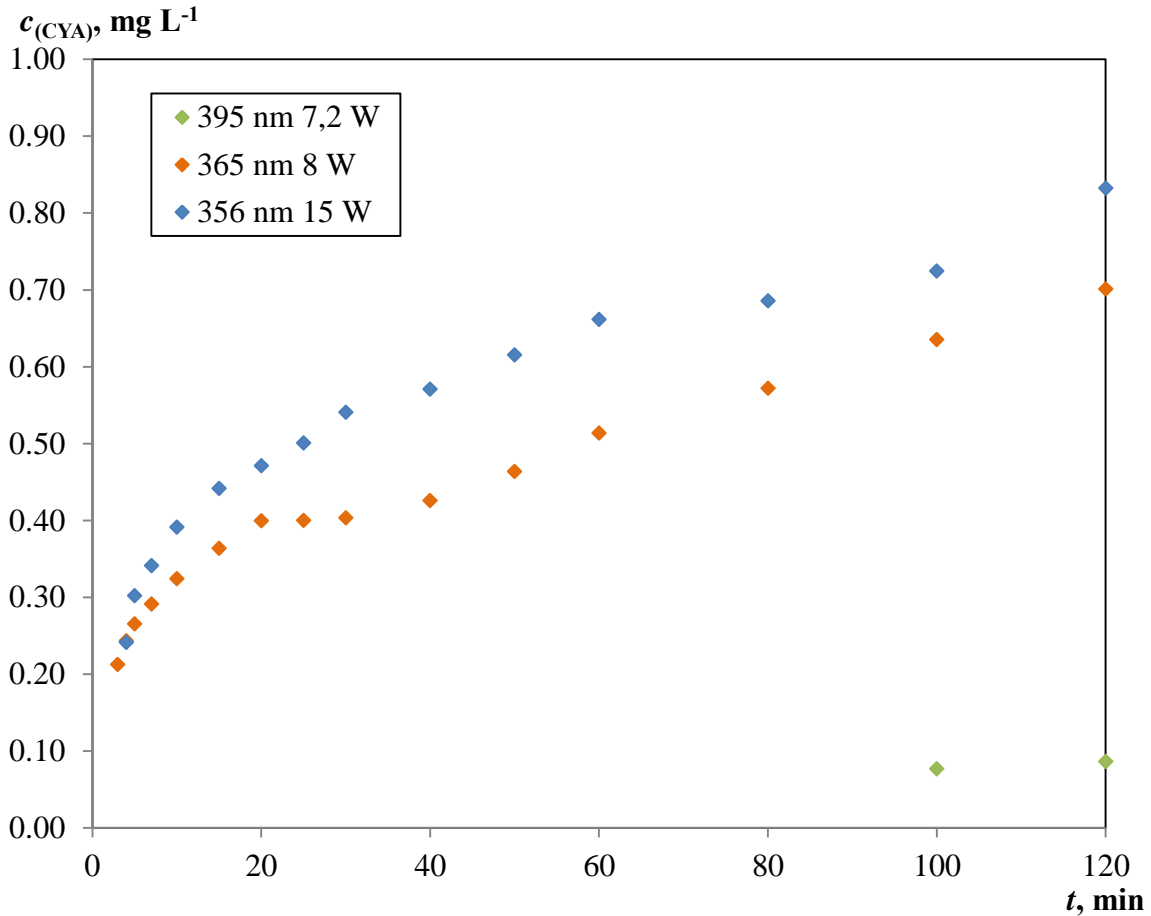
unatoč činjenici da se nalazila neposredno uz površinu fotokatalizatora. UV-A lampa snage 8 W (365 nm) pokazuje manju učinkovitost od UV-A lampe snage 15 W, što se može objasniti većim doprinosom fotolitičke razgradnje ukoliko se koristi lampa veće snage. To je i eksperimentalno potvrđeno s obzirom da je u reakcijskoj smjesi izmjeren hidroksiterbutilazin (cca.  $0,072 \text{ mg L}^{-1}$ ) jedino uz uporabu UV-A lampe snage 15 W.



**Slika 4.66.** Utjecaj tipa i snage UV lampe na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.38.

Rezultati prikazani na slici 4.67. koji se odnose na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina uporabom različitih tipova UV-A lampi u skladu su s rezultatima prikazanim na slici 4.66., tj. uz primjenu UV LED trake cijanurna kiselina je kvantificirana u reakcijskoj smjesi tek pri završetku reakcije (nakon 100 min). Također se može uočiti da se učinkovitijom pokazala UV-A lampa veće snage. Međutim, UV-A lampa dvostruko veće snage manje je učinkovita u području UV-A zračenja što se može objasniti

njezinom BL izvedbom u odnosu na BLB izvedbu karakterističnu za lampu manje snage (8 W).



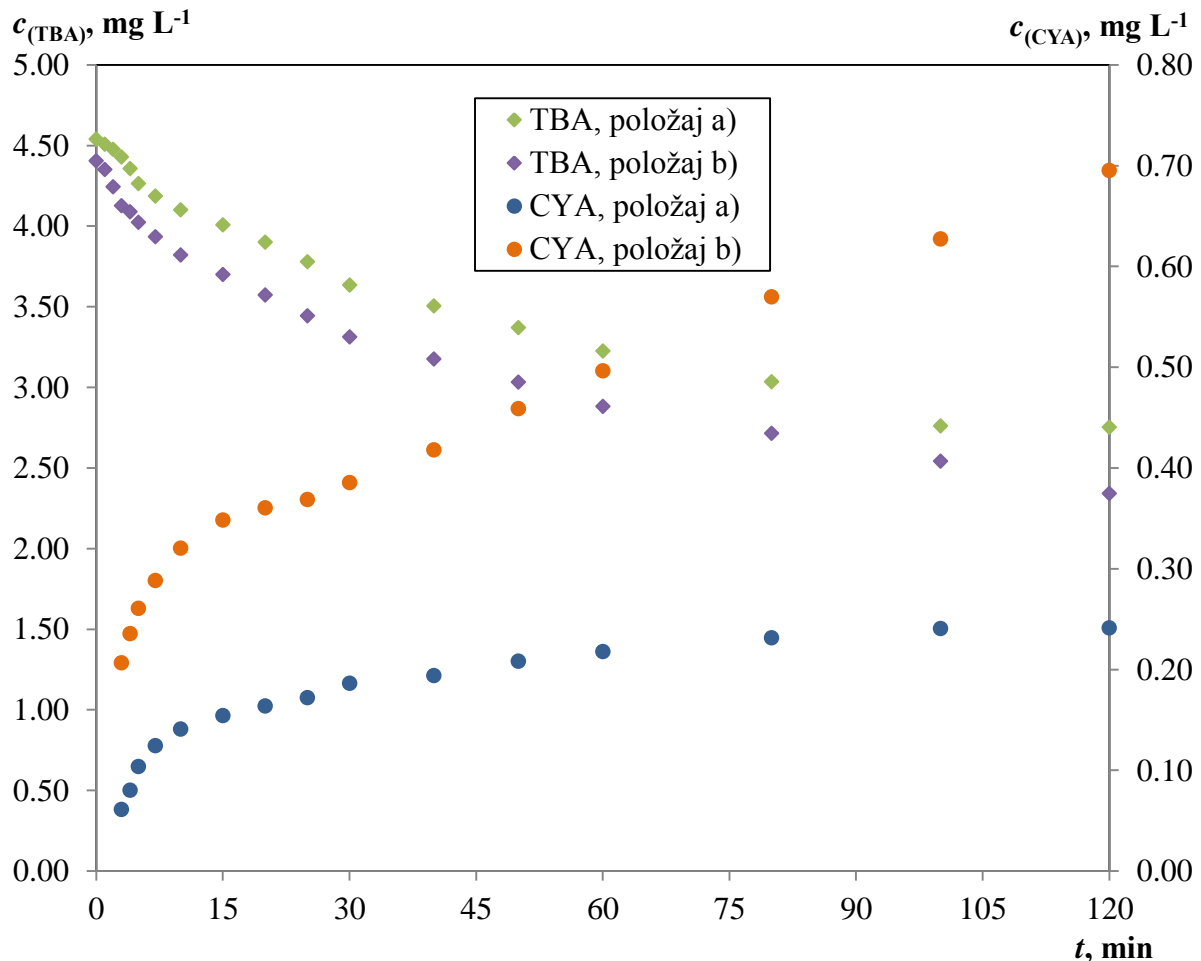
**Slika 4.67.** Nastajanje cijanurine kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina uz primjenu različitih tipova UV-A lampi ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.39.

**Tablica 4.25.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin prilikom fotokatalitičke razgradnje uz primjenu različitih izvora UV zračenja

izvor UV zračenja	$X_{TBA}, \%$	$I_{CYA, TBA}, \%$
365 nm, 15 W	59,10	29,63
365 nm, 8 W	44,86	24,97
395 nm, 7,2W	31,07	2,01
254 nm, 8 W	97,46	78,13

**Utjecaj položaja fotokatalizatora u anularnom reaktoru**

Slično kao što je opisano ranije vezano uz uporabu UV-C lampe, ispitan je utjecaj položaja fotokatalizatora u sustavu u kojem se razgradnja terbutilazina odigravala isključivo fotokatalitički, tj. uz primjenu UV-A lampe snage 8 W (slika 4.68. i tablica 4.26.).



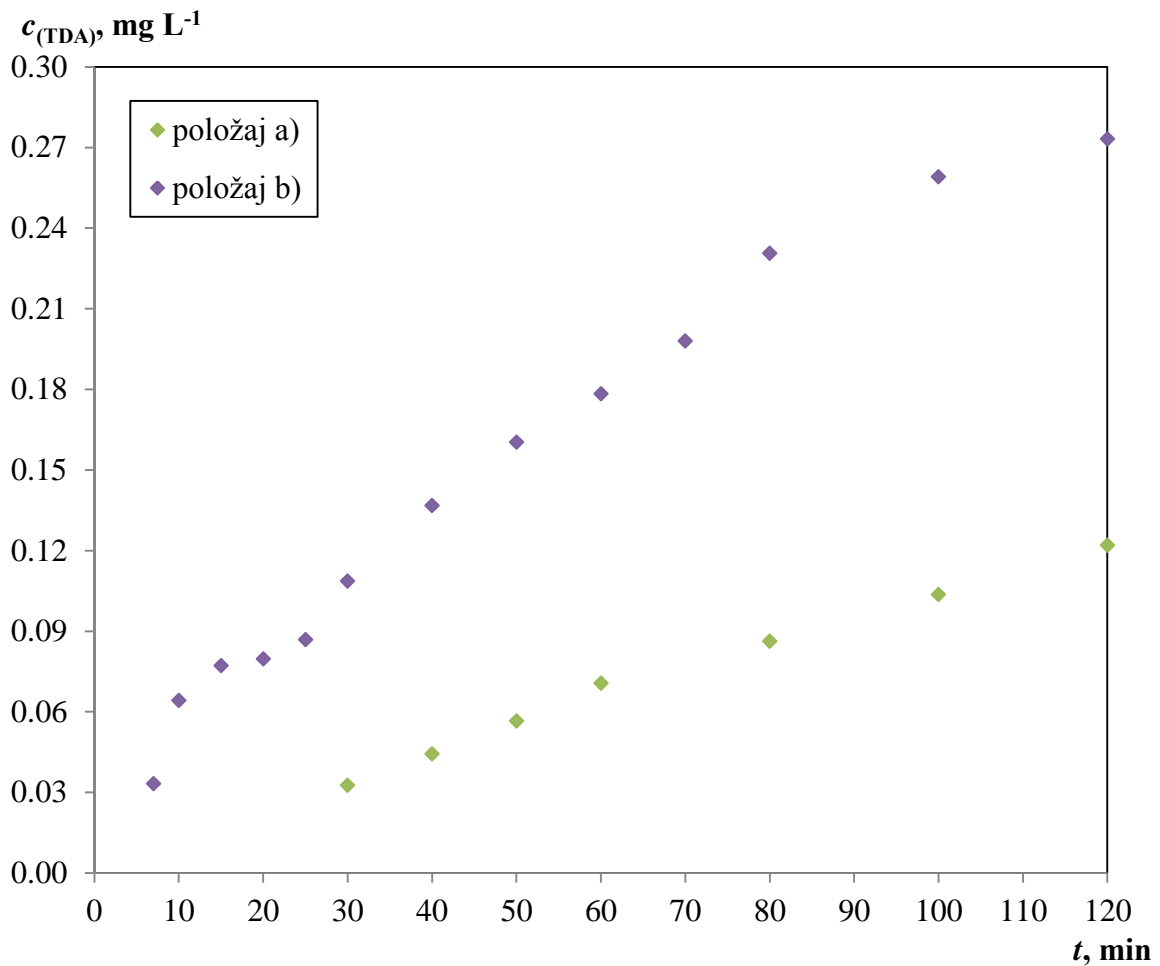
**Slika 4.68.** Utjecaj položaja fotokatalizatora unutar fotoreaktora na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina i nastajanje cijanurane kiseline ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.40.

S obzirom da nije dolazilo do fotolitičke razgradnje terbutilazina dobivene su manje razlike u učinkovitosti i brzini razgradnje terbutilazina (slika 4.69.) zavisno o položaju fotokatalizatora unutar reaktora. Međutim, uočene su razlike s obzirom na vremensku promjenu koncentracije međuprodukata razgradnje. U ovom sustavu mehanizam razgradnje

terbutilazina uključuje nastajanje acetamidoterbutilazina i *desetilterbutilazina* kao reakcijskih međuprodukata koji nastaju reakcijom radikala. Međutim, hidroksiterbutilazin, koji predstavlja glavni međuprodukt fotolize pojavljuje se u zanemarivim koncentracijama.

**Tablica 4.26.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin ovisno o položaju fotokatalizatora u anularnom fotoreaktoru

položaj	$X_{TBA}$ , %	$I_{CYA, TBA}$ , %
na kivetu, položaj a)	44,95	8,59
uz stijenku, položaj b)	53,17	24,74

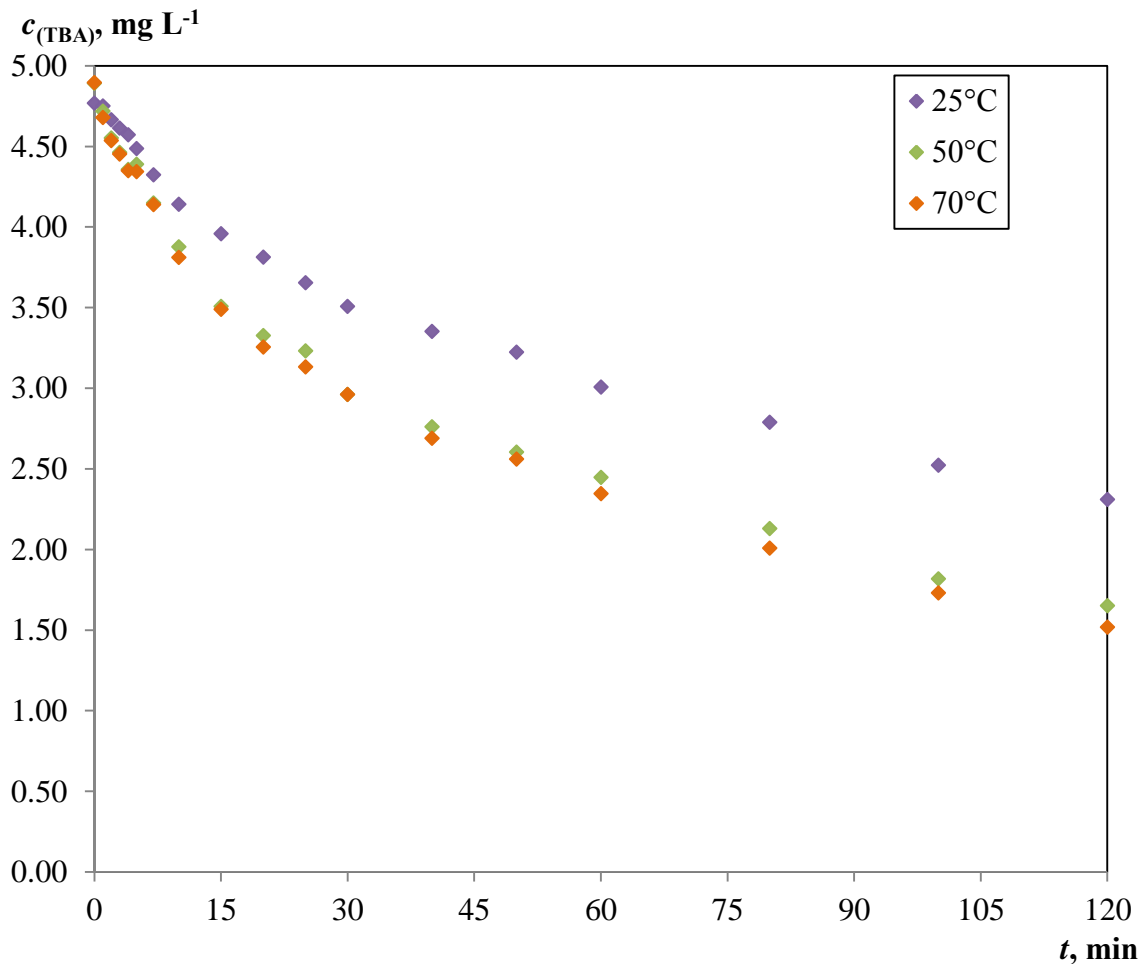


**Slika 4.69.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na nastajanje acetamidoterbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.41.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.69. može se zaključiti da koncentracija acetamidoterbutilazina kontinuirano raste s vremenom reakcije. Kao što se može zaključiti na temelju provedene rasprave u prethodnom tekstu, bez obzira na primjenu UV-C ili UV-A lampe centralni položaj fotokatalizatora unutar fotoreaktora ne pridonosi povećanju ukupne učinkovitosti sustava bez obzira na manju udaljenost fotokatalitičkog sloja od izvora zračenja.

#### *Utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u području UV-A zračenja*

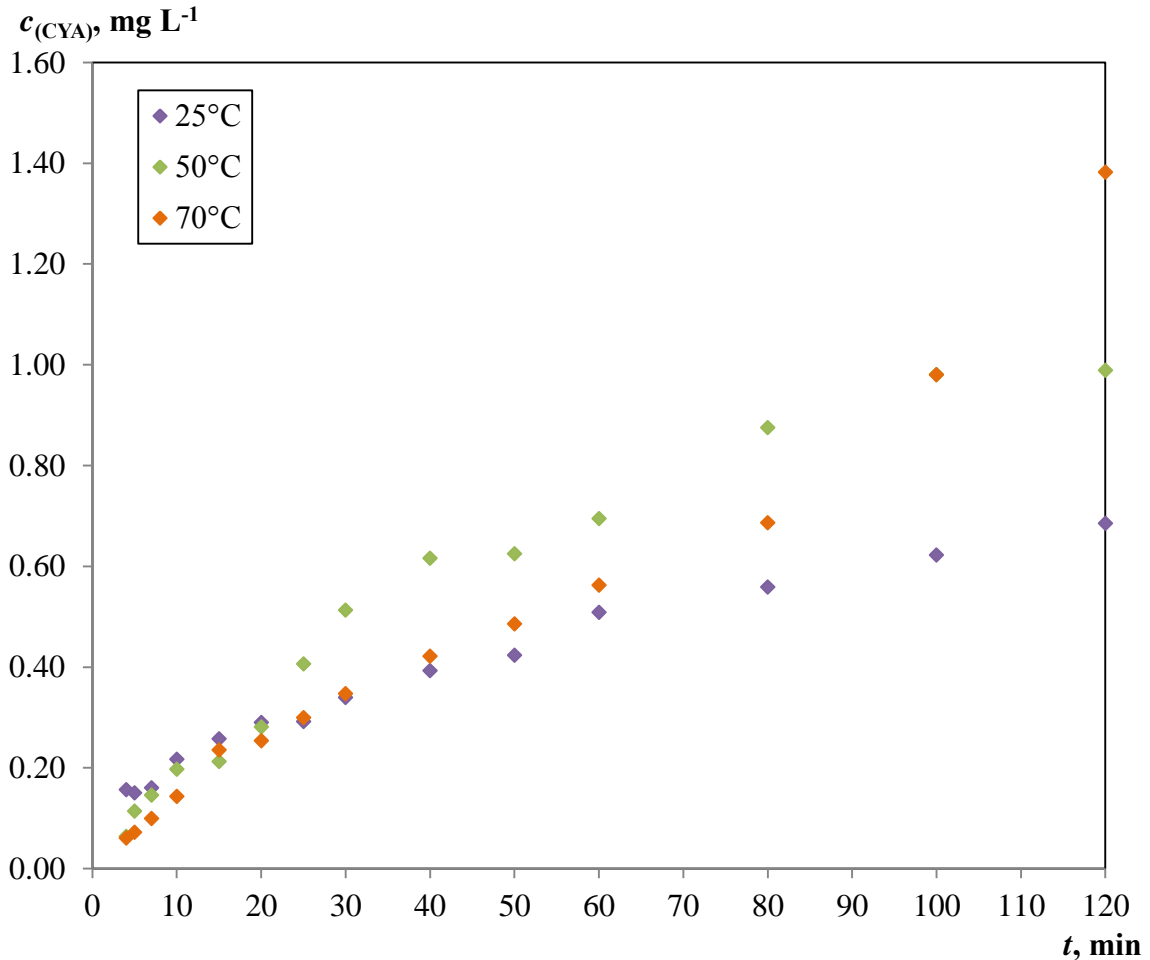
Na slici 4.70. i u tablici 4.27. prikazan je utjecaj temperature reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina uz primjenu UV-A lampe.



**Slika 4.70.** Utjecaj temperature na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 50 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.42.



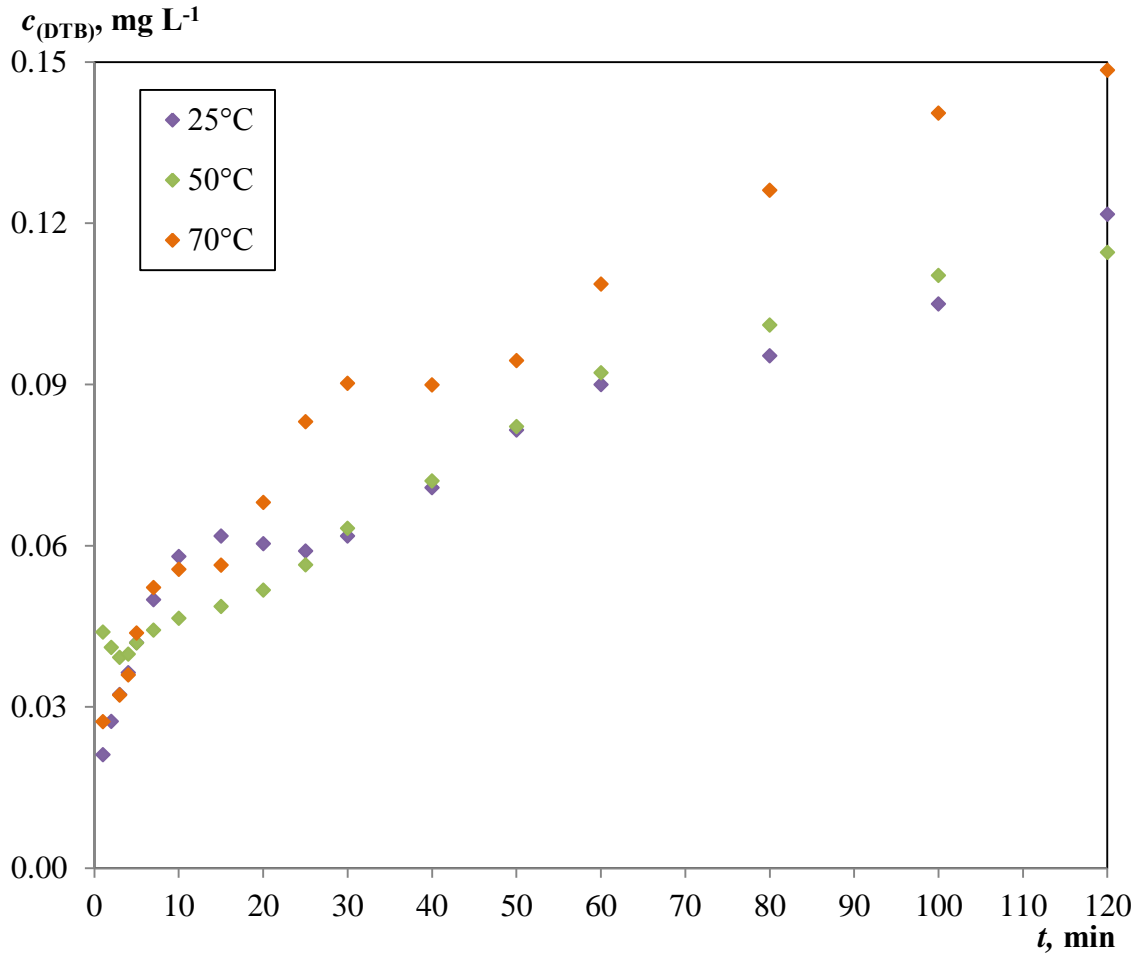
S porastom temperature od 25 do 50 °C raste intenzitet smanjenja koncentracije terbutilazina, međutim daljnji porast temperature do 70 °C nema značajniji učinak na dobivene rezultate. Prema tome, ovaj sustav djelomično se razlikuje od sustava koji je uključivao primjenu UV-C lampe.



**Slika 4.71.** Utjecaj temperature na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(\text{TBA})_0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.43.

**Tablica 4.27.** Utjecaj temperature na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiseline s obzirom na terbutilazin

T, °C	X <sub>TBA</sub> , %	I <sub>CYA, TBA</sub> , %
25	53,81	24,39
50	66,97	35,87
70	69,65	49,85

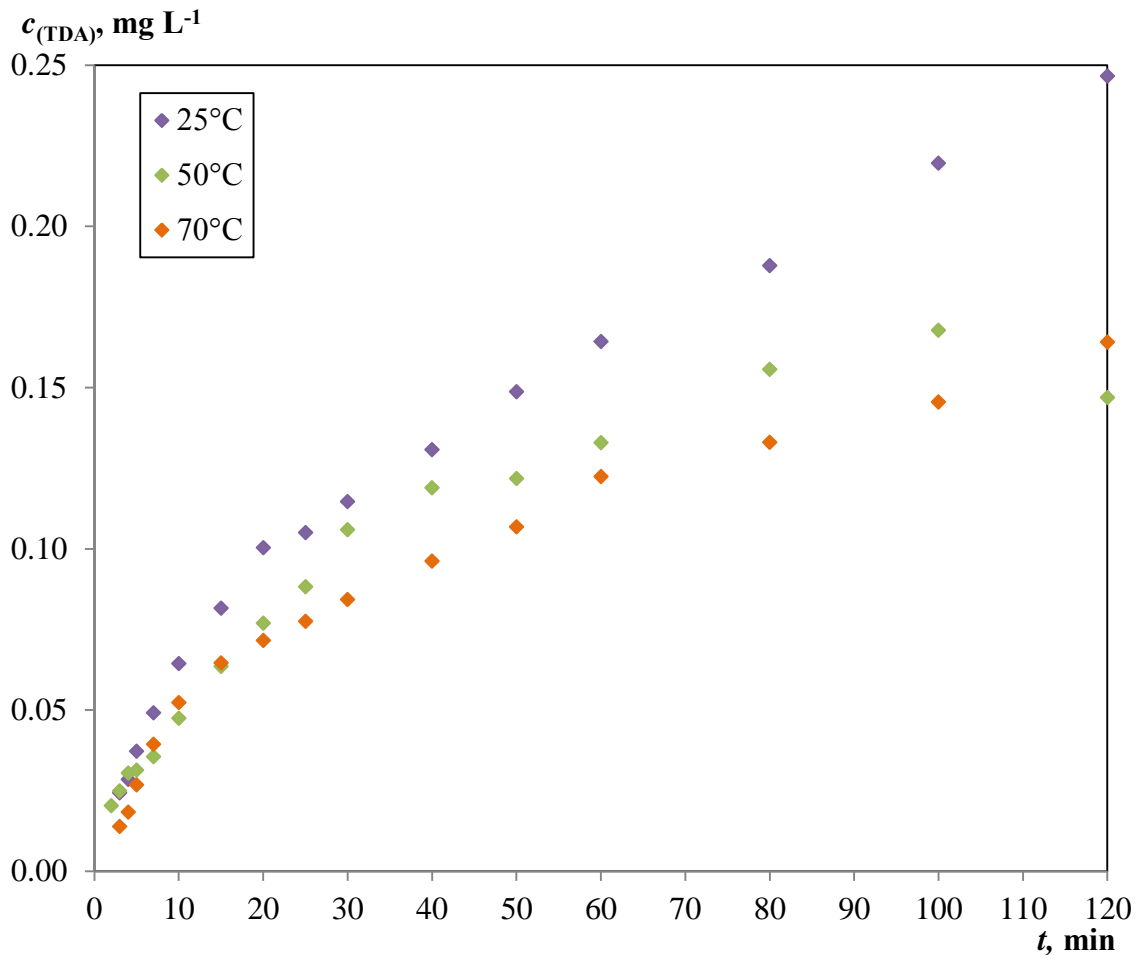


**Slika 4.72.** Utjecaj temperature na nastajanje *desetil*terbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.44.

Slični rezultati dobiveni su s obzirom na utjecaj temperature na nastajanje cijanurne kiseline (slika 4.71.), tj. koncentracija cijanurne kiseline raste s porastom temperature do 50 °C, dok daljnji porast temperature dovodi do neznatnog smanjenja koncentracije. S obzirom da koncentracija *desetil*terbutilazina kao međuprodukta reakcije raste u području temperatura

od 25 do 70 °C, može se pretpostaviti da će njegova otežana desorpcija pri višim temperaturama (tj. pri  $T > 50$  °C) rezultirati usporenim porastom koncentracije cijanurne kiseline kao željenog produkta reakcije.

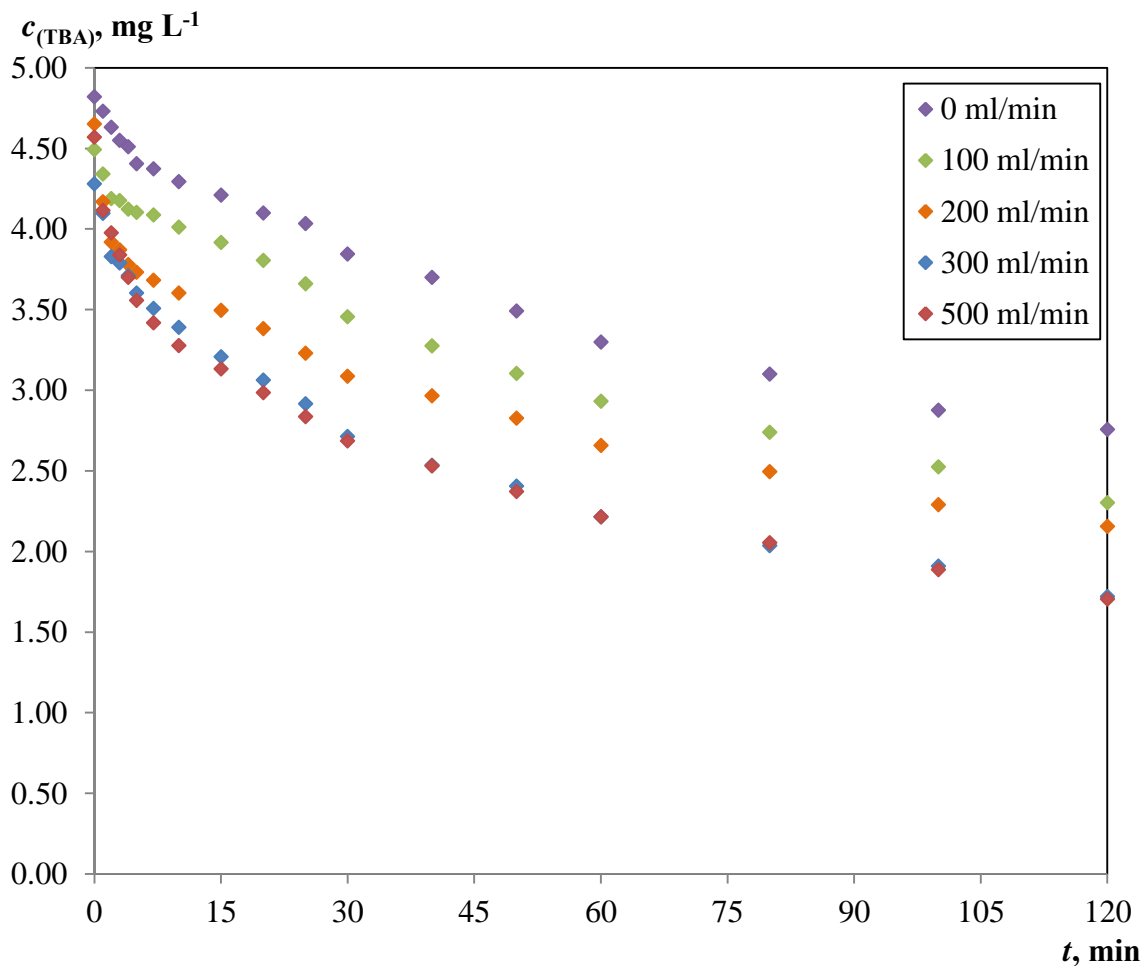
Acetamidoterbutilazin pokazuje nešto drugačiju zavisnost o temperaturi u odnosu na *desetilterbutilazin*, tj. njegova koncentracija se smanjuje s porastom temperature. Očito je da je acetamidoterbutilazin čijom daljnjoj razgradnjom nastaje *desetilterbutilazin* znatno nestabilniji pri povišenim temperaturama (slika 4.72. i 4.73.). Treba imati u vidu da *desetilterbutilazin* može nastati i izravno iz terbutilazina, i, prema očekivanjima, upravo je ta reakcija favorizirana pri višim temperaturama, dok pri nižim temperaturama dominira mehanizam koji uključuje nastajanje nestabilnog acetamidoterbutilazina. Hidroksiterbutilazin nastaje u zanemarivim koncentracijama što potvrđuje fotokatalitički mehanizam razgradnje.



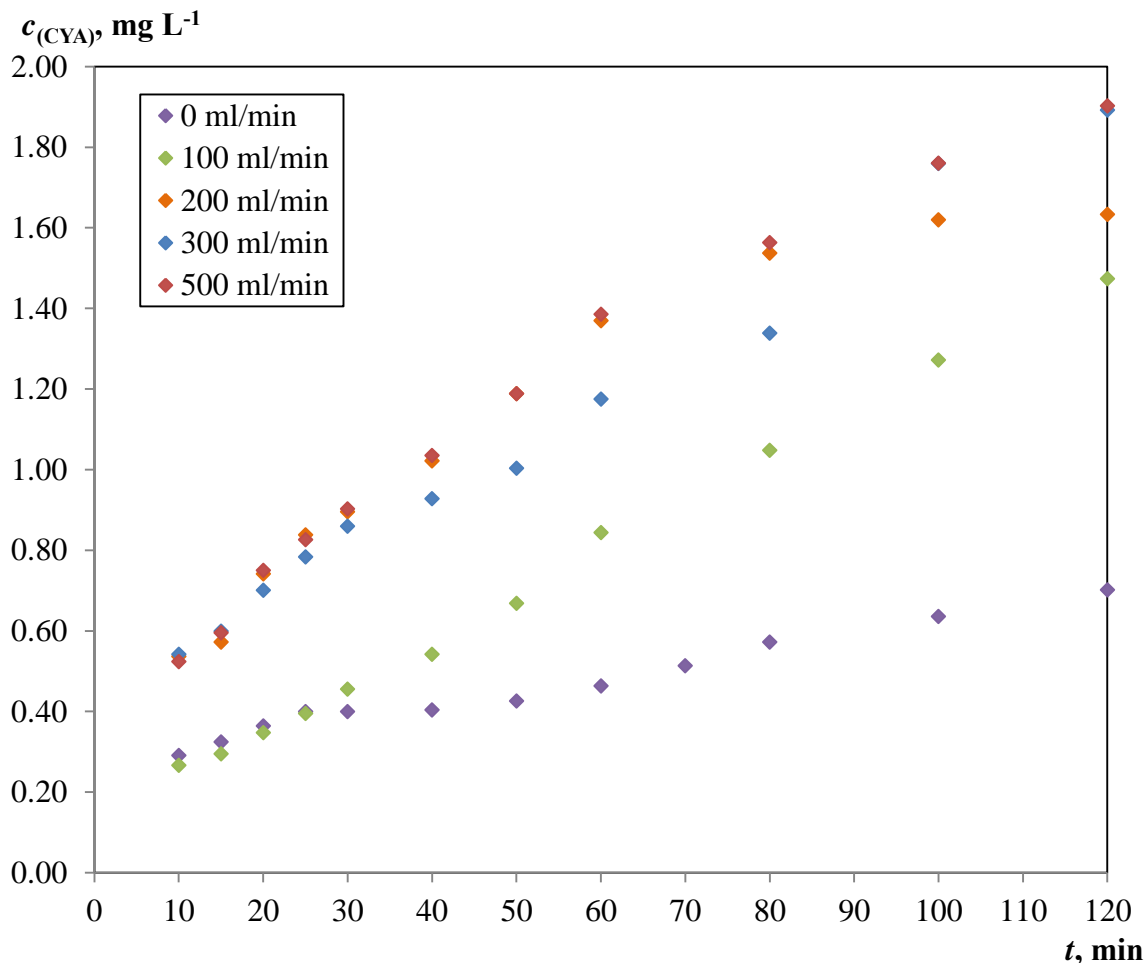
**Slika 4.73.** Utjecaj temperature na nastajanje acetamidoterbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5$  mg L<sup>-1</sup>,  $Q_R = 300$  mL min<sup>-1</sup>,  $Q_A = 0$  mL min<sup>-1</sup>,  $\lambda = 365$  nm,  $P = 8$  W, pH = 5, R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.45.

### Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja

Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina prikazan je na slici 4.74. S povećanjem protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese pri 25°C povećava se brzina fotokatalitičke razgradnje terbutilazina. S obzirom da u uvjetima UV-A zračenja ne dolazi do fotolitičke razgradnje, može se zaključiti da porast protoka do 300 mL min<sup>-1</sup> značajno utječe na smanjenje koncentracije terbutilazina, dok daljnji porast protoka od 300 do 500 mL min<sup>-1</sup> ne pokazuje dodatne pozitivne učinke što se može objasniti ograničenjem topljivosti kisika u reakcijskoj smjesi.



**Slika 4.74.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_{\text{A}} = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.46.

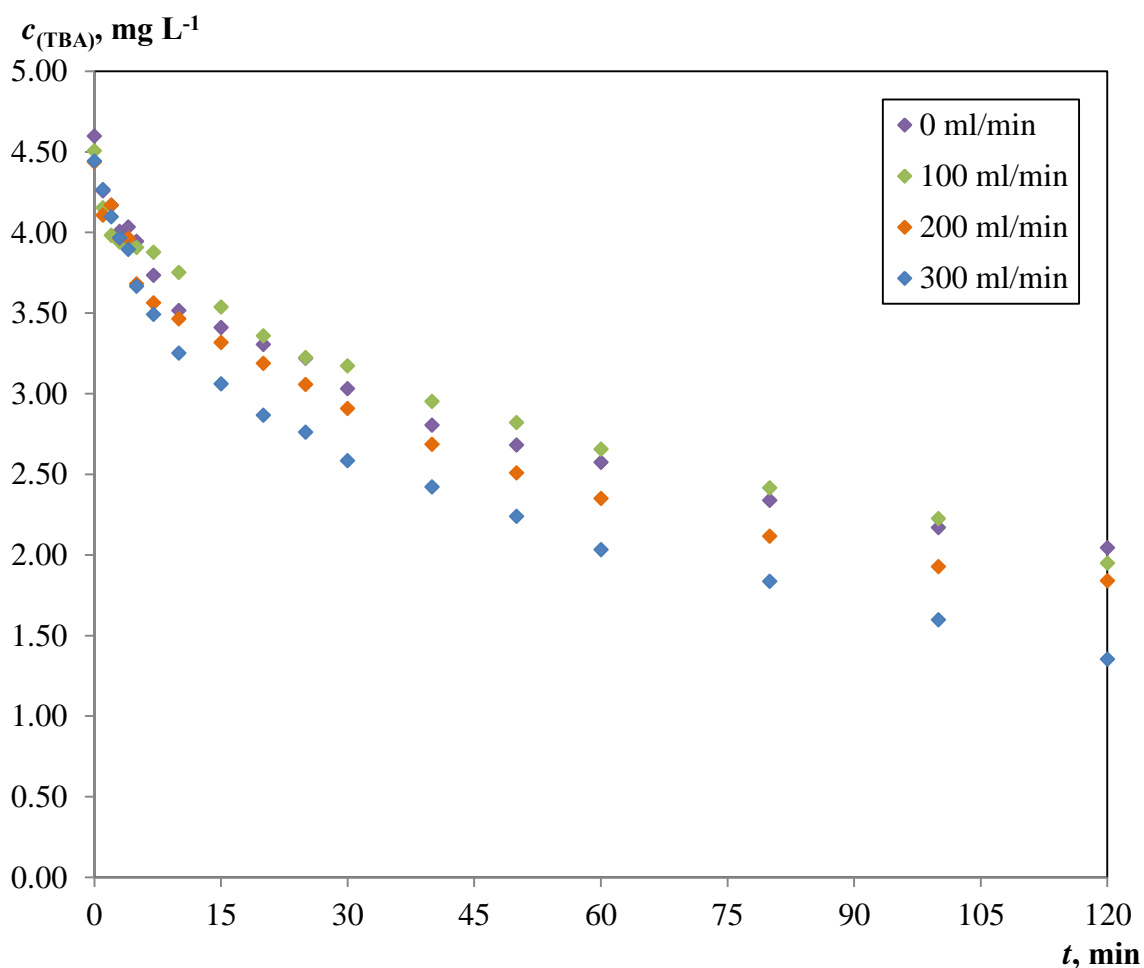


**Slika 4.75.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.47.

Slični rezultati dobiveni su i s obzirom na nastajanje cijanurne kiseline (slika 4.75., tablica 4.28.). Usporedbom ovih rezultata s rezultatima prikazanim na slici 4.59. koji se odnose na uporabu UV-C lampe uočeno je da u sustavu s UV-A lampom postoji velika razlika u promjeni koncentracije cijanurne kiseline u uvjetima bez provedene aeracije u odnosu na sustav s aeracijom. Moguće objašnjenje nalazi se u činjenici da je fotokatalitička razgradnja u prisutnosti UV-A zračenja znatno sporija i ne uključuje doprinos fotolitičke razgradnje pa dodavanje elektron-akceptora odnosno uvođenje kisika reakcijskoj smjesi ima jače izražen utjecaj na dobivene rezultate.

**Tablica 4.28.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselini s obzirom na terbutilazin

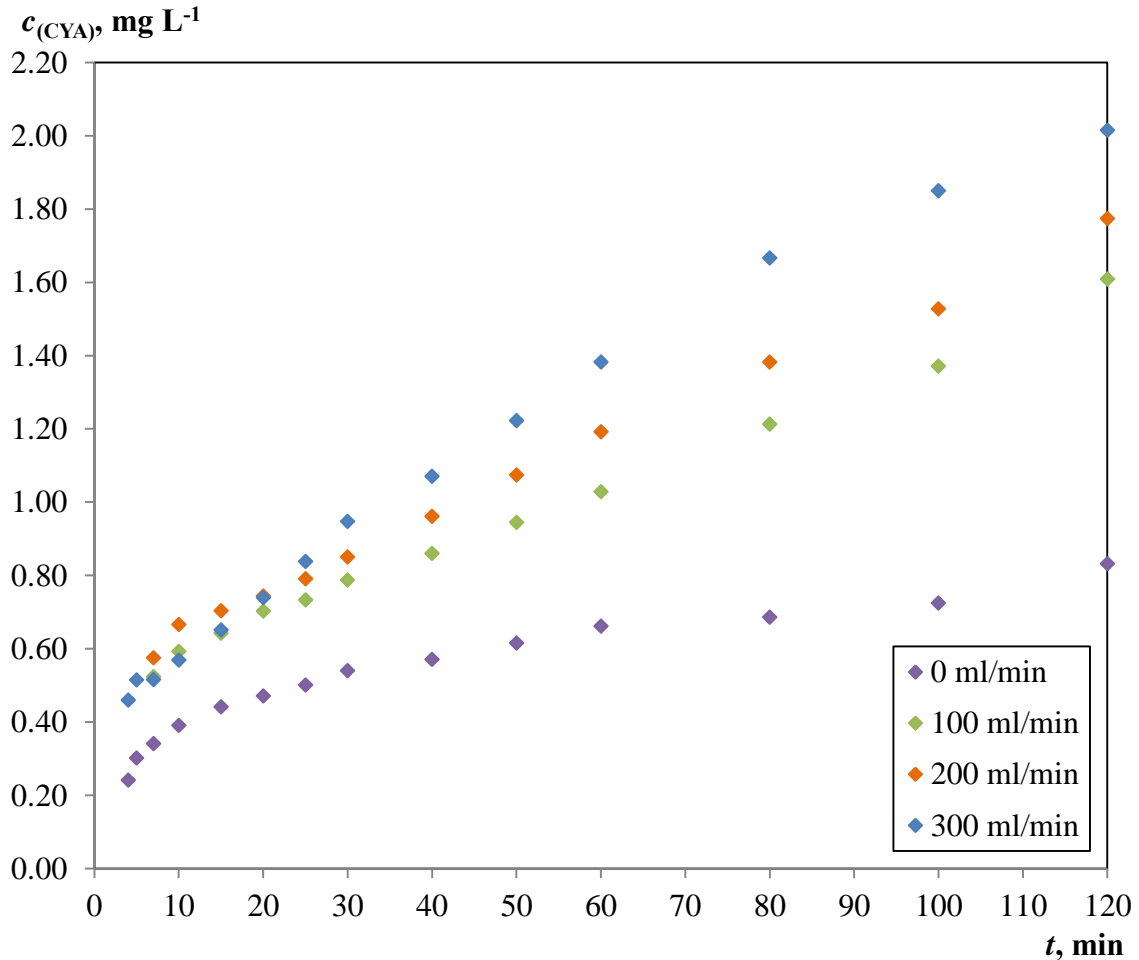
$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{TBA}}, \%$	$I_{\text{CYA, TBA}}, \%$
0	44,86	24,97
100	53,95	52,46
200	56,88	58,15
300	65,59	67,36
500	65,89	67,71



**Slika 4.76.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na promjenu koncentracije terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.48.

Provedeni su i dodatni eksperimenti s UV-A lampom veće snage (15 W) da bi se ispitao potencijalni fotolitički doprinos te lampe u odnosu na lampu manje snage (slike 4.76.-

4.77., tablica 4.29.). Dobivene su veće konverzije terbutilazina pri svim protocima aeracije u odnosu na lampu manje snage (8 W). Zbog dominantne uloge fotolitičke razgradnje aeracija neznatno utječe na brzinu reakcije sve dok se ne postigne dovoljno velika koncentracija kisika u reakcijskoj smjesi pri protoku od 300 mL min<sup>-1</sup>.



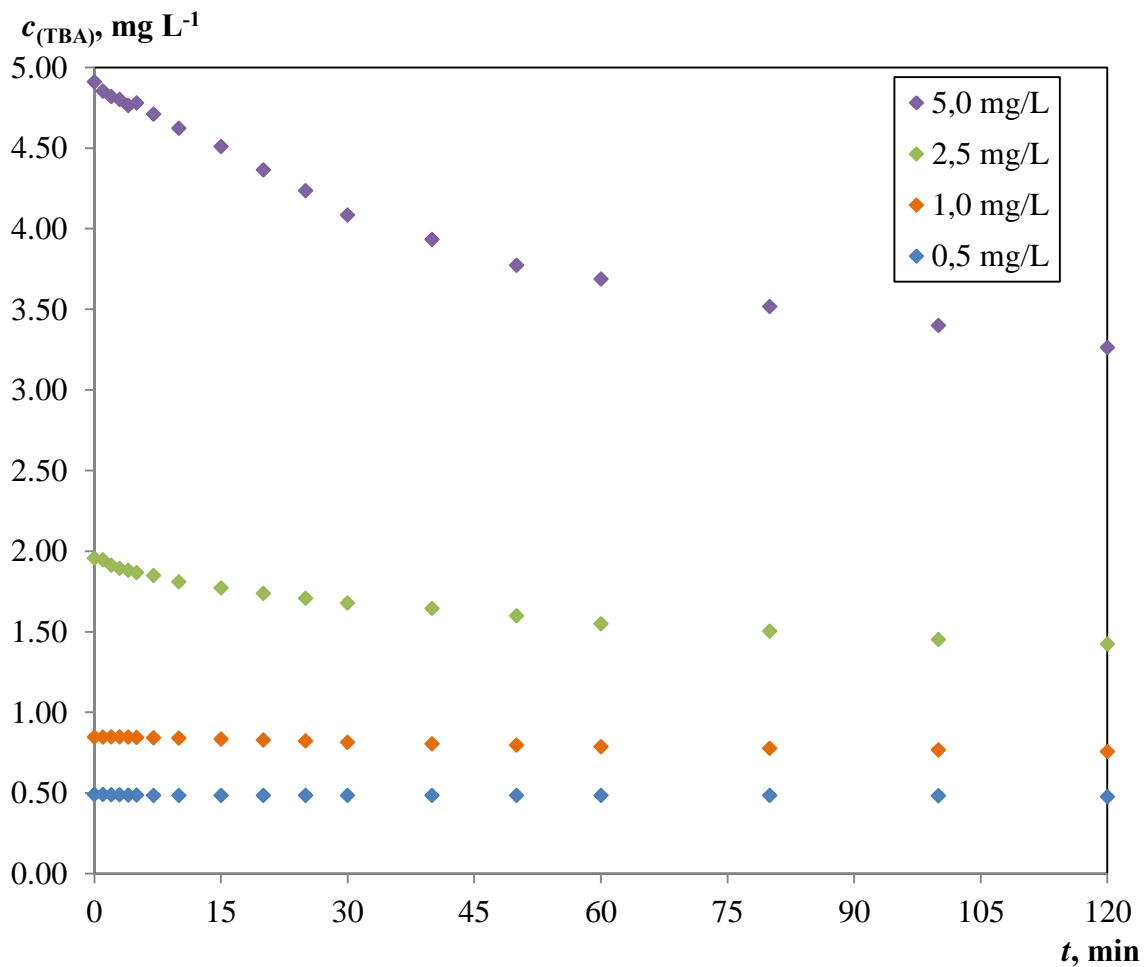
**Slika 4.77.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.49.

Međutim kao i uz primjenu UV-C lampe, prilikom nastajanja cijanurne kiseline (slika 4.77.) intenzitet aeracije značajno utječe na iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin, a time i na ukupnu učinkovitost fotokatalitičkog sustava (tablica 4.28.).

**Tablica 4.29.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselini s obzirom na terbutilazin

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{TBA}}, \%$	$I_{\text{CYA, TBA}}, \%$
0	59,10	29,63
100	61,01	57,26
200	63,22	63,13
300	72,92	71,73

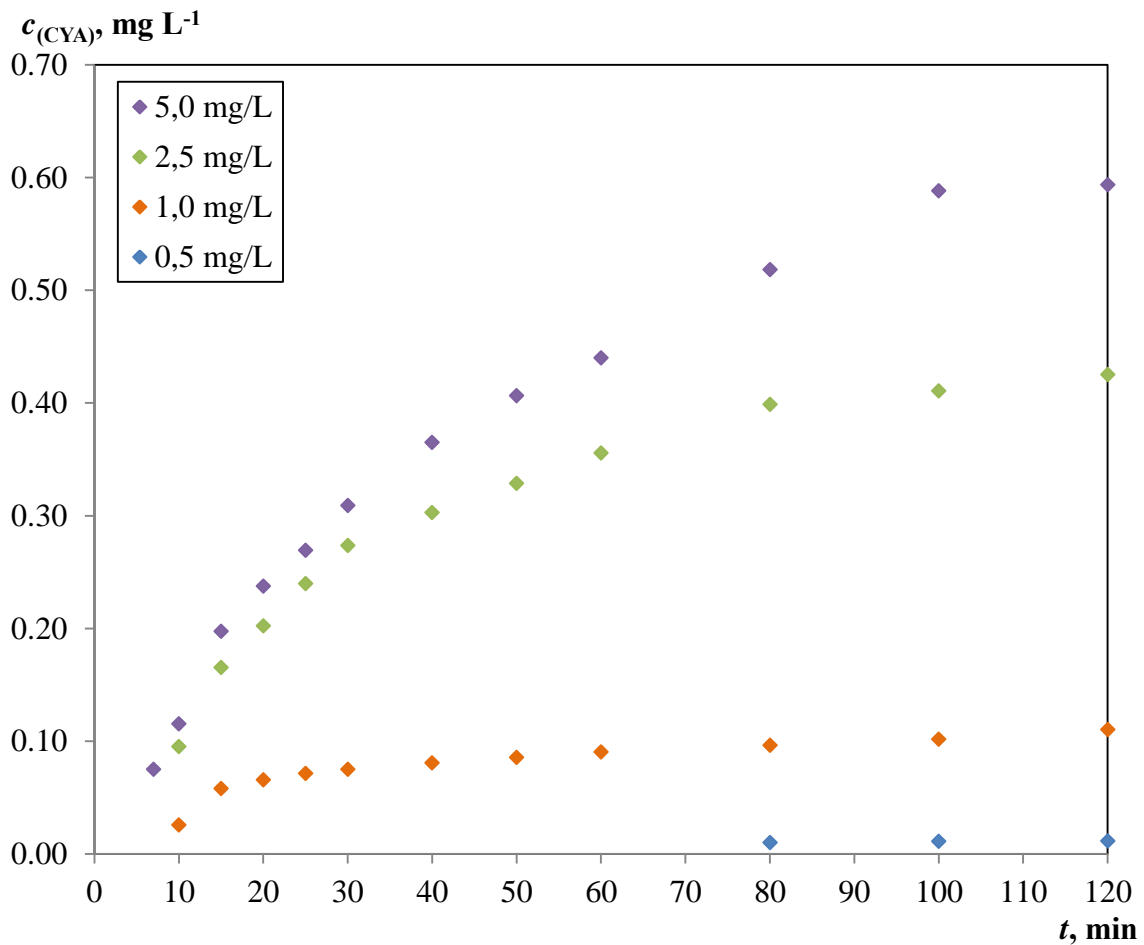
**Utjecaj početne koncentracije terbutilazina na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja**



**Slika 4.78.** Utjecaj početne koncentracije reaktanta na promjenu koncentracije terbutilazina tijekom njegove fotokatalitičke razgradnje ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 200 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.50.



Na slici 4.78. i u tablici 4.30. prikazan je utjecaj početne koncentracije terbutilazina na fotokatalitičku razgradnju u sustavu s UV-A lampom snage 8 W. Nađeno je da je s porastom početne koncentracije terbutilazina od 0,5 do 2,5 mg L<sup>-1</sup> raste konverzija i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin, dok s daljnjim porastom početne koncentracije terbutilazina do 5,0 mg L<sup>-1</sup> dolazi do smanjenja konverzije odnosno iskorištenja na cijanurnoj kiselinu, što je rezultat kompetitivne adsorpcije velikog broja molekula reaktanta i međuprodukata na fotokatalitički aktivne centre.



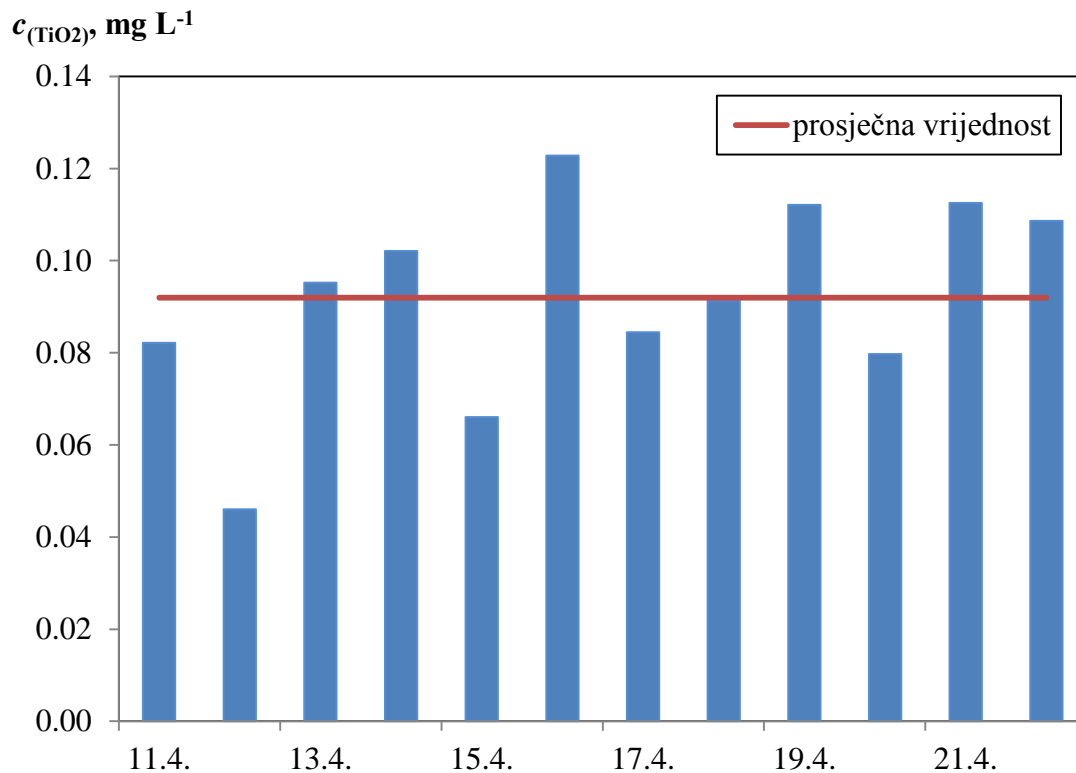
**Slika 4.79.** Utjecaj početne koncentracije terbutilazina na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_R = 200 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.51.

**Tablica 4.30.** Utjecaj početne koncentracije na konverziju terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin

$c_{TBA}, \text{mg L}^{-1}$	$X_{TBA}, \%$	$I_{CYA, TBA}, \%$
5,0	34,71	21,13
2,5	43,03	30,28
1,0	24,23	19,65
0,5	4,30	4,12

**Otpuštanje/gubitak fotokatalitički aktivne komponente ( $\text{TiO}_2$ ) sa impregniranog fotokatalitičkog sloja tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja**

Tijekom dužeg perioda primjene fotokatalizatora (tj. od 11.04. – 22.04.2014.) ispitana je stabilnost fotokatalizatora s obzirom na moguće otpuštanje fotokatalitički aktivne komponente.

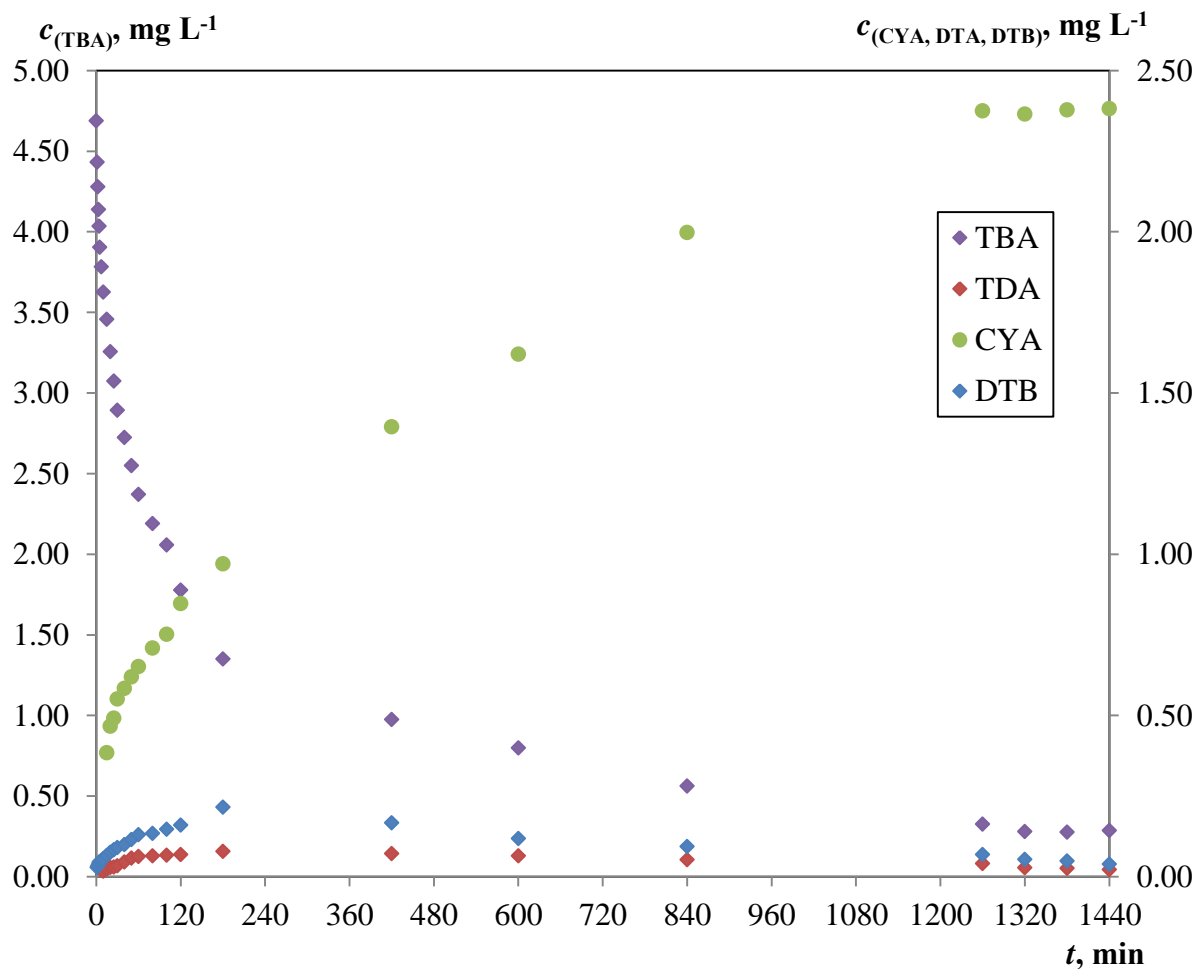


**Slika 4.80.** Izmjerene koncentracije  $\text{TiO}_2$  u reakcijskoj smjesi nakon provedenih eksperimenata UV-A fotokatalitičke razgradnje terbutilazina. Korišteni su podaci iz Tablice 7.53.

Analize su provedene spektrofotometrijski pomoću metode opisane u eksperimentalnom dijelu. Na slici 4.80. prikazane su izmjerene koncentracije  $\text{TiO}_2$  u reakcijskoj smjesi nakon provedenih fotokatalitičkih reakcija. Tijekom 11 dana eksperimentalnog istraživanja fotokatalitičke razgradnje u reakcijskoj smjesi volumena 500 mL izmjereno je u prosjeku  $0,092 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , a najveća izmjerena vrijednost iznosila je  $0,123 \text{ mg L}^{-1}$ . Može se zaključiti da je otpuštanje  $\text{TiO}_2$  u reakcijsku smjesu zanemarivo, s obzirom da je prosječan gubitak iznosio 0,03 % od ukupne mase poluvodičkog fotokatalizatora. S obzirom da su slični rezultati dobiveni i uz uporabu UV-C lampe očito je da se otpuštanje fotokatalizatora s fotokatalitičkog sloja ne može dovesti u vezu s izvorom UV zračenja.

***Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u uvjetima UV-A zračenja tijekom dugotrajne provedbe procesa***

Da bi se ispitao utjecaj dugotrajne provedbe procesa na raspodjelu koncentracije reaktanta, produkta i međuprodukata te na ukupnu učinkovitost sustava fotokatalitička razgradnja terbutilazina ispitivana je tijekom 24 sata primjenom UV-A lampe snage 15 W. U usporedbi s eksperimentima provedenim primjenom UV-C lampe, tijekom razgradnje dobivene su veće koncentracije *desetilterbutilazina* i *acetamidoterbutilazina* koje su u reakcijskoj smjesi bile prisutne tijekom čitavog perioda provedbe reakcije (24 sata), rezultati su prikazani na slici 4.81. i u tablici 4.31.



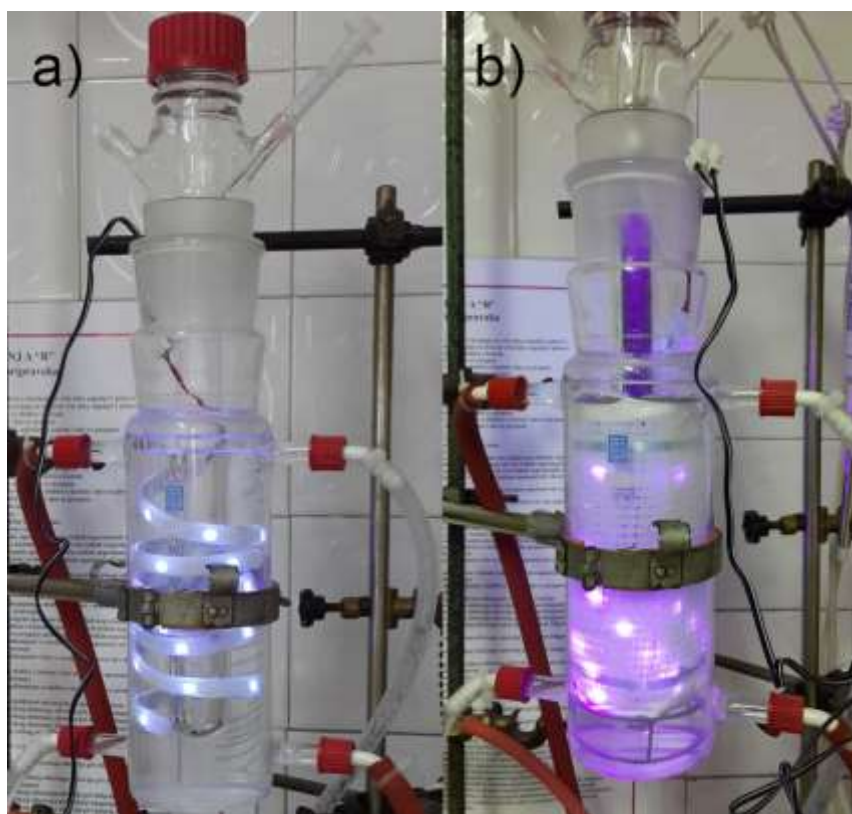
**Slika 4.81.** Promjena koncentracije terbutilazina (TBA), *desetil*terbutilazina (DTB), acetamidoterbutilazina (TDA) i cijanurne kiseline (CYA) tijekom dugotrajne provedbe procesa ( $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_{\text{A}} = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.54.

**Tablica 4.31.** Konverzija terbutilazina i iskorištenje na cijanurnoj kiselinu s obzirom na terbutilazin tijekom provedbe fotokatalitičke razgradnje u vremenu od 24 sata

t, h	$X_{\text{TBA}}$ , %	$I_{\text{CYA, TBA}}$ , %
24	94,26	84,79

**Fotokatalitička razgradnja terbutilazina primjenom modificiranih izvora UV-A zračenja**

UV LED traka u usporedbi s drugim UV-A izvorima zračenja pokazala je najmanju učinkovitost zbog najmanje energije zračenja, odnosno najveće valne duljine zračenja (395 nm). Da bi se povećao intenzitet zračenja impregnirani slojevi fotokatalizatora (4 sloja) nanoseni su izravno na UV LED traku. Isto tako, provedeni su i eksperimenti pri kojima je korištena UV LED traka bez fotokatalitičkog sloja u kombinaciji s UV-A lampom snage 8 W te uz primjenu uobičajene izvedbe fotokatalizatora impregniranog na stakleno platno (slika 4.82.).

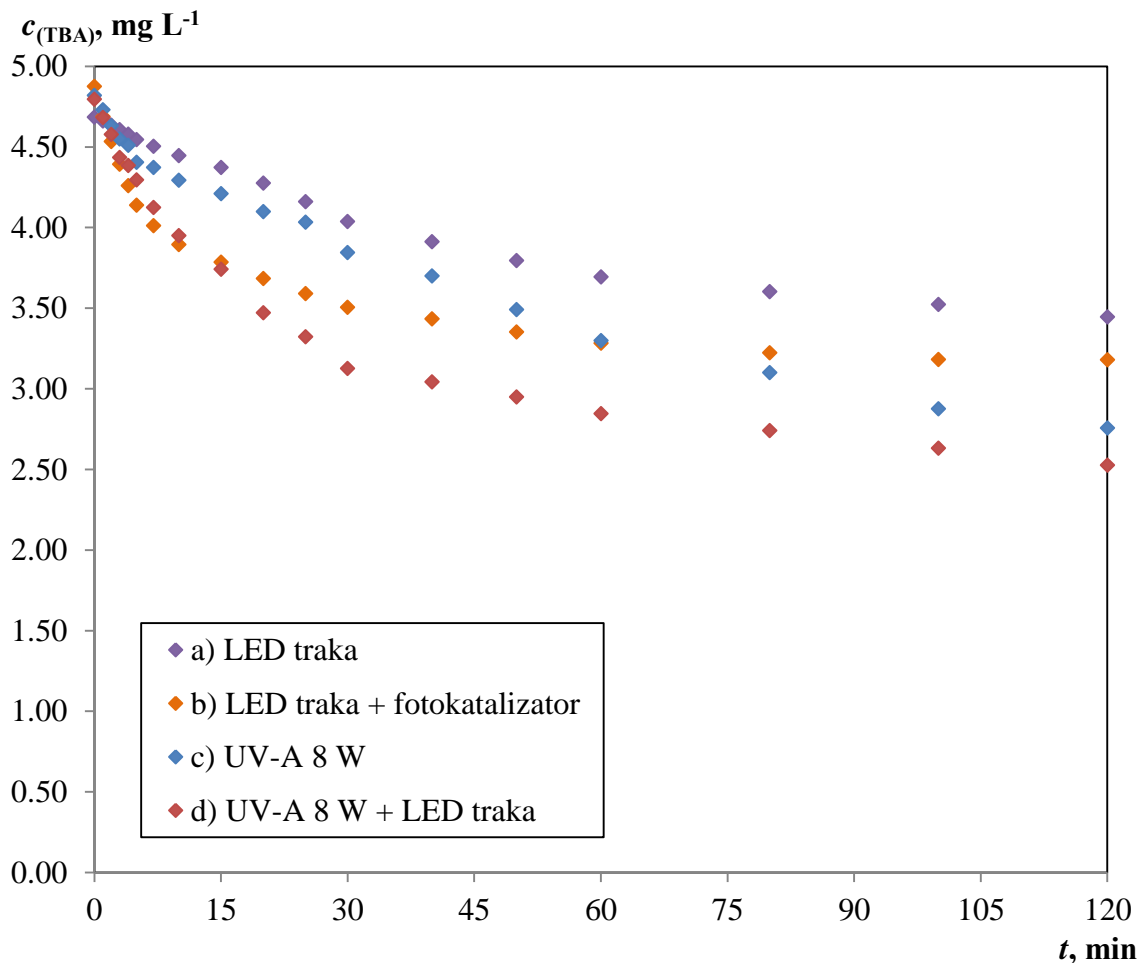


**Slika 4.82.** Fotokatalitički reaktor: a) UV LED traka s nanesenim slojem fotokatalizatora, b) kombinacija UV LED trake (bez fotokatalitičkog sloja) i UV-A lampe snage 8 W s fotokatalizatorom impregniranim na stakleno platno

Nanošenjem suspenzije fotokatalizatora izravno na LED traku dobiven je sustav u kojem je izvor zračenja ujedno bio nosač fotokatalitičkog sloja. Pri takvoj izvedbi pobuda fotokatalizatora provodi se neposredno na samom izvoru zračenja. Ukupna površina UV LED trake prekrivena fotokatalitičkim (izvedba b) na slici 4.83.) slojem iznosila je  $100 \text{ cm}^2$ , što je

3 puta manja površina od površine fotokatalizatora impregniranog na stakleno platno (320 cm<sup>2</sup>).

U drugoj izvedbi, UV LED traka na koju nije nanijet fotokatalitički sloj smještena je neposredno uz fotokatalizator impregniran na stakleno platno (izvedba a) na slici 4.83.). Usprkos većoj ukupnoj površini fotokatalizatora, ova se izvedba pokazala manje učinkovitom. Početna brzina razgradnje veća je nego u slučaju UV-A lampe (izvedba c) na slici 4.83.) s fotokatalizatorom impregniranim na stakleno platno, međutim s napredovanjem reakcije brzina se usporava i konačna konverzija je nešto manja.



**Slika 4.83.** Vremenska promjena koncentracije terbutilazina postignuta primjenom različitih izvora pobude a) UV LED trakom neposredno uz fotokatalitički sloj, b) s katalizatorom nanjetim na UV LED traku, c) UV-A lampom snage 8 W d) kombinacijom UV LED trake i UV-A lampe snage 8 W ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.55.

Bitno je napomenuti da je prilikom primjene UV LED trake kao jedinog izvora zračenja u reakcijskoj smjesi nastaju zanemarive koncentracije cijanurne kiseline. Prilikom kombinacije UV-A lampe i UV LED trake (izvedba d) na slici 4.83.), postignuta je veća inicijalna brzina razgradnje terbutilazina međutim ukupna konverzija vrlo je slična sustavu u kojem je korištena samo UV-A lampa (tablica 4.32.).

**Tablica 4.32.** Konverzija terbutilazina nakon fotokatalitičke razgradnje primjenom različitih izvora UV-A zračenja

sustav	X <sub>TBA</sub> , %
a) 395 nm 7,2 W	31,07
b) 395 nm 7,2 W TiO <sub>2</sub> /kitozan	36,40
c) 365 nm 8 W	44,86
c) 365 nm 8 W + 395 nm 7,2 W	49,46

Rezultati istraživanja utjecaja radnih uvjeta na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina prikazani u ovom radu usporedivi su s rezultatima objavljenim u literaturi<sup>[190-191, 319-322]</sup>, iako treba napomenuti da su u literaturi uglavnom dostupni rezultati istraživanja provedenih uz primjenu suspendiranog oblika TiO<sub>2</sub> i drugih poluvodičkih fotokatalizatora te je zbog toga otežana usporedba i nije moguć kritički osvrt s obzirom na rezultate drugih istraživača. Također treba naglasiti da su dobiveni rezultati sukladni s rezultatima fotokatalitičke razgradnje drugih s-triazinskih herbicida kao modelnih komponenata, npr. atrazina<sup>[15, 179, 323-331]</sup>. Atrazin je najčešće istraživani s-triazinski herbicid i zbog toga su saznanja vezana uz njegovu razgradnju najzastupljenija u literaturi. To se može objasniti njegovom jako intenzivnom primjenom prije donošenja odluke o zabrani uporabe u zemljama EU. Kako je topljivost atrazina znatno veća od topljivosti terbutilazina, fotokatalitička razgradnja atrazina često se istražuje pri znatno većim početnim koncentracijama (cca. 20 mg L<sup>-1</sup>). Međutim, utjecaj početne koncentracije reaktanta, pH i aeracije podudaran je kao i u sustavu koji uključuje terbutilazin, što je potvrđeno u okviru ovog rada. Prilikom fotokatalitičke razgradnje atrazina i sličnih s-triazinskih herbicida također nastaje cijanurna kiselina kao konačni produkt razgradnje, a sama razgradnja provodi se prema sličnim ukupnim mehanizmima fotokatalitičke i fotokatalitičke razgradnje lanaca na triazinskom prstenu, bez obzira na modelnu komponentu koja predstavlja skupinu s-triazinskih herbicida.<sup>[182, 190, 324-325]</sup>

### 4.6.3. Fotokatalitička razgradnja acetoklora i dikambe

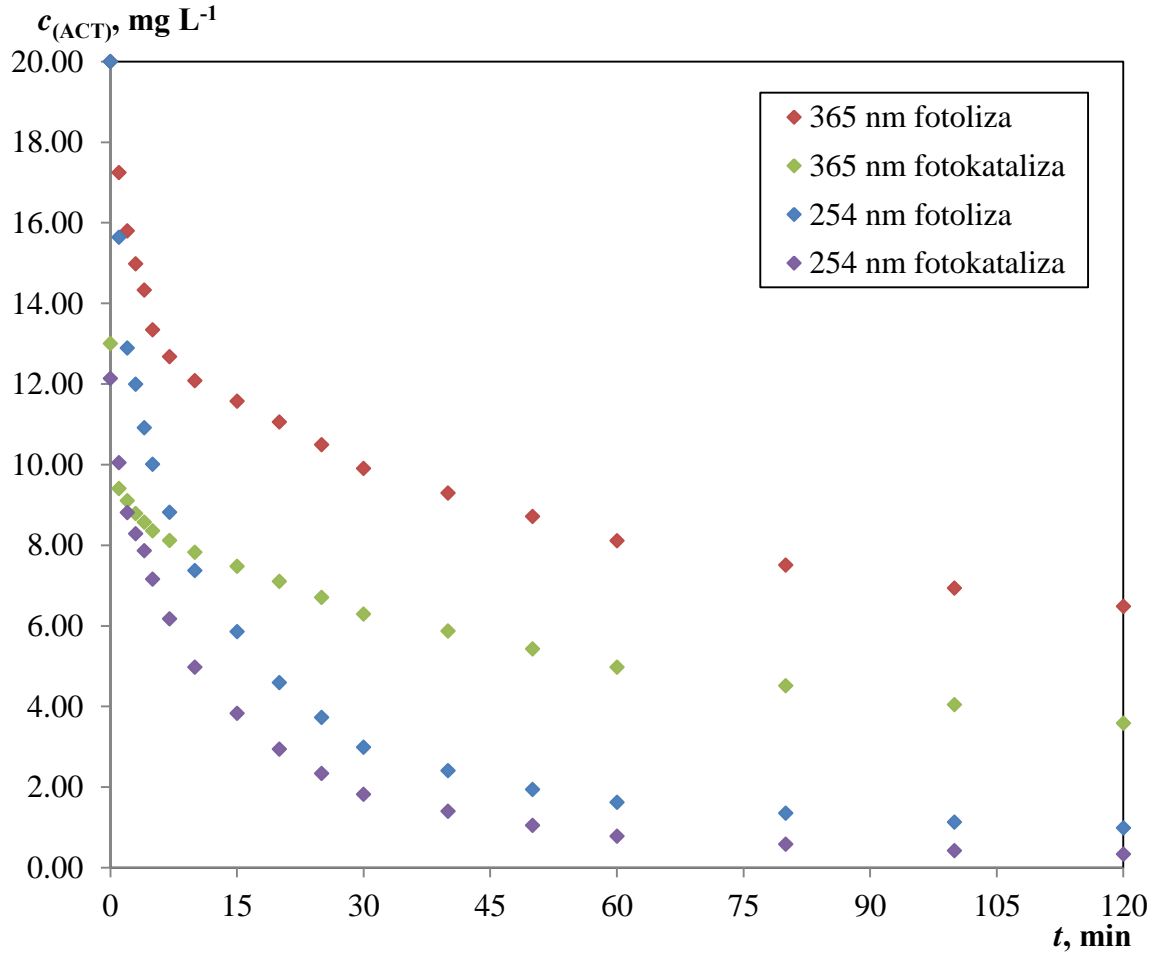
Fotokatalitička razgradnja acetoklora i dikambe provedena je u istom eksperimentalnom sustavu kao i razgradnja terbutilazina. Ispitan je utjecaj karakterističnih radnih uvjeta na brzinu njihove razgradnje da bi se utvrdilo postoje li razlike u mehanizmu i ukupnoj brzini fotokatalitičke razgradnje karakterističnih skupina herbicida. S obzirom da se u praksi često koriste kombinacije različitih herbicidnih pripravaka bilo je potrebno istražiti da li je eksperimentalni sustav korišten za fotokatalitičku razgradnju terbutilazina primjenjiv za razgradnju ostalih karakterističnih skupina herbicida.

S obzirom da je uz primjenu terbutilazina kao modelne komponente dobiven detaljan uvid u ponašanje fotokatalitičkog sustava provedena su manje opsežna istraživanja nego u slučaju terbutilazina. S obzirom da nije bilo moguće pratiti stupanj napredovanja reakcije mjerenjem ukupnog organskog ugljika, prilikom eksperimentalnog istraživanja fotokatalitičke razgradnje acetoklora i dikambe reakcija je praćena mjerenjem koncentracije klorida u reakcijskoj smjesi. Uklanjanjem klora kao supstituenta iz organskih spojeva bitno se smanjuje toksičnost odgovarajućih otopina. Iskorištenje na kloridima s obzirom na polazne herbicide određeno je na sličan način kao i iskorištenje na cijanurnoj kiselini:

$$I_{Cl, X} = \frac{M_{(X)}}{M_{(Cl)}} \cdot \frac{c_{(Cl),120}}{c_{(X),0}} \cdot 100\% \quad (4.10)$$

gdje je  $I_{Cl, X}$  - iskorištenje na kloru s obzirom na acetoklor odnosno dikambu,  $M_{(X)}$  - molarna masa acetoklora odnosno dikambe,  $M_{(Cl)}$  - molarna masa klora,  $c_{(Cl),120}$  - koncentracija klorida nakon provedene fotokatalitičke razgradnje, a  $c_{(X),0}$  - početna koncentracija acetoklora odnosno dikambe. Kao i kod terbutilazina istražen je utjecaj fotolitičke razgradnje acetoklora odnosno dikambe primjenom konvencionalnih izvora UV zračenja. Na slici 4.84. i u tablici 4.33. prikazana je usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje acetoklora primjenom sloja fotokatalizatora impregniranog na stakleno platno te UV-A i UV-C izvora zračenja.





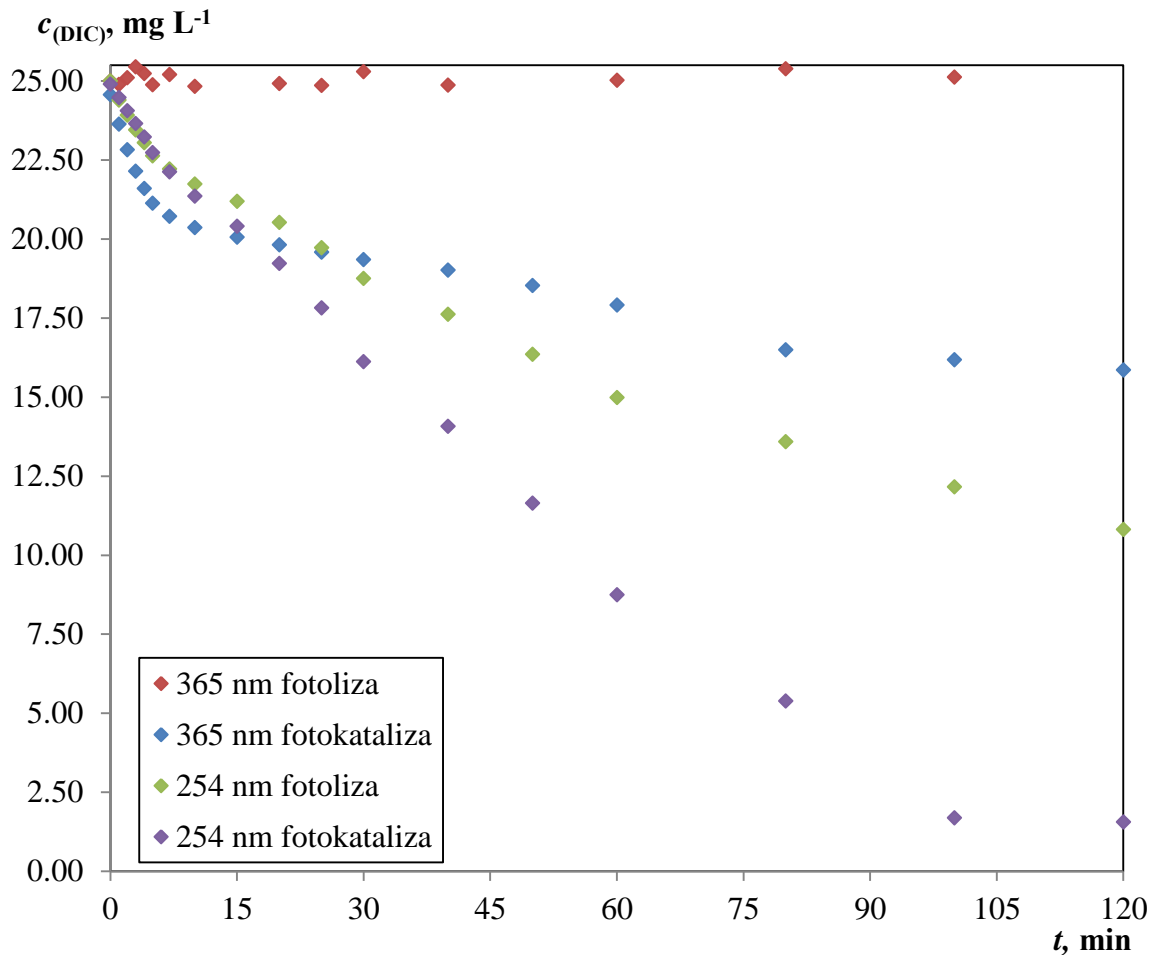
**Slika 4.84.** Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje acetoklora s primjenom UV-C i UV-A lampi snage 8 W ( $c_{(\text{ACT}),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.56.

**Tablica 4.33.** Konverzija acetoklora, koncentracija klorida i iskorištenje na kloru s obzirom na acetoklor nakon provedene fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje primjenom UV-A i UV-C izvora zračenja

	$X_{\text{ACT}}, \%$	$c(\text{Cl}), \text{mg L}^{-1}$	$I_{\text{Cl,ACT}}, \%$
365 nm fotoliza	67,59	0,1214	4,62
365 nm fotokataliza	82,05	2,1371	81,32
254 nm fotoliza	95,05	2,2341	85,01
254 nm fotokataliza	98,32	2,4234	92,21

Za razliku od terbutilazina, acetoklor značajno apsorbira zračenje dužih valnih duljina UV zračenja, pa dolazi do njegove fotolitičke razgradnje i primjenom UV-A lampe (uz

konverziju od 67,59 % te uz iskorištenje na kloridima od samo 4,62 %). Razgradnja je znatno učinkovitija uz primjenu fotokatalizatora, jer je postignuta konverzija od 82,05 % uz 81,32 % iskorištenja na kloridima, kao što je prikazano u tablici 4.32, što upućuje na učinkovitiju razgradnju nastalih međuprodukata. Isto tako, na slici 4.84. uočene su značajne razlike u intenzitetu razgradnje pri 254 nm, bez obzira na prisutnost ili odsutnost fotokatalizatora (konverzija od 95,05 % bez prisutnosti katalizatora i gotovo potpuna razgradnja vs. konverzija od 98,32 % uz prisutnost katalizatorom). Iako su relativno velike konverzije acetoklora postignute tijekom fotolitičke razgradnje, fotokatalitička razgradnja acetoklora i međuprodukata znatno je uspješnija, što se može uočiti na temelju rezultata prikazanih u tablici 4.32.



**Slika 4.85.** Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje dikambe primjenom UV-C i UV-A lampi snage 8 W ( $c_{(\text{ACT}),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.57.

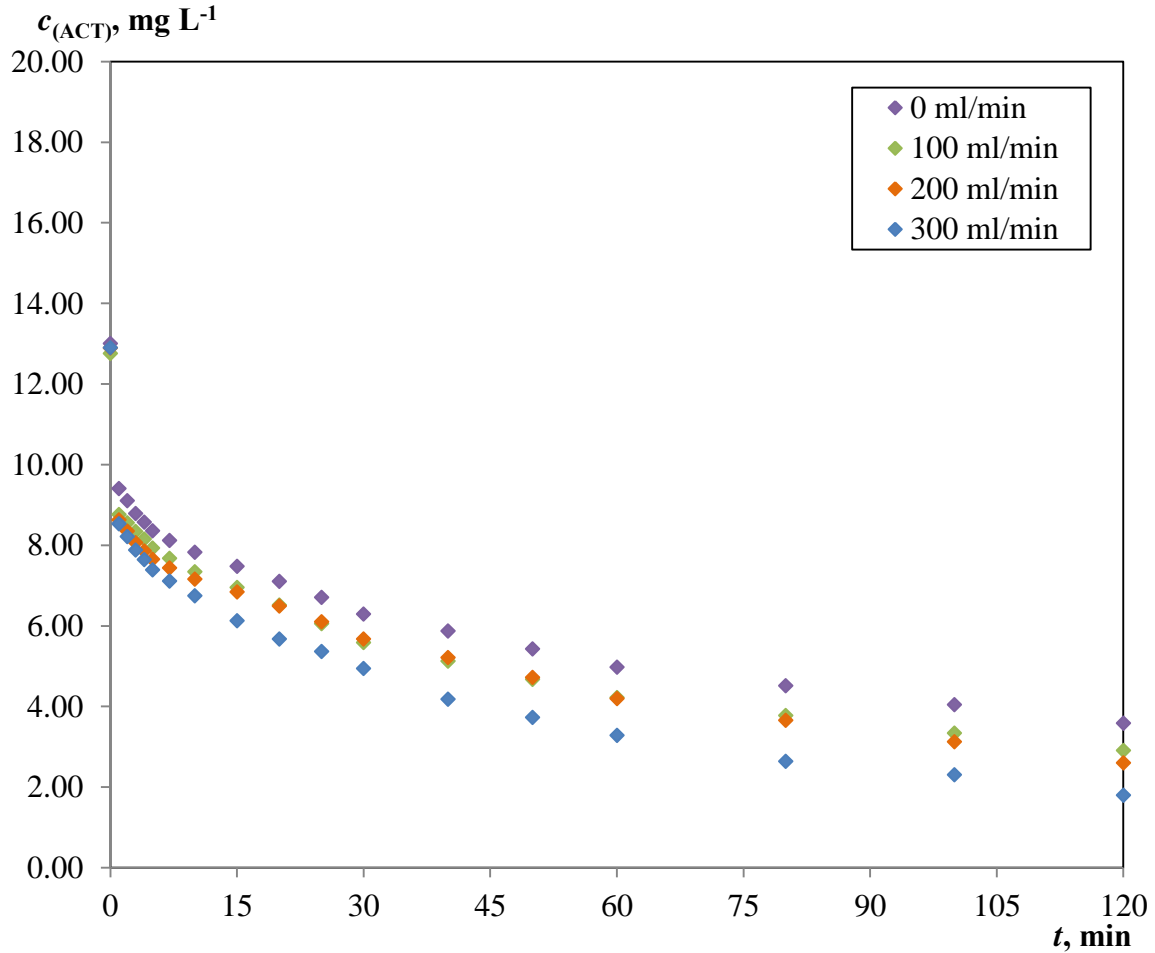
Na slici 4.85. prikazani su rezultati fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje dikambe dobiveni primjenom UV-A i UV-C lampi snage 8 W. Za razliku od acetoklora, primjenom UV-A zračenja ne dolazi do fotolitičke razgradnje dikambe (slika 4.85., 365 nm fotoliza). Uz primjenu UV-C lampe dolazi do fotolitičke razgradnje, međutim primjenom fotokatalizatora postiže se gotovo dvostruka veća konverzija dikambe, kao i iskorištenje na kloridima, što ujedno ukazuje na učinkovitost razgradnje nastalih međuprodukata (tablica 4.33).

Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.85. i u tablici 4.34. može se zaključiti da je uz primjenu oba izvora zračenja učinkovitija fotokatalitička razgradnja u odnosu na fotolitičku, što je bilo u skladu s očekivanjima. Treba napomenuti da je tijekom određivanja vremena potrebnog za postizanje ravnotežne adsorpcije dikambe na površinu fotokatalitičkog sloja uočeno tek neznatno smanjenje koncentracije u odnosu na početnu koncentraciju (smanjenje koncentracije dikambe od najviše  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  tijekom 30 minuta).

Na slici 4.86. i u tablici 4.35. prikazan je utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na promjenu koncentracije acetoklora u uvjetima UV-A zračenja (lampa snage 8 W). Eksperimenti su provedeni pri istim protocima zraka kao i u sustavu s terbutilazinom ( $0 - 300 \text{ mL min}^{-1}$ ).

**Tablica 4.34.** Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje dikambe na temelju konverzije dikambe, koncentracije klorida i iskorištenja na kloru s obzirom na dikambu u uvjetima UV-A i UV-C zračenja

sustav	$X_{\text{DIC}}, \%$	$c(\text{Cl}), \text{mg L}^{-1}$	$I_{\text{Cl, DIC}}, \%$
365 nm fotoliza	0,36	0,0024	0,06
365 nm fotokataliza	36,57	0,9924	24,75
254 nm fotoliza	56,77	2,1853	54,50
254 nm fotokataliza	93,76	3,6814	91,82



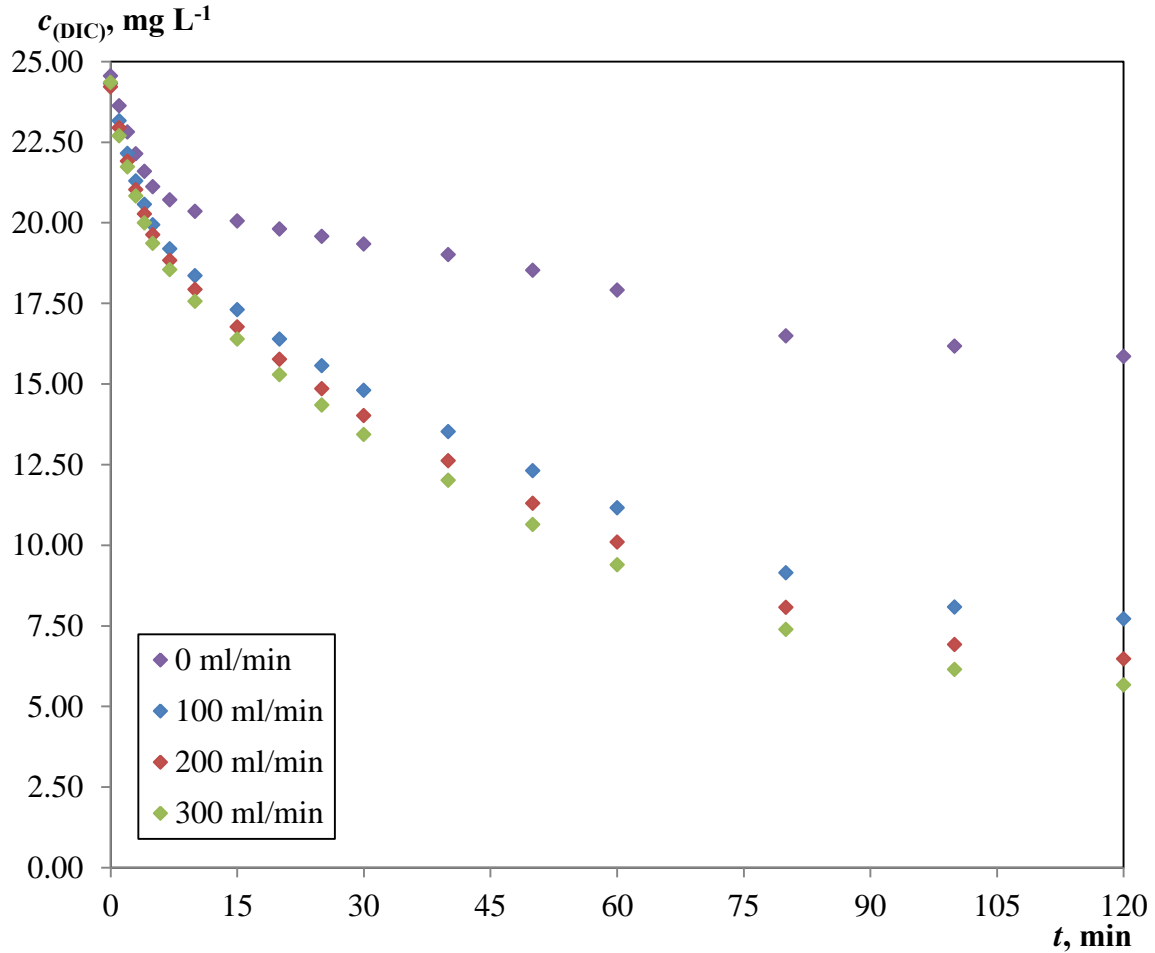
**Slika 4.86.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na promjenu koncentracije acetoklora ( $c_{(\text{ACT}),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.58.

Nađeno je da povećanje protoka zraka prilikom aeracije dovodi do neznatnog povećanja učinkovitost fotokatalitičke razgradnje acetoklora. U tablici 4.35 vidljivo je da se konverzija acetoklora povećava od 82,05 do 90,99 % s povećanjem protoka zraka od 0 do 300  $\text{mL min}^{-1}$ , dok se iskorištenje na kloridima povećava od 81,32 do 87,83 %. Slično kao i u sustavu s terbutilazinom primjenom UV-C lampe, teško je razdvojiti utjecaj fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje na promjenu koncentracije reaktanta (u ovom slučaju acetoklora), pa se doprinos fotokatalitičke razgradnje najbolje može procijeniti iz podataka o iskorištenju na kloridima.

**Tablica 4.35.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na konverziju acetoklora, koncentracija klorida i iskorištenje na kloru s obzirom na acetoklor u uvjetima UV-A zračenja

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{ACT}}, \%$	$c(\text{Cl}), \text{ mg L}^{-1}$	$I_{\text{Cl, ACT}}, \%$
0	82,05	2,1371	81,32
100	85,44	2,2121	84,17
200	86,98	2,2302	84,86
300	90,99	2,3084	87,83

Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.87., vidljivo je da inicijalno uvođenje zraka u značajno povećava učinkovitost fotokatalitičke razgradnje. U tablici 4.35 dani su rezultati koji ukazuju da je konverzija dikambe porasla od 36,57 na 69,11 % s uvođenjem zraka u reakcijsku smjesu pri protoku od 100 mL min<sup>-1</sup>. S daljnjim povećanjem protoka zraka do 300 mL min<sup>-1</sup> konverzija dikambe raste samo do 77,32 %. Iskorištenje na kloridima, prikazano u tablici 4.36, pokazuje da se uvođenjem zraka povećala i razgradnja kloriranih spojeva. Međutim, najveće iskorištenje koje je iznosilo 46,98 % relativno je malo u usporedbi s rezultatima dobivenim uz primjenu acetoklora pri identičnim uvjetima (tablica 4.34). I acetoklor i dikamba mogu se u potpunosti fotokatalitički razgraditi (tj. moguća je mineralizacija), iako je uklanjanje kloriranih supstituenata ključno za smanjenje toksičnog učinka odabranih herbicida.



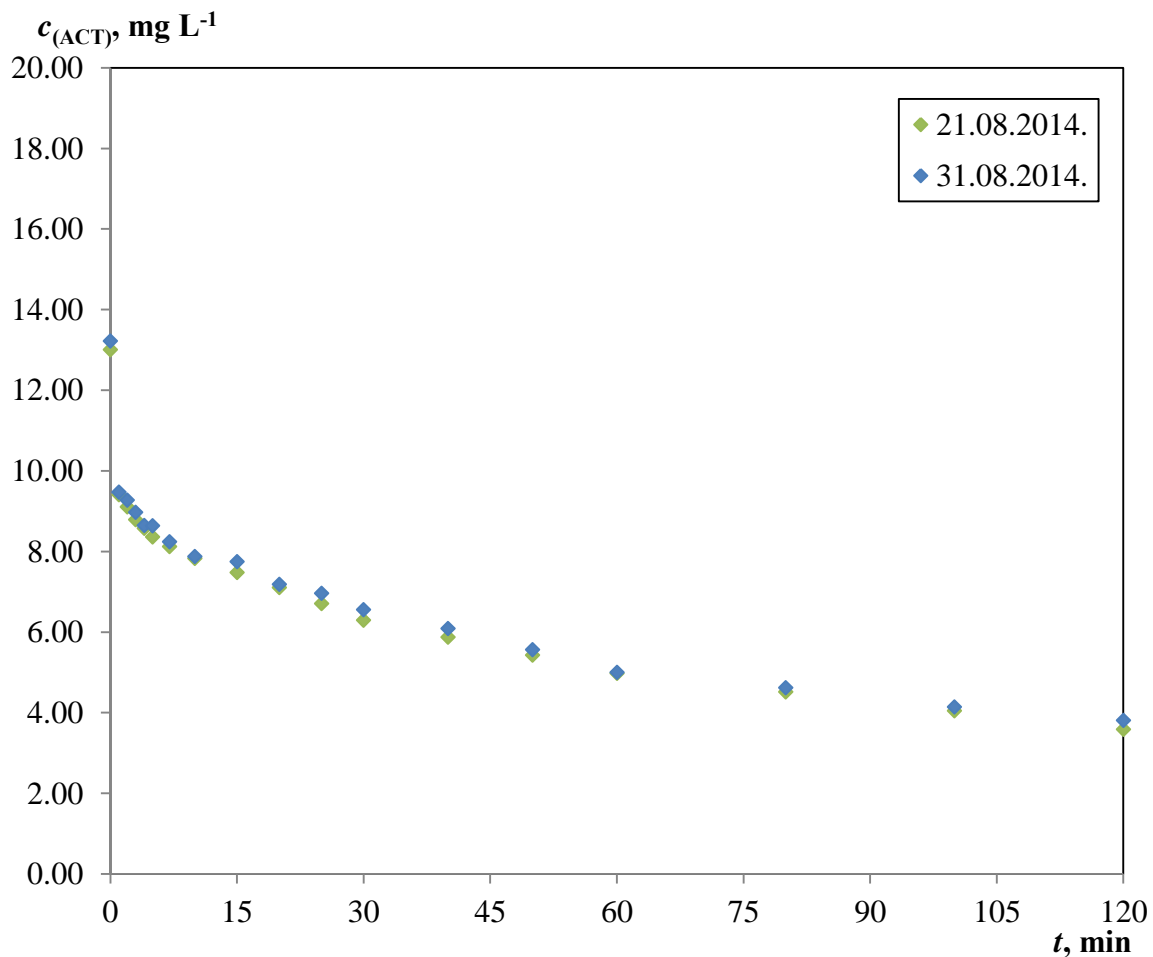
**Slika 4.87.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na promjenu koncentracije dikambe ( $c_{(\text{ACT}),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.59.

**Tablica 4.36.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji reakcijske smjese na konverziju dikambe, koncentracije klorida i iskorištenje na kloru s obzirom na dikambu u uvjetima UV-A zračenja

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{DIC}}, \%$	$c(\text{Cl}), \text{ mg L}^{-1}$	$I_{\text{Cl, DIC}}, \%$
0	36,57	0,9924	24,75
100	69,11	1,7532	43,73
200	74,10	1,8125	45,21
300	77,32	1,8836	46,98

**Provjera stabilnosti fotokatalizatora nakon dugotrajne primjene u reakciji razgradnje acetoklora i dikambe**

Na slici 4.88. i tablici 4.37. prikazani su rezultati ponovljenih eksperimenata fotokatalitičke razgradnje acetoklora provedenih pri identičnim radnim uvjetima. Eksperiment je ponovljen nakon 10 radnih dana, odnosno nakon 14 uzastopno provedenih reakcija u trajanju od 120 minuta. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je u navedenim radnim uvjetima fotokatalizator pokazivao prihvatljivu stabilnost, slično kao i uz uporabu terbutilazina kao modelne komponente.



**Slika 4.88.** Promjena koncentracije acetoklora pri ponovljenim mjerenjima u identičnim radnim uvjetima ( $c_{(ACT),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.60.

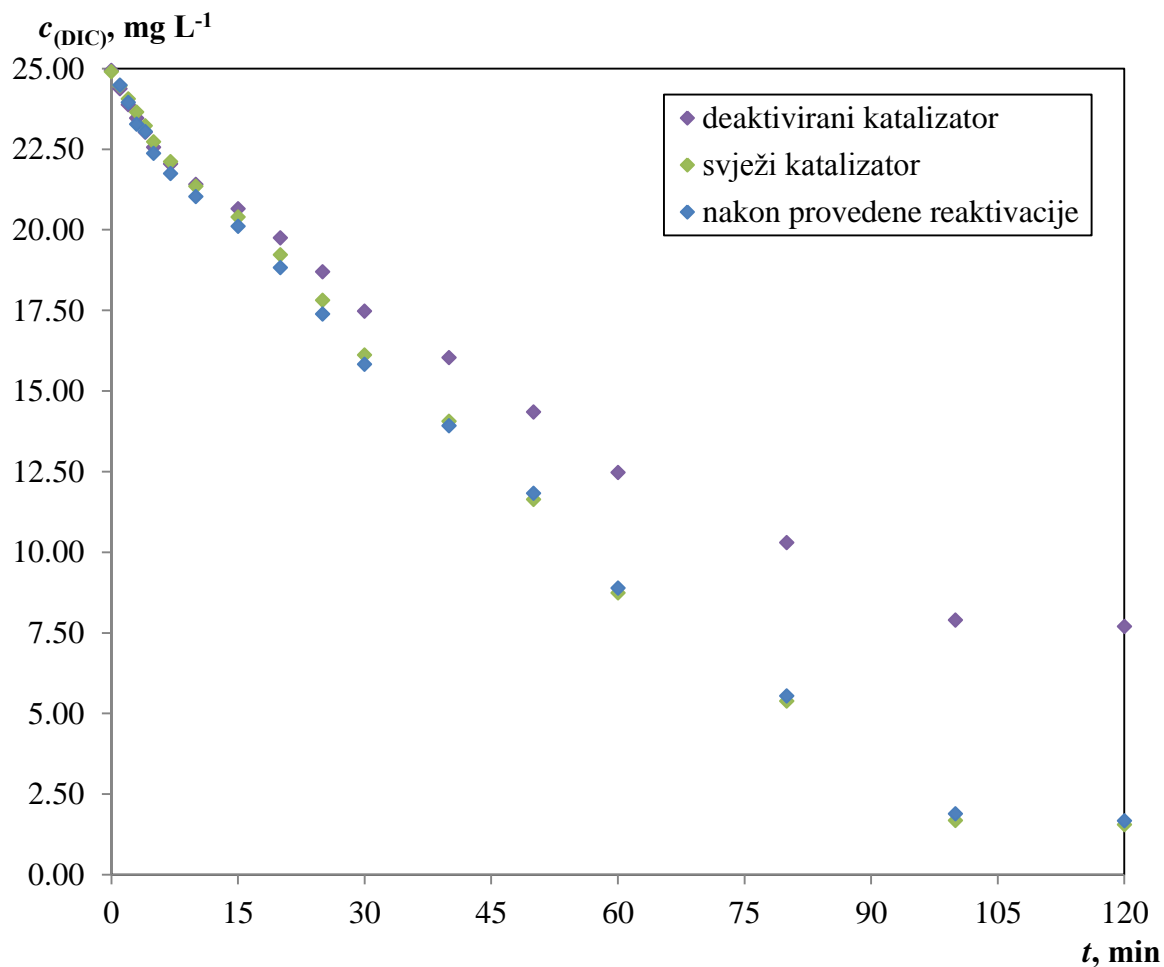
Međutim, u sustavu u kojem je kao modelna komponenta korištena dikamba primijećen je pad aktivnosti (deaktivacija) fotokatalizatora već nakon nekoliko provedenih eksperimenata. Osim razlika u dobivenim rezultatima razgradnje (slika 4.89. i tablica 4.38.), primijećena je i promjena boje fotokatalitičkog sloja.

**Tablica 4.37.** Konverzija acetoklora, koncentracija klorida i iskorištenje na kloru s obzirom na acetoklor pri ponovljenim mjerenjima u identičnim radnim uvjetima

datum	X <sub>ACT</sub> , %	c(Cl), mg L <sup>-1</sup>	I <sub>Cl, ACT</sub> , %
21.08.2014.	82,05	2,1371	81,32
31.08.2014.	80,95	2,0921	79,60

Promjena boje fotokatalitičkog sloja vezana uz pojavu deaktivacije fotokatalizatora često je prisutna u sustavima koji se odnose na fotokatalitičku razgradnju modelnih VOC spojeva u plinskoj fazi, a uglavnom se dovodi u vezu s nastajanjem reakcijskih međuprodukata koji se adsorbiraju na površinu fotokatalizatora.<sup>[332]</sup> Moguće objašnjenje za smanjenje aktivnosti fotokatalizatora tijekom fotokatalitičke razgradnje dikambe je nastajanje reakcijskih međuprodukata koji se čvrsto vežu za površinu fotokatalizatora i na taj način ju čine nedostupnom molekulama reaktanta. Zbog toga su razmotrene mogućnosti reaktivacije fotokatalizatora. Reaktivacija je provedena *in situ* u reaktoru u uvjetima bez recirkulacije reakcijske smjese. Za tu svrhu u reaktor s deaktiviranim fotokatalizatorom dodano je 500 mL destilirane vode, a reaktivacija je provedena primjenom UV-C lampe (254 nm) snage 8 W s namjerom da se međuprodukti vezani na površini fotokatalizatora oksidiraju ili da se olakša njihova desorpcija odnosno uvođenje u reakcijsku smjesu. Postupak reaktivacije proveden je izlaganjem fotokatalitičkog sloja djelovanju UV-lampe u vremenu od 4 sata. Postupak reaktivacije periodički je ponavljan nakon nekoliko uzastopno provedenih reakcija fotokatalitičke razgradnje dikambe neovisno o primijenjenom izvoru zračenja. Na temelju vrijednosti iskorištenja na kloru s obzirom na dikambu prikazanim u tablici 4.39. može se zaključiti da se relativno jednostavan postupak reaktivacije primijenjen u ovom radu pokazao jako uspješnim.





**Slika 4.89.** Promjena koncentracije dikambe pri ponovljenim mjerenjima u identičnim radnim uvjetima ( $c_{(\text{DIC}),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.61.

**Tablica 4.38.** Konverzije dikambe, koncentracije klorida i iskorištenje na kloru s obzirom na dikambu prije i nakon provedene reaktivacije fotokatalizatora

fotokatalizator	$X_{\text{DIC}}$ , %	$c(\text{Cl})$ , $\text{mg L}^{-1}$	$I_{\text{Cl, DIC}}$ , %
svježi katalizator	93,76	3,6814	91,82
deaktivirani katalizator	69,21	2,4052	59,99
fotokatalizator nakon provedene reaktivacije	93,31	3,6045	89,90

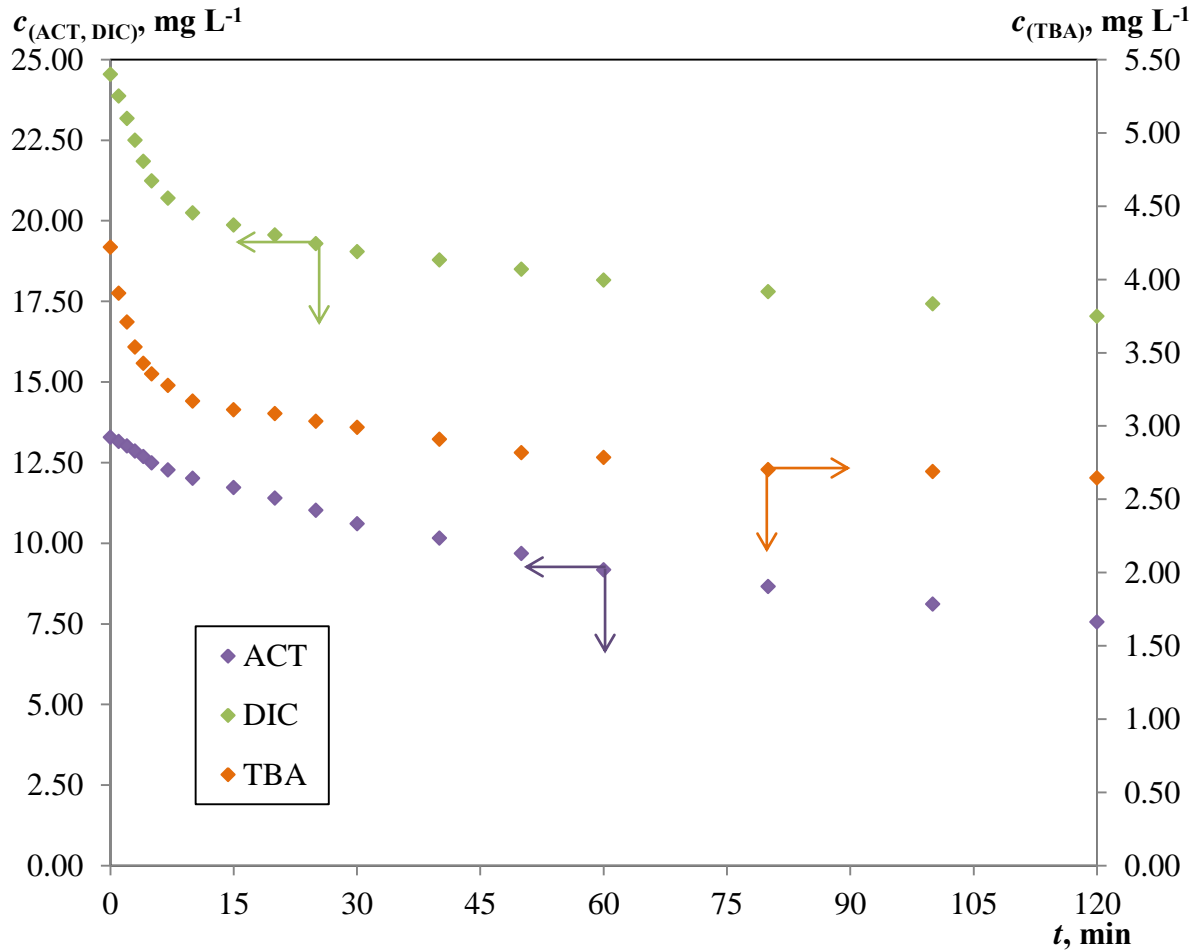
U literaturi je dostupan relativno mali broj radova koji se odnose na fotolitičku ili fotokatalitičku razgradnju acetoklora i dikambe. Kloracetanilidni herbicidi često se istražuju u obliku smjesa najvažnijih predstavnika, u okviru kojih se pojavljuje i acetoklor<sup>[181, 198, 333-334]</sup>

ili se kao karakteristični predstavnici te grupe herbicida istražuju alaklor i metaloklor<sup>[335-341]</sup>. S obzirom na primjenu različitih početnih koncentracija modelnih komponenata, ovisno o njihovoj topljivosti rezultati istraživanja ne mogu se usporediti. Međutim, moguća je usporedba mehanizma fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje acetoklora koji su podudarni s rezultatima objavljenim u literaturi. Fotokatalitička razgradnja dikambe također se rijetko opisuje u literaturi, s obzirom da se istraživanja uglavnom odnose na druge mehanizme razgradnje, uključujući mikrobiološku razgradnju<sup>[199-200]</sup>, anodnu oksidaciju i Fentonovu reakciju<sup>[342]</sup>. U literaturi se uglavnom spominje fotokatalitička razgradnja u suspenziji TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora<sup>[202, 343-344]</sup>. Aguer i sur.<sup>[201]</sup> istraživali su fotolitičku razgradnju dikambe u vodenoj otopini te dikambu adsorbiranu na sintetičkoj glini radi utvrđivanja mehanizma razgradnje. U spomenutom radu za pobudu je korišten izvor svjetlosti valne duljine 310 nm čime je ostvarena vrlo mala konverzija (najviše 30%) u odnosu na konverziju od 54,50% koja je tijekom ovog istraživanja postignuta primjenom UV-C lampe (tablica 4.33).

#### **4.6.4. Fotokatalitička razgradnja smjese modelnih komponenti herbicida**

##### *Anularni fotoreaktor u nestacionarnom radu*

S obzirom da komercijalni herbicidni pripravci često sadrže smjese različitih herbicidnih sastojaka u ovom dijelu istraživanja ispitana je mogućnost istovremene fotokatalitičke razgradnje smjese herbicidnih komponenti. Prva serija mjerenja odnosila se na diskontinuirani proces koji je uključivao recirkulaciju reakcijske smjese. Na slici 4.90. prikazani su rezultati dobiveni primjenom UV-A lampe kao izvora zračenja. U tablici 4.39. navedene su konverzije nastale razgradnjom smjese herbicida u usporedbi s konverzijama dobivenim pri fotokatalitičkoj razgradnji pojedinačnih herbicida pri istim radnim uvjetima. S obzirom da je korišten isti katalizator kao i kod razgradnje pojedinih herbicida, bez povećanja mase fotokatalizatora nije bilo moguće izravno usporediti fotokatalitičku razgradnju smjese s razgradnjom pojedinih herbicida. U tablici 4.38 vidljivo je da su postignute konverzije pri razgradnji smjese herbicida približno jednake konverzijama postignutim razgradnjom pojedinih herbicida. To potvrđuje da je katalizator neselektivan na herbicide prisutne u smjesi te da učinkovitost fotokatalitičke razgradnje ne zavisi o eventualnim interakcijama između prisutnih herbicida.



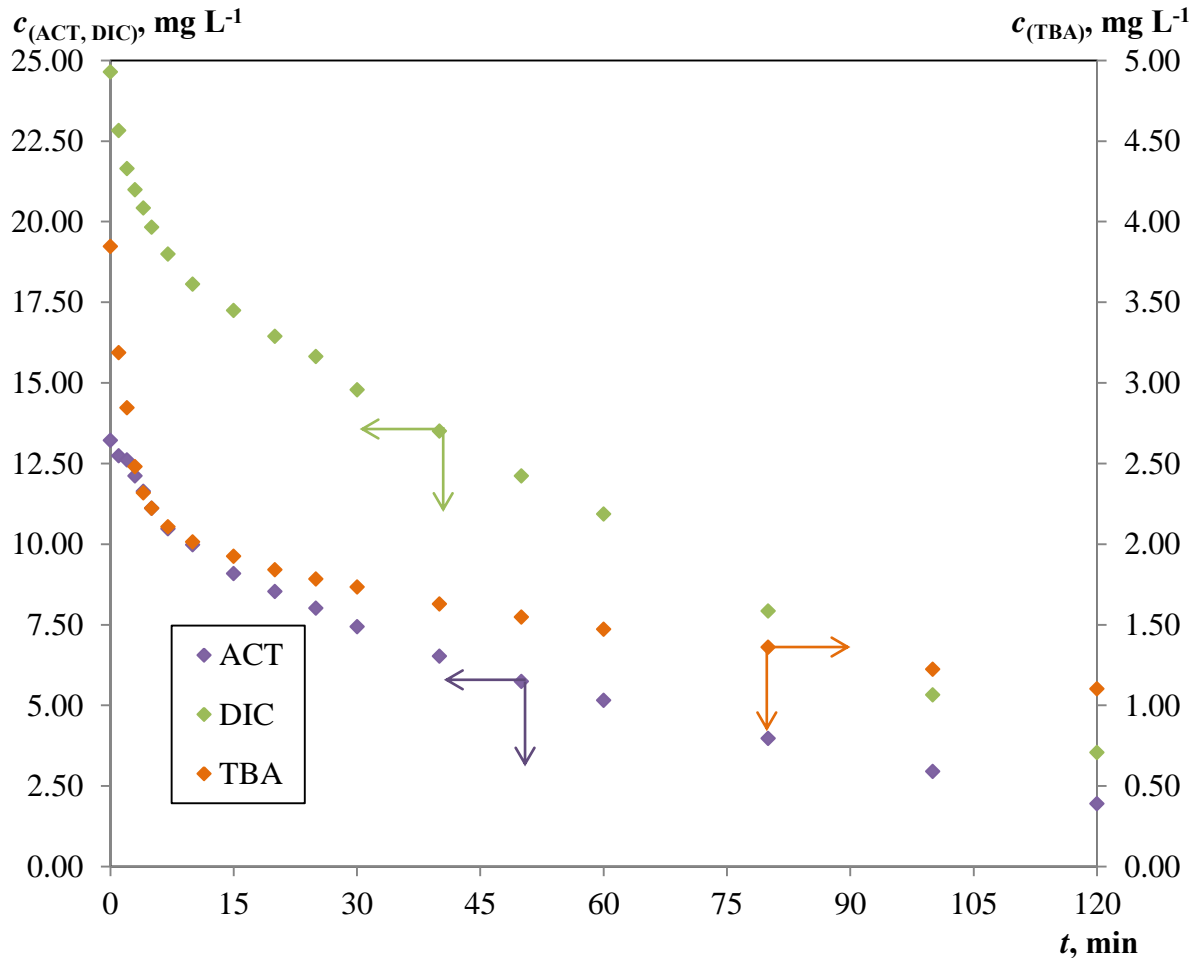
**Slika 4.90.** Promjena koncentracije acetoklora, dikambe i terbutilazina prilikom fotokatalitičke razgradnje njihove smjese ( $c_{(\text{ACT}),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{DIC}),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2). Korišteni su podaci iz Tablice 7.62.

**Tablica 4.39.** Usporedba konverzija acetoklora, dikambe i terbutilazina dobivenih fotokatalitičkom razgradnjom smjese odnosno razgradnjom pojedinačnih herbicida (u uvjetima UV-A zračenja)

herbicid	$X_{\text{smjesa}}, \%$	$X_{\text{pojedinačno}}, \%$
acetoklor	62,17	82,05
dikamba	31,84	36,57
terbutilazin	47,06	44,86

Na slici 4.91. prikazani su rezultati fotokatalitičke razgradnje smjese herbicida (acetoklora, dikambe i terbutilazina) u istoj izvedbi reaktora te uz primjenu UV-C lampe kao

izvora zračenja, a u tablici 4.40. dana je usporedba dobivenih konverzija. Veće konverzije navedene u tablici 4.40. rezultat su fotolitičkog doprinosa te različitih koeficijenata apsorpcije UV-C zračenja. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da acetoklor i dikamba bolje apsorbiraju UV-C zračenje od terbutilazina.



**Slika 4.91.** Promjena koncentracije acetoklora, dikambe i terbutilazina prilikom fotokatalitičke razgradnje njihove smjese ( $c_{(\text{ACT}),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{DIC}),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.63.

**Tablica 4.40.** Usporedba konverzija acetoklora, dikambe i terbutilazina dobivenih fotokatalitičkom razgradnjom smjese odnosno razgradnjom pojedinačnih herbicida (u uvjetima UV-C zračenja)

herbicid	$X_{\text{smjesa}}, \%$	$X_{\text{pojedinačno}}, \%$
acetoklor	90,25	92,21
dikamba	85,84	93,76
terbutilazin	77,93	97,46

**Određivanje KPK kao mjere napredovanja fotokatalitičke razgradnje smjese herbicida**

Fotokatalitička razgradnja smjese herbicida praćena je i određivanjem kemijske potrošnje kisika (KPK). Određivanje KPK je prikladna metoda analize, jer izravno govori o stupnju oksidacije organskih spojeva prisutnih u smjesi. U tablici 4.41. navedene su vrijednosti KPK prije i nakon provedene fotokatalitičke razgradnje smjese herbicida u ranije navedenoj izvedbi reaktora te je dana usporedba rezultata dobivenih primjenom različitih izvora zračenja (UV-A i UV-C). Na temelju dobivenih rezultata ustanovljeno je da fotokatalitičkom razgradnjom u uvjetima UV-A zračenja dolazi do smanjenja KPK vrijednosti od 42,1 %, što, imajući u vidu rezultate navede u tablici 4.38 podrazumijeva da su u reakcijskoj smjesi preostali i međuprodukti razgradnje. U uvjetima UV-C zračenja postignuto je smanjenje KPK od 81,2 %. Uzevši u obzir da potpuna mineralizacija terbutilazina nije moguća kao i vrlo visoke konverzije herbicida navedene u tablici 4.39, moguće je zaključiti da je u reakcijskoj smjesi ostalo vrlo malo međuprodukata odnosno da dobivena KPK vrijednost odgovara neizreagiranim reaktantima i nerazgradivom produktu razgradnje (cijanurnoj kiselini).

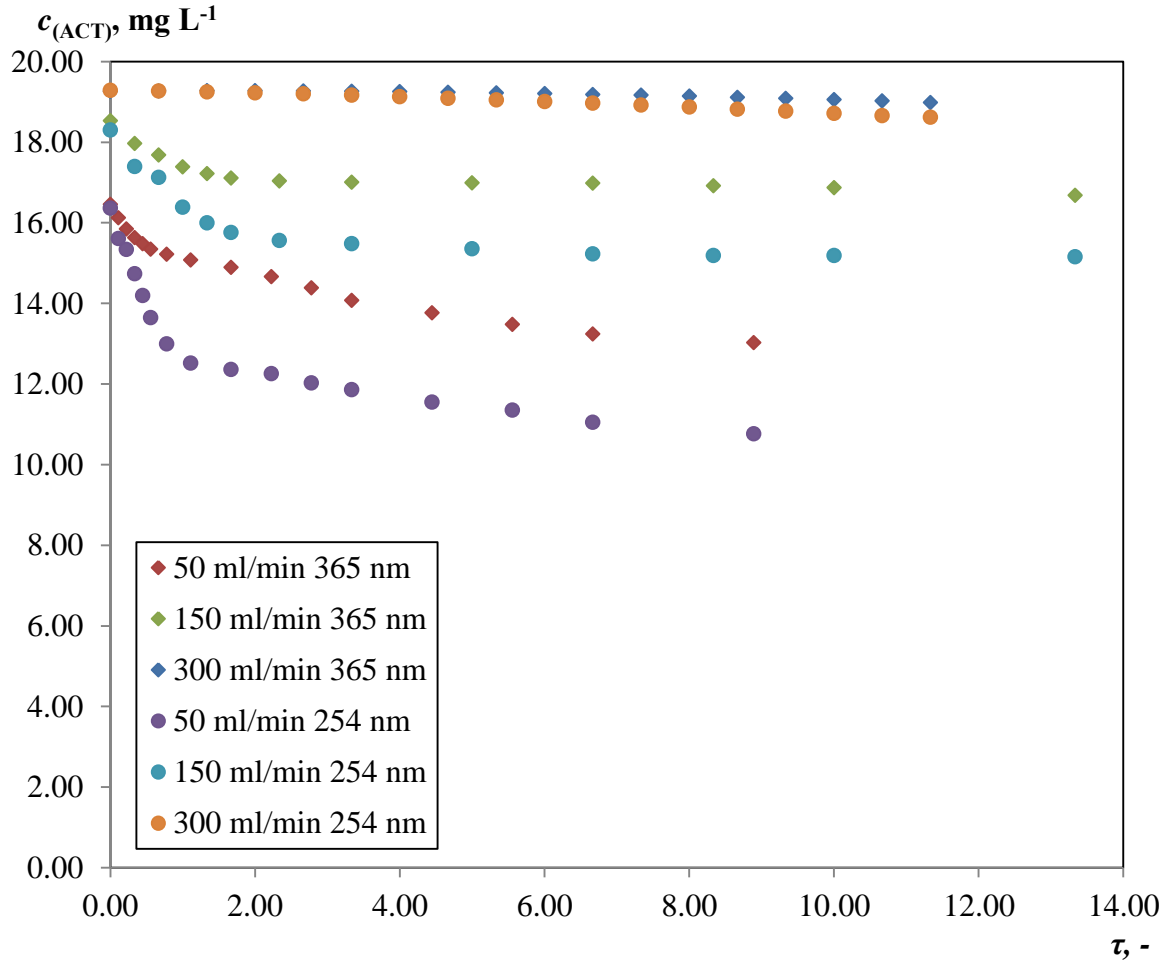
**Tablica 4.41.** KPK vrijednosti prije i nakon provedene fotokatalitičke razgradnje smjese acetoklora, dikambe i terbutilazina u uvjetima UV-A i UV-C zračenja

	KPK <sub>poč</sub> , mgO <sub>2</sub> /L	KPK <sub>nakon</sub> , mgO <sub>2</sub> /L
UV-A	88,12	51,02
UV-C	87,95	16,52

***Anularni fotoreaktor u stacionarnom radu (protočni anularni fotoreaktor)***

Druga serija mjerenja fotokatalitičke razgradnje smjese herbicida provedena je u anularnom fotokatalitičkom reaktoru u stacionarnom radu (protočni tip anularnog fotoreaktora). Reakcijska smjesa ukupnog volumena 4000 mL (pri protoku od 50 mL min<sup>-1</sup>), odnosno 6000 mL (pri protocima od 150 i 300 mL min<sup>-1</sup>) otopine acetoklora, dikambe i terbutilazina uvedena je u anularni fotoreaktor pomoću peristaltičke pumpe, a uzorkovanje je provedeno na izlazu iz reaktora. Za veće protoke korišten je najveći volumen koji je bilo moguće koristiti u eksperimentalnom sustavu, s obzirom na vrijeme provođenja eksperimenata, dok je kod najmanjeg protoka korišten manji volumen jer je s volumenom od 4000 mL bilo moguće postići stacionarno stanje. U cilju postizanja ravnotežne adsorpcije reaktanata na površinu fotokatalitičkog sloja, prije fotokatalitičke reakcije sloj fotokatalizatora je tijekom 30 minuta izložen djelovanju 500 mL reakcijske smjese neposredno unutar fotoreaktora primjenom magnetskog miješala. Nakon toga uključene su peristaltička pumpa i UV lampa i započeta su fotokatalitička mjerenja.

Na slikama 4.92. - 4.94. prikazana je usporedba rezultata fotokatalitičke razgradnje smjese acetoklora, dikambe i terbutilazina dobivenih u protočnom anularnom fotoreaktoru primjenom UV-A i UV-C izvora zračenja snage 8 W. U tablicama 4.42. do 4.44. navedene su konverzije pojedinih herbicida zavisno o protoku reakcijske smjese i izvoru UV zračenja. Primjenom UV-A lampe pri najvećem protoku reakcijske smjese (300 mL min<sup>-1</sup>) dolazi do neznatne promjene koncentracije herbicida. Zbog vrlo malog vremena zadržavanja pri najvećem protoku (1,5 min) konverzija je gotovo identična bez obzira na izvor zračenja (tablica 4.42.). Smanjenjem protoka, odnosno povećanjem vremena zadržavanja u fotokatalitičkom reaktoru povećava se konverzija acetoklora. Rezultati prikazani na slici 4.92. te u tablici 4.42. ukazuju da fotolitička razgradnja značajno utječe na konverziju postignutu pri stacionarnim uvjetima rada.

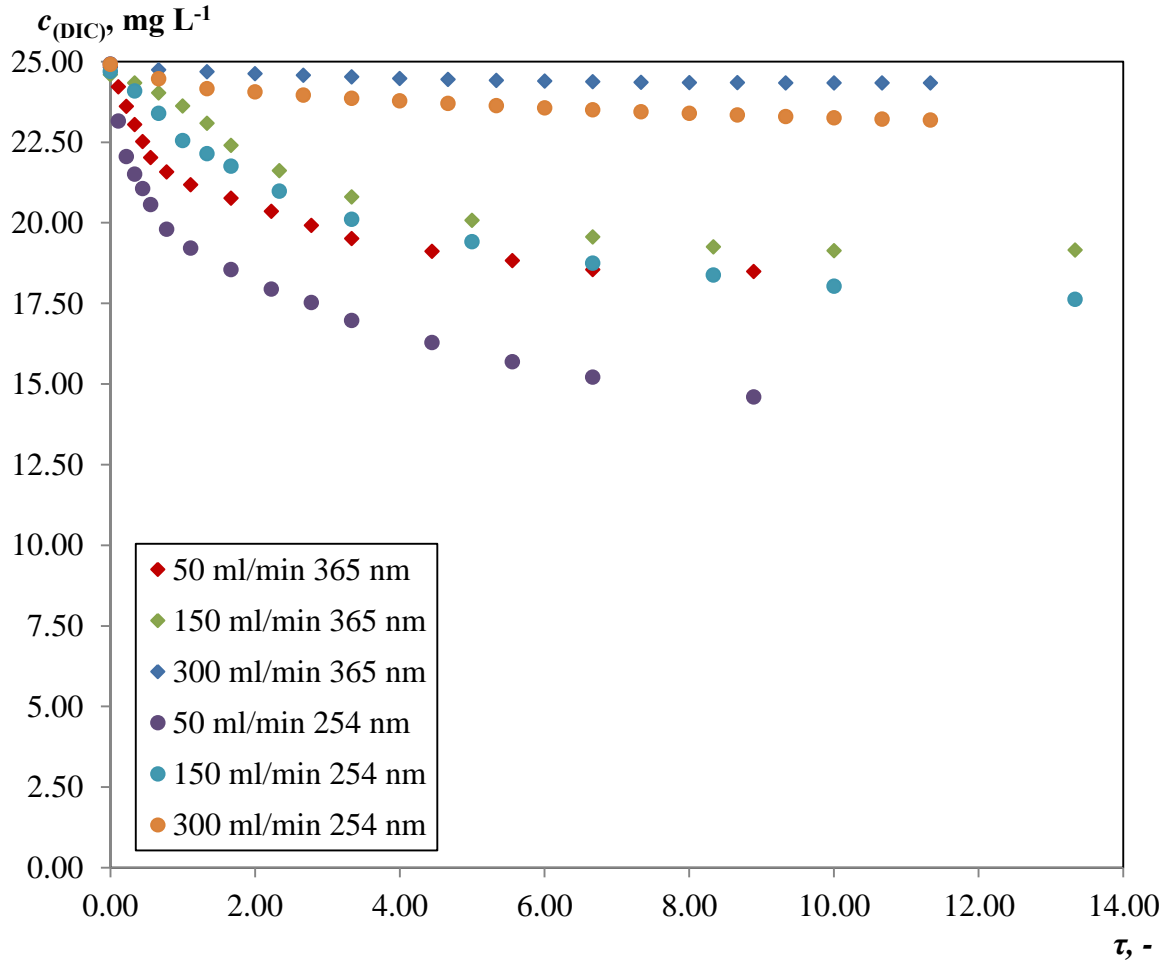


**Slika 4.92.** Promjena koncentracije acetoklora u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom anularnom fotoreaktoru ( $c_{(ACT),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(DIC),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3). Korišteni su podaci iz Tablice 7.64. i 8.65.

**Tablica 4.42.** Konverzije acetoklora pri fotokatalitičkoj razgradnji smjese herbicida u protočnom anularnom fotoreaktoru

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{ACT}, 365}, \%$	$X_{\text{ACT}, 254}, \%$
50	34,85	46,16
150	16,61	24,21
300	5,06	6,90

Konverzija dikambe također je vrlo mala pri najvećem protoku (300 mL). Razlike u konverzijama uvjetovane primjenom UV-A odnosno UV-C izvora zračenja jako su izražene, pri čemu su gotovo 3 puta veće konverzije postignute u uvjetima UV-C zračenja (tablica 4.43. i slika 4.93.).



**Slika 4.93.** Promjena koncentracije dikambe u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočno kotlastom reaktoru ( $c_{(\text{ACT}),0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{DIC}),0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{TBA}),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3). Korišteni su podaci iz Tablice 7.66. i 8.67.

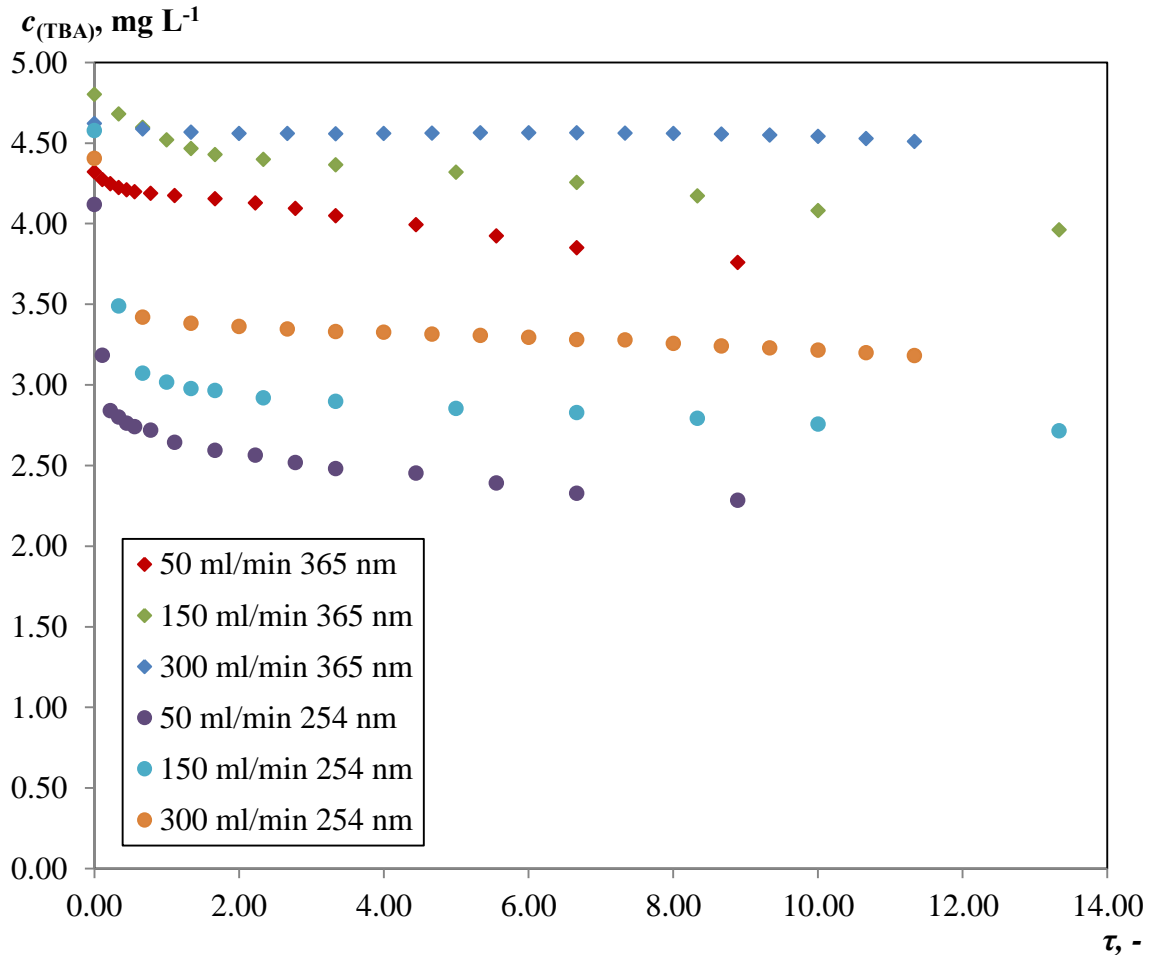
**Tablica 4.43.** Konverzije dikambe nakon fotokatalitičke razgradnje smjese herbicida u protočno kotlastom reaktoru

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{DIC}, 365}, \%$	$X_{\text{DIC}, 254}, \%$
50	26,06	41,62
150	23,38	29,50
300	2,63	7,27

Pri manjim protocima razlike u konverzijama zavisno o izvoru zračenja manje su izražene. U prethodnim eksperimentima utvrđeno je da se na površini fotokatalitičkog sloja adsorbiraju vrlo male količine dikambe te da fotolitička razgradnja pridonosi ukupnoj razgradnji.



Pri protoku od  $300 \text{ mL min}^{-1}$  najveća konverzija terbutilazina (u usporedbi s drugim herbicidima) postignuta je u uvjetima UV-C zračenja (tablica 4.44. i slika 4.95). Istraživanja provedena pri različitim protocima još jednom potvrđuju da terbutilazin, u usporedbi s drugim herbicidima, najznačajnije apsorbira UV-C zračenje.



**Slika 4.94.** Promjena koncentracije terbutilazina u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom anularnom fotoreaktoru ( $c_{(\text{ACT})_0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{DIC})_0} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c_{(\text{TBA})_0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3). Korišteni su podaci iz Tablice 7.68. i 8.69.

**Tablica 4.44.** Konverzije terbutilazina pri fotokatalitičkoj razgradnji smjese herbicida u protočnom anularnom fotoreaktoru

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	$X_{\text{TBA}, 365}, \%$	$X_{\text{TBA}, 254}, \%$
50	24,81	54,32
150	20,74	45,69
300	9,78	36,37

Slično kao i pri provedbi fotorazgradnje u anularnom fotoreaktoru u nestacionarnom radu u sustavu koji je uključivao protočni anularni fotoreaktor također je mjerena kemijska potrošnja kisika nakon provedene reakcije (tablica 4.45.). Najveće smanjenje KPK vrijednosti ostvareno je pri protoku od 50 mL min<sup>-1</sup> uz primjenu UV-C lampe, što je podudarno s najvećim konverzijama pojedinih herbicida pri tim uvjetima rada zbog najvećeg doprinosa fotolitičke razgradnje.

**Tablica 4.45.** Kemijska potrošnja kisika prije i nakon UV-A i UV-C fotokatalitičke razgradnje smjese acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočno kotlastom reaktoru

Q, mL min <sup>-1</sup>	KPK <sub>,-30</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	KPK <sub>,120,365</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	KPK <sub>,120,254</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
50	88,23	66,23	52,62
150	88,02	75,91	68,31
300	88,42	83,65	79,90

#### 4.7. Predlaganje matematičkog modela fotokatalitičkog reaktora

Za uspješno uvećanje procesa (eng. *scale-up*) neophodno je poznavanje kinetike i mehanizma fotomineralizacije odabranih modelnih spojeva prisutnih u reakcijskom mediju. Odgovarajuća primjena kinetičkih modela prilikom interpretacije dobivenih eksperimentalnih rezultata omogućava kasnije dimenzioniranje i optimiranje rada fotoreaktora s obzirom na ostvarenje očekivanih radnih kapaciteta i istovremeno minimiziranje „mrtvih volumena“ fotoreaktora u kojima se ne ostvaruje zadana učinkovitost.

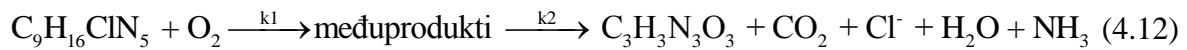
U literaturi je moguće naći različite kinetičke modele zavisno o modelnoj komponenti čija mineralizacija se ispituje, a pritom se navode jednostavniji empirijski kinetički modeli za reakciju nultog ili prvog reda, kao i složeniji Langmuir- Hinshelwodovi mehanistički kinetički modeli sljedećeg oblika:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_r Kc_A}{1 + Kc_A} \quad (4.11)$$

koji se u odgovarajućim uvjetima rada mogu pojednostaviti i pritom ponovno dobiti kinetički modeli za reakciju nultog ili prvog reda.

Općenito govoreći, kinetički model je izraz kojim se opisuje zavisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima, a određuje se na osnovi eksperimentalnih

kinetičkih istraživanja. U ovom dijelu rada opisan je način izvođenja matematičkog modela fotokatalitičkog reaktora, pri čemu je kao modelna komponenta izabran terbutilazin kao predstavnik s-triazina koji su vrlo postojani pa je njihovu fotomineralizaciju znatno teže postići u usporedbi s ostalim skupinama herbicida. Fotokatalitička oksidacija terbutilazina složena je reakcija koja slijedom različitih međuprodukata dovodi do nastajanja cijanurne kiseline kao netoksičnog spoja prihvatljivog za okoliš. Reakcija se može pojednostavljeno opisati na sljedeći način:



Fotokatalitička razgradnja terbutilazina provedena je u vodenoj otopini u zatvorenom sustavu s recirkulacijom reakcijske smjese, kao što je prethodno opisano u poglavlju 3.5. Ukupni eksperimentalni sustav sastojao se od dva dijela. Osnovni dio sustava u kojem se odigrava fotokatalitička reakcija bio je anularni fotoreaktor (tzv. izvedba „cijev u cijevi“) zatvorenog tipa u kojem je impregnirani fotokatalitički sloj u obliku odgovarajućeg modula smješten neposredno uz unutarnju stijenku vanjske cijevi reaktora, a sam izvor fotopobude smješten je u centralnom dijelu reaktora. Tako dobivena konfiguracija fotoreaktora ne može se smatrati homogenim sustavom, jer veličine stanja u reaktoru (npr. koncentracije) ne zavise samo o vremenu kao reakcijskoj varijabli, nego se mijenjaju zavisno od položaja unutar reaktora. Prema tome, takva izvedba reaktora može se najbolje aproksimirati cijevnim reaktorom.

U drugom dijelu eksperimentalnog sustava ostvaruje se isključivo miješanje reakcijske smjese i zasićivanje reakcijske smjese s zrakom odnosno s kisikom tijekom aeracije, no međutim ne dolazi do fotoreakcije. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina do cijanurne kiseline provedena je pri različitim radnim uvjetima (početna koncentracija reaktanta, temperatura reakcijske smjese, pH vrijednosti, protok recirkulacije, protok aeracije). Ispitan je utjecaj vrste i snage izvora zračenja, što je rezultiralo različitim kinetičkim modelima reakcije s obzirom na doprinos fotolitičke razgradnje. Eksperimentlano su mjerene koncentracije reaktanta (terbutilazin) i koncentracije konačnog produkta (cijanurna kiselina) pri različitim radnim uvjetima, koje su korištene za testiranje modela. Neovisnim eksperimentalnim mjerenjima određeni su reakcijski međuprodukti. Ustanovljeno je da postoje značajne razlike između koncentracija na ulazu i koncentracija na izlazu iz reaktora. Zbog toga se nije mogla uzeti u obzir pretpostavka o malim konverzijama po prolazu kroz fotoreaktor. U suprotnom,

tj. da su konverzije bile malene, cijeli bi se sustav mogao analizirati kao uobičajeni kotlasti reaktor, a konačan matematički model bio bi mnogo jednostavniji. Prema tome, glavni dijelovi eksperimentalnog sustava su *cijevni reaktor u nestacionarnom radu i slijedno povezan spremnik s reakcijskom smjesom u kojem je provedena aeracija reakcijske smjese (u nastavku teksta dolazi pod nazivom aerator)*, za koji je također ispunjena pretpostavka o nestacionarnom radu.

Matematički model eksperimentalnog fotokatalitičkog sustava zasniva se na sljedećoj fizičkoj slici:

1. sustav je zatvoren
2. u sustavu se odigrava reakcija na imobiliziranom sloju fotokatalizatora i postoji vremenska promjena sastava reakcijske smjese (odnosno proces je nestacionaran),
3. sustav je izoterman,
4. unutar sustava nalaze se dva podsustava, koji uključuju slijedno vezani cijevni reaktor sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora i aeratora, tj. dijela sustava koji se koristi za aeraciju reakcijske smjese.

Osnovne značajke eksperimentalnog sustava su sljedeće:

1. na početku pojedinog eksperimenta u cijelom sustavu nalazi se reakcijska smjesa poznate početne koncentracije reaktanata (terbutilazina).
2. u odgovarajućem vremenu uključuje se pumpa i zadaje stalni radni protok, odnosno brzina recirkulacije reakcijske smjese u području vrijednosti od 50 do 300 mL min<sup>-1</sup>,
3. konverzije po prolazu kroz cijevni reaktor su značajne, pa postoji raspodjela koncentracija po dužini reaktora,
4. pretpostavlja se idealno strujanje kroz reaktor te idealno miješanje u aeratoru,
5. volumen fotokatalitičkog reaktora iznosi 450 mL a volumen aeratora 150 mL,
6. prema izrazu (4.12) moguće je pretpostaviti sljedeći kinetički model slijedne reakcije:

$$r_{TBA} = k_1 \rho c_{TBA,r}^n \quad (4.13)$$

$$r_{MP} = \rho k_1 c_{TBA,r}^n - \rho k_2 c_{MP,r} \quad (4.14)$$

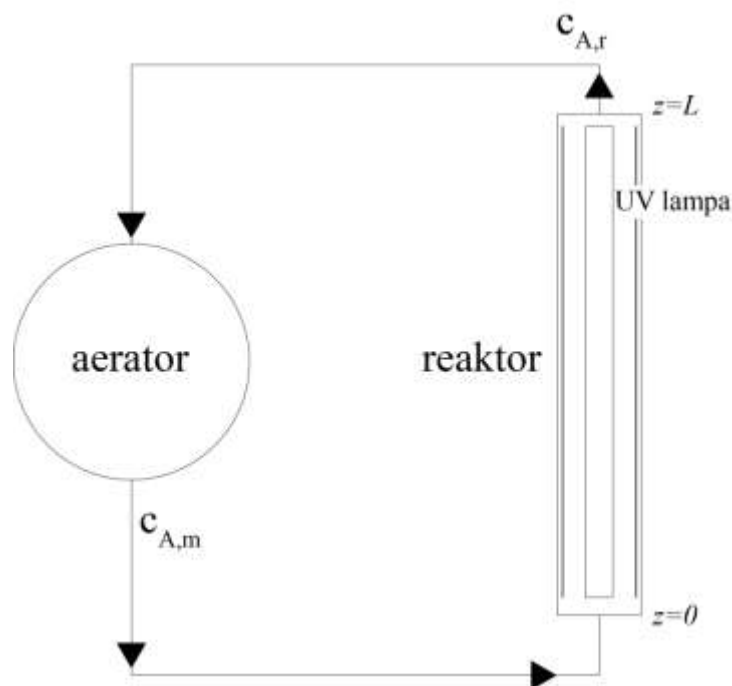
$$r_{CYA} = \rho k_2 c_{MP,r} \quad (4.15)$$

gdje je  $\rho$  gustoća katalizatora definirana po volumenu reaktora  $\rho = g_{kat} \text{ dm}^{-3}$ , a  $c_{TBA,r}$  i  $c_{MP,r}$  su koncentracije reaktanta i međuprodukata u reaktoru. Koeficijent  $n$ , odnosno red reakcije  $s$  obzirom na polazni reaktant u pretpostavljenom modelu

(4.13 i 4.14) iznosi 1,5, dok red reakcije s obzirom na međuprodukt iznosi 1. Vrijednosti ovih koeficijenata procijenjene su na osnovi neovisne metode procjene.

### Izvođenje modela

Na temelju prethodno navedenog, ukupni model sustava uključuje model cijevnog reaktora i model aeratora kao dva podsustava koji su međusobno slijedno povezani pomoću ulaznih, odnosno izlaznih protoka reakcijske smjese. Na slici 4.95. shematski je prikazan eksperimentlani sustav prema kojem je izveden model.



**Slika 4.95.** Shematski prikaz eksperimentalnog sustava

Pri izvođenju modela uzete su u obzir sljedeće značajke:

1. izlazna koncentracija iz reaktora u određenom trenutku vremena istovremeno je i ulazna koncentracija u aeratoru,
2. izlazna koncentracija iz aeratora istovremeno je ulazna koncentracija u reaktor,
3. za svaki sljedeći trenutak vremena,  $t + \Delta t$  potrebno je izračunati koncentracijske profile po dužini reaktora, odnosno po vremenu zadržavanja (tj. prostornom vremenu) kako bi se mogla izračunati nova izlazna koncentracija iz reaktora, odnosno koncentracija na ulazu u aerator.

Na temelju navedenih pretpostavki model eksperimentalnog cijevnog fotokatalitičkog reaktora s idealnim strujanjem u nestacionarnom radu prikazan je jednadžbom (4.16) napisanom za prvu reakciju, odnosno za razgradnju terbutilazina. Prva reakcija (izraz 4.13) koja je uzeta kao primjer prilikom izvođenja modela. Međutim, model sadrži i odgovarajuće izraze za ostale reakcije prema pretpostavljenom modelu slijedih reakcija koje u nastavku teksta nisu navedene.

$$u \frac{\partial c_{TBA,r}}{\partial z} - \frac{\partial c_{TBA,r}}{\partial t} + \rho r_{TBA} = 0 \quad (4.16)$$

Jednadžba (4.16) predstavlja parcijalnu diferencijalnu jednadžbu hiperboličkog tipa koja se može riješiti primjenom metoda karakteristika, odnosno može se prevesti u jednostavniji oblik obične diferencijalne jednadžbe pomoću zamjene varijabli:<sup>[345]</sup>

$$\frac{dc_{TBA,r}}{d\tau} + \rho r_{TBA} = 0 \quad (4.17)$$

Nova varijabla  $\tau$  predstavlja vrijeme zadržavanja po dužini reaktora koje je definirano izrazom:

$$\tau = \frac{z}{u} \quad (4.18)$$

gdje je  $z$  udaljenost u reaktoru u smjeru osi, a  $u$  je linearna brzina, ( $\text{m s}^{-1}$ ). Područje integracije jednadžbe (4.17) je od  $\tau = 0$  do  $\tau_r$ , pri čemu je  $\tau_r$  vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru.

$$\tau_r = \frac{V_r}{v_0} \quad (4.19)$$

gdje je  $V_r$  volumen reaktora ( $\text{dm}^3$ ), a  $v_0$  je volumni protok ( $\text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ ). Jednadžba (4.17) može se riješiti analitički ili numerički uz zadani početni uvjet. Vremenski odsječak, određuje se dijeljenjem ukupnog vremena trajanja pokusa, s brojem odsječaka,  $N$ ,

$$\Delta t = \frac{t_k}{N} \quad (4.20)$$

Broj odsječaka zadaje se proizvoljno u određenim granicama koje zavise o brzini promjene koncentracije. Što je brzina reakcije veća to je točnije rješenje uz manji odsječak. Za svaki vremenski pomak, mijenjaju se ulazne i izlazne koncentracije u reaktoru, kao i ulazna i izlazna koncentracija iz aeratora. Pri tome, kako je već spomenuto, izlazna koncentracija iz aeratora je ulazna koncentracija u reaktor. Za svaku sljedeću koncentraciju na ulazu u reaktor, računaju se nove koncentracije unutar reaktora po dužini, odnosno po

vremenu zadržavanja. Iz poznatog uvjeta najtočnije rješenje postiže se kada je Courantov broj jednak jedinici, odnosno

$$C = \frac{u\Delta t}{\Delta z} = 1 \quad (4.21)$$

pa slijedi da je,

$$\Delta t = \frac{\Delta z}{u} = \Delta \tau \quad (4.22)$$

Iz jednadžbe (4.22) vidljivo je da odsječak po tekućem vremenu treba biti jednak odsječku po vremenu zadržavanja u reaktoru. Broj odsječaka po vremenu zadržavanja računa se iz sljedeće relacije:

$$M = \frac{\tau_r}{\Delta t} = \frac{\tau_r}{\Delta \tau} \quad (4.23)$$

Kao što je već spomenuto izvod modela u nastavku prikazan je na primjeru prve reakcije (izraz 4.13) koja se odnosi na razgradnju terbutilazina uz pretpostavku reda reakcije  $n=1,5$  koja se može riješiti analitički:

$$\frac{dc_{TBA,r}}{d\tau} + \rho k c_{TBA,r}^{1,5} = 0 \quad (4.24)$$

Rješavanje je provedeno uz granice integracije od  $c_{TBA,r}(i,j-1)$  do  $c_{TBA,r}(i,j)$ , odnosno od  $\tau(j-1)$  do  $\tau(j)$ . Indeks  $i$  odnosi se na  $i$ -tu iteraciju po vremenu a indeks  $j$  na  $j$ -tu iteraciju po vremenu zadržavanja. U skladu s navedenim, koncentracija unutar reaktora može se izračunati prema sljedećem izrazu:

$$c_{TBA,r}(i,j) = \left( \frac{1}{0,5 \cdot \rho \cdot k \cdot \Delta \tau \cdot j + \frac{1}{\sqrt{c_{TBA,m}(i-1)}}}} \right)^2 \quad (4.25)$$

u području vremena zadržavanja u reaktoru od  $j=1$  do  $j=M$  odnosno od  $\tau=0$  do  $\tau_r$ . U tom slučaju izlazna koncentracija iz reaktora u vremenu  $t+\Delta t$ , za red reakcije  $n=1,5$  jednaka je:

$$c_{TBA,r}(t+\Delta t, \tau) = \left( \frac{1}{0,5 \cdot \rho \cdot k \cdot \tau + \frac{1}{\sqrt{c_{TBA,m}(t)}}}} \right)^2 \quad (4.26)$$

odnosno

$$c_{TBA,r}(i, M) = \left( \frac{1}{0,5 \cdot \rho \cdot k \cdot \tau \cdot M + \frac{1}{\sqrt{c_{TBA,m}(i-1)}}} \right)^2 \quad (4.27)$$

Izlazna koncentracija iz fotoreaktora, određena jednadžbom (4.26) ujedno je koncentracija na ulazu u aerator na  $i$ -toj vremenskoj razini. To je i koncentracija koja se uspoređuje s eksperimentalno izmjerenim vrijednostima prilikom procjene parametara reaktorskog modela.

### Model aeratora

Osnovni model aeratora u nestacionarnom radu i bez prisutne fotokemijske reakcije (jer nije prisutan fotokatalizator) dan je izrazom (4.28) napisanom za prvu reakciju,

$$V_m \frac{dc_{TBA,m}}{dt} = c_{TBA,m}^u v_0 - c_{TBA,m}^{iz} v_0 \quad (4.28)$$

gdje je  $V_m$  volumen aeratora,  $v_0$  je volumni protok dok su  $c_{TBA,m}^u$ , odnosno  $c_{TBA,m}^{iz}$  ulazna i izlazna koncentracija iz aeratora u određenom vremenu. Jednadžba (4.28) može se napisati i u slijedećem obliku

$$\tau_m \frac{dc_{TBA,m}}{dt} = c_{TBA,m}^u - c_{TBA,m} \quad (4.29)$$

Kako ne dolazi do promjene volumena, izlazna koncentracija iz aeratora jednaka je koncentraciji unutar aeratora, tj.  $c_{TBA,m}^{iz} = c_{TBA,m}$ . Jednadžba (4.29) može se riješiti analitički uz odgovarajuće početne uvjete. Tako su granice integracije koncentracija od  $c_{TBA,m}(t - \Delta t)$  do  $c_{TBA,m}(t)$  odnosno vrijeme od  $t - \Delta t$  do  $t$ . Uz ove uvjete, rješenje jednadžbe (4.29) dano je izrazom:

$$c_{TBA,m}(t) = c_{TBA,m}^u(t) + (c_{TBA,m}(t - \Delta t) - c_{TBA,m}^u(t)) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right) \quad (4.30)$$

odnosno

$$c_{TBA,m}(i) = c_{TBA,m}^u(i) + (c_{TBA,m}(i-1) - c_{TBA,m}^u(i)) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right) \quad (4.31)$$

Kako je ulazna koncentracija u aerator ujedno i izlazna koncentracija iz reaktora na istoj vremenskoj razini jednadžba (4.29) može se napisati u obliku:

$$c_{TBA,m}(i) = c_{TBA,r}(i, M) + (c_{TBA,m}(i-1) - c_{TBA,r}(i, M)) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right) \quad (4.32)$$



Ulazna koncentracija u reaktor na sljedećoj vremenskoj razini  $t + \Delta t$  odnosno  $i + 1$  jednaka je izlaznoj koncentraciji iz aeratora na istoj razini,  $c_{TBA,r}(i + 1, 0) = c_{TBA,m}(i + 1)$ . U aeratoru ne dolazi do kemijske reakcije pa se analitičko rješenje može primijeniti za izračun izlazne koncentracije te za međuprodukte i konačni produkt.

### Reaktorski model

U skladu s prethodno navedenim ukupni model sustava sastoji se od modela cijevnog reaktora i modela aeratora koji su međusobno povezani rubnim uvjetima, odnosno zajedničkim koncentracijama na prijelazu (granici) između ta dva podsustava.

1. Rubni uvjeti na ulazu u reaktor dani su izrazima:

$$c_{TBA,r}(i + 1, 0) = c_{TBA,m}(i + 1) \quad (4.33)$$

$$c_{MP,r}(i + 1, 0) = c_{MP,m}(i + 1) \quad (4.34)$$

$$c_{CYA,r}(i + 1, 0) = c_{CYA,m}(i + 1) \quad (4.35)$$

2. Bilanca unutar reaktora, odnosno promjena koncentracije po dužini reaktora  $c_r(i+1, j)$  računa se numeričkom integracijom sustava bilančnih jednadžbi za terbutilazin (TBA), međuprodukte (MP) i cijanurnu kiselinu (CYA) :

$$\frac{dc_{TBA,r}}{d\tau} = -\rho k_1 c_{TBA,r}^{1,5} \quad (4.36)$$

$$\frac{dc_{MP,r}}{d\tau} = \rho k_1 c_{TBA,r}^{1,5} - \rho k_2 c_{MP,r} \quad (4.37)$$

$$\frac{dc_{CYA,r}}{d\tau} = \rho k_2 c_{MP,r} \quad (4.38)$$

3. Rubni uvjeti na izlazu iz reaktora, odnosno na ulazu u aerator:

$$c_{TBA,m}^u(i + 1) = c_{TBA,r}(i + 1, M) \quad (4.39)$$

$$c_{MP,m}^u(i + 1) = c_{MP,r}(i + 1, M) \quad (4.40)$$

$$c_{CYA,m}^u(i + 1) = c_{CYA,r}(i + 1, M) \quad (4.41)$$

pritom je izlazna koncentracija iz reaktora jednaka rješenju diferencijalnih jednadžbi (4.36 - 38) za položaj  $j = M$ , odnosno za zadnji segment reaktora,

4. Bilanca tvari u aeratoru računa se prema analitičkom rješenju bilanci, za terbutilazin, međuprodukte i cijanurnu kiselinu:

$$c_{TBA,m}(i+1) = c_{TBA,r}(i+1, M) + (c_{TBA,m}(i) - c_{TBA,r}(i+1, M)) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right) \quad (4.42)$$

$$c_{MP,m}(i+1) = c_{MP,r}(i+1, M) + (c_{MP,m}(i) - c_{MP,r}(i+1, M)) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right) \quad (4.43)$$

$$c_{CYA,m}(i+1) = c_{CYA,r}(i+1, M) + (c_{CYA,m}(i) - c_{CYA,r}(i+1, M)) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right) \quad (4.44)$$

Kao što se može uočiti, bilančne jednadžbe za reaktor (4.36-4.38) i bilančne jednadžbe za aerator, jednadžba (4.42-4.44) povezane su međusobno rubnim uvjetima, tj. izrazima (4.33-4.35) i (4.39-4.41). Da bi se mogao riješiti skup jednadžbi koje čine model sustava potrebno je zadati početne uvjete te uvrstiti odgovarajuće parametre u jednadžbe.

Početni uvjeti za cijeli sustav za  $t = 0$  za sve tri komponente jednak je:

$$c_{TBA,m}(0) = c_{TBA,0} \text{ i } c_{TBA,r}(0, j) = c_{TBA,0} \quad (4.45)$$

$$c_{CYA,m}(0) = c_{MP,m}(0) = 0 \text{ i } c_{CYA,r}(0, j) = c_{MP,r}(0, j) = 0 \quad (4.46)$$

pri čemu je  $c_{TBA,0}$  početna koncentracija reaktanta, dok se  $c_{MP}$  i  $c_{CYA}$  odnosi na koncentraciju međuprodukata i produkta. Oznaka  $m$  se odnosi na aerator, a oznaka  $r$  na reaktor. Koncentracija produkta za  $t = 0$  iznosi  $0 \text{ mg L}^{-1}$  (4.46).

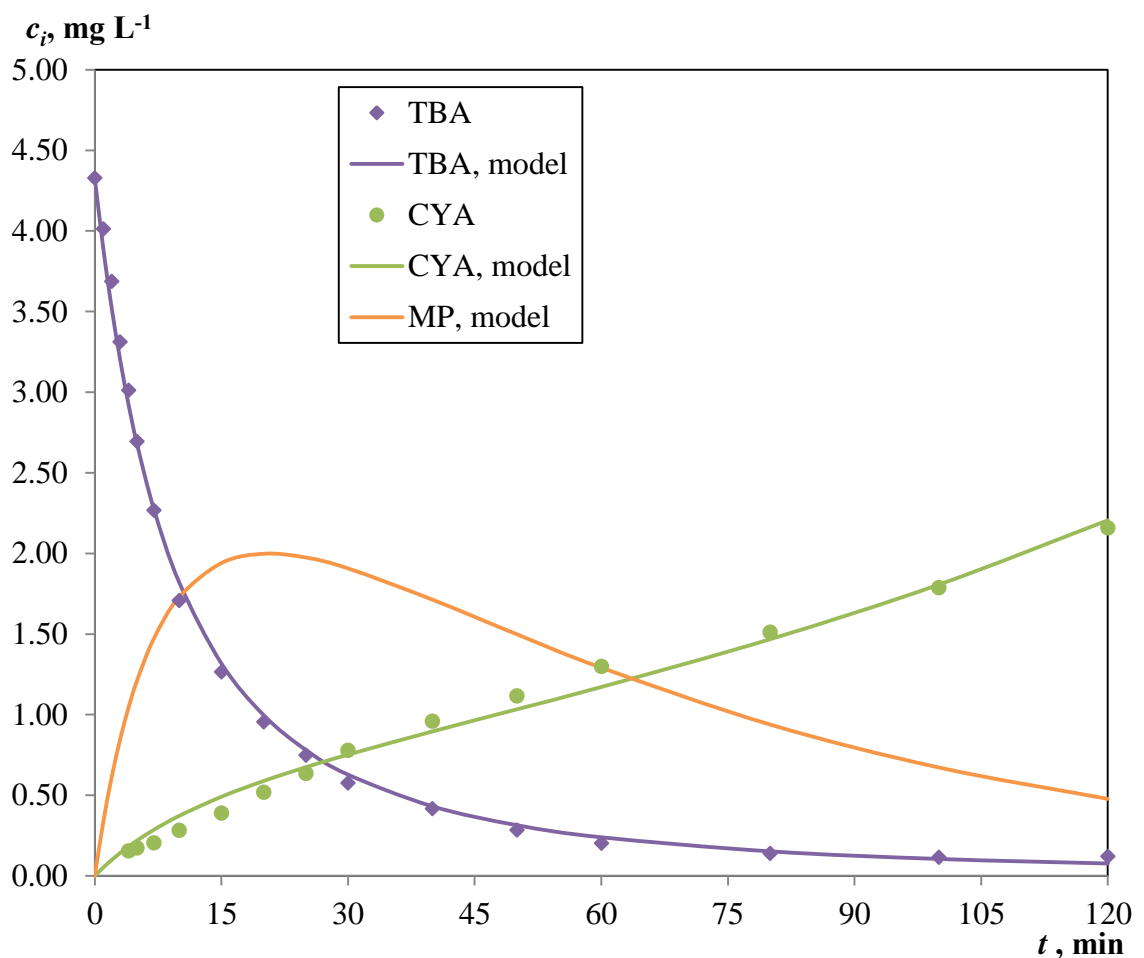
### Ocjena prihvatljivosti modela

Ocjena prihvatljivosti modela provedena je usporedbom eksperimentalno određenih koncentracija (terbutilazina i cijanurne kiseline) i teorijskih vrijednosti dobivenih prema pretpostavljenom modelu. Kao što je već ranije navedeno, neovisnim eksperimentalnim mjerenjima identificirani su reakcijski međuprodukti. Jedini ugodivi parametri modela su odgovarajuće konstante brzine reakcije,  $k_1$  i  $k_2$  (4.36-4.38). Za procjenu parametara modela korištena je Nelder-Meadova metoda nelinearnog optimiranja, a kriterij slaganja je bio korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno izmjerenih koncentracija na izlazu iz fotoreaktora i vrijednosti izračunatih prema pretpostavljenom modelu, SD:

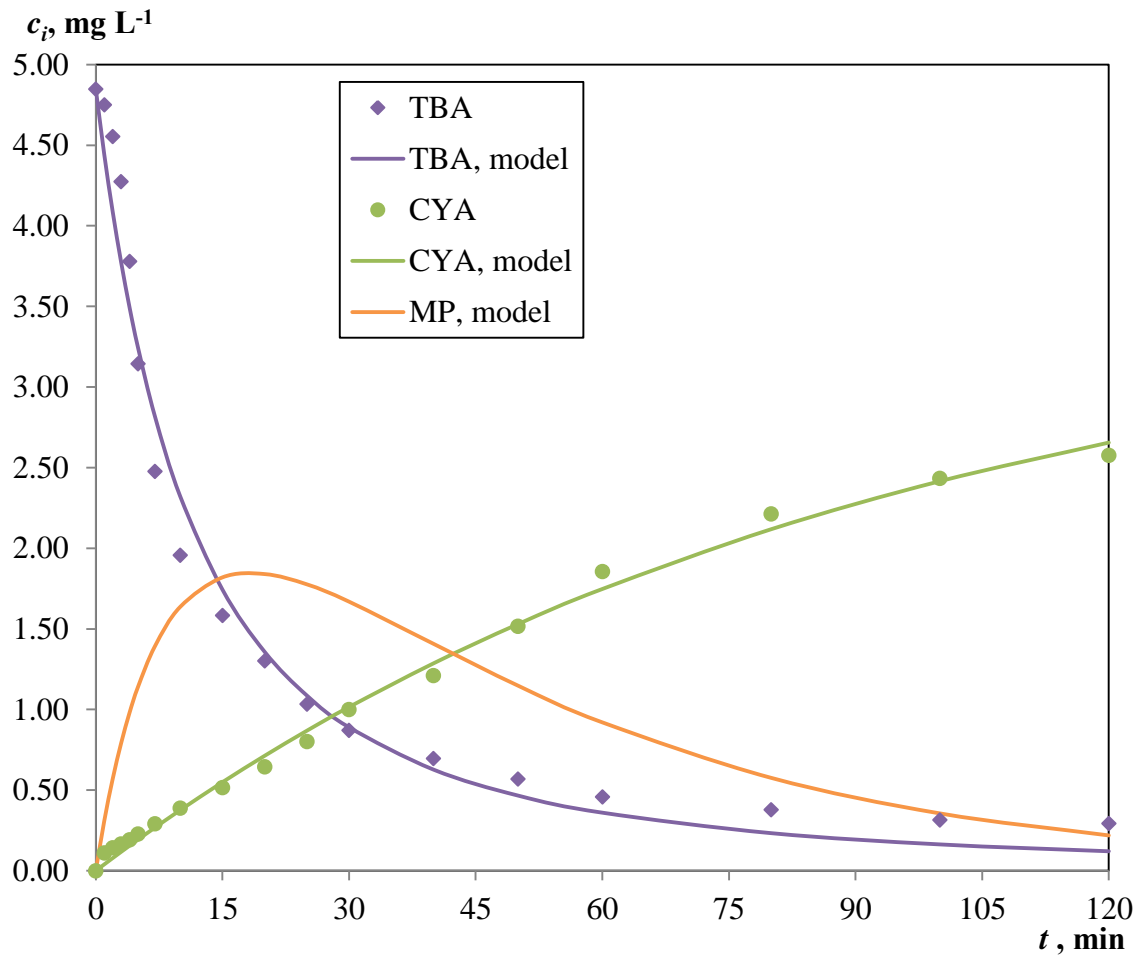
$$SD = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=2} N_i} \sqrt{\sum_{i=1}^{i=2} \sum_{j=1}^{j=N_i} (y_{i,j(\text{teor.})} - y_{i,j(\text{eksp.})})^2} \quad (4.47)$$

pri čemu je sa  $N_i$  označen ukupan broj mjerenih podataka komponente  $i$ , dok  $j$  označava broj mjernog podatka. Kao je istaknuto mjerene komponente su terbutilazin i cijanurna kiselina, pa se s tim eksperimentalnih podacima uspoređuju teorijske vrijednosti dobivene rješavanjem bilanci modela.

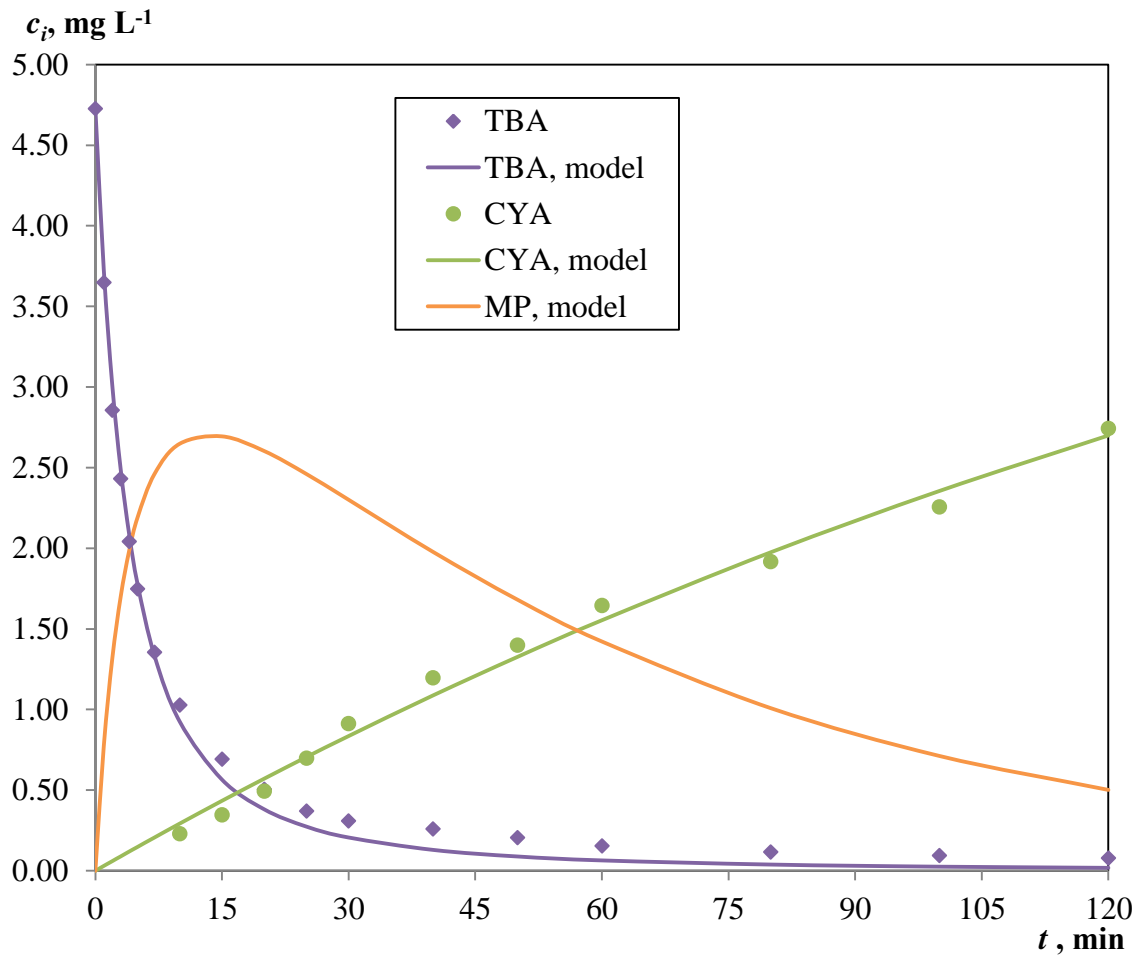
Proračun je proveden u programskom paketu *Matlab*. Primjeri slaganja pretpostavljenog modela s eksperimentalnim podacima dobivenim pri različitim uvjetima rada prikazani su na slikama 4.96. – 4.99. a procijenjeni parametri modela i pripadajuće vrijednosti korijenja iz srednjeg kvadratnog odstupanja prikazani su u tablicama 4.46. – 4.52.



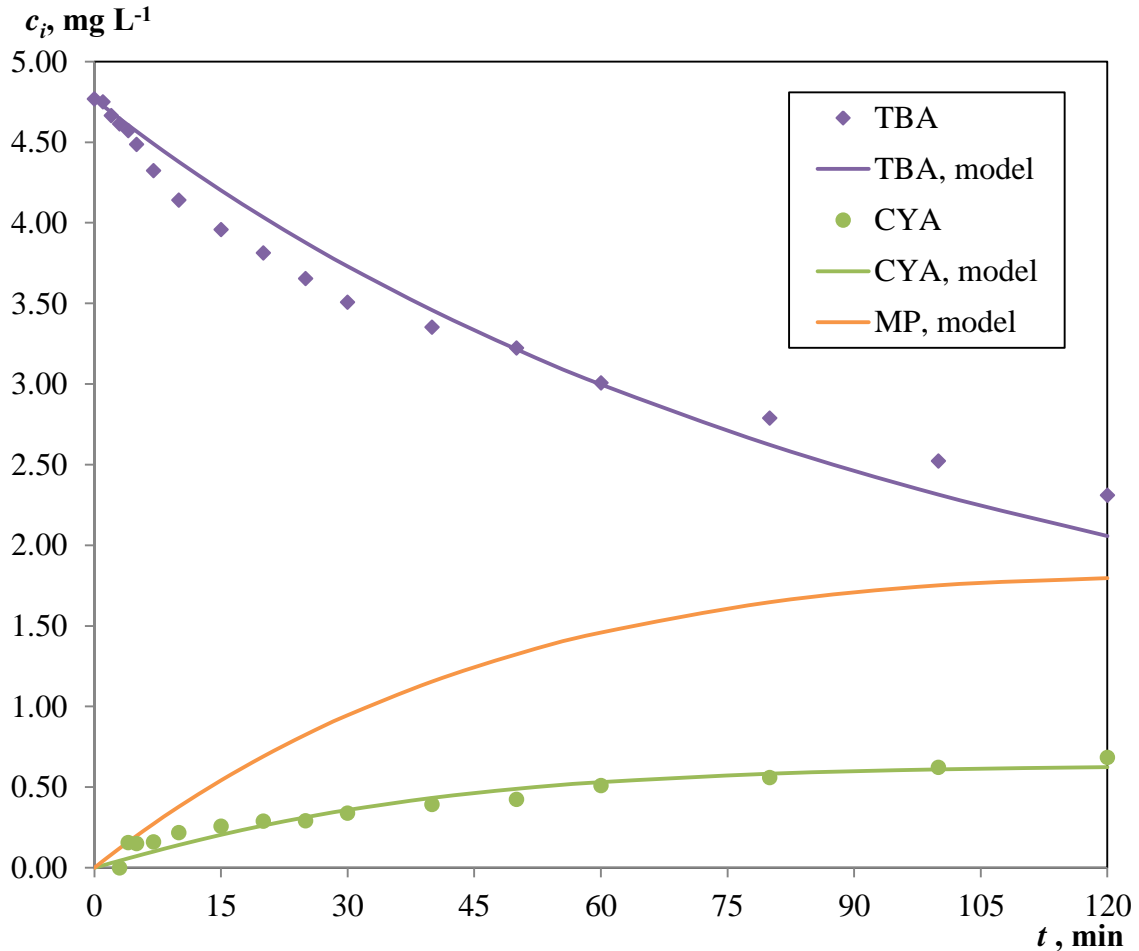
**Slika 4.96.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (♦,●) s teorijskim vrijednostima (—) dobivenim prema modelu ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ,  $t_{ad.} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R2$ ,  $SD = 0,012$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.70. Procijenjeni parametri modela i vrijednosti SD navedeni su u tablici 4.47.



**Slika 4.97.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (♦,●) s teorijskim vrijednostima (--) dobivenim prema modelu ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ,  $SD = 0,032$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.71. Procijenjeni parametri modela i vrijednosti SD navedeni su u tablici 4.48.



**Slika 4.98.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (♦,●) s teorijskim vrijednostima (--) dobivenim prema modelu ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 400 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ,  $SD = 0,015$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.72. Procijenjeni parametri modela i vrijednosti SD navedeni su u tablici 4.49.

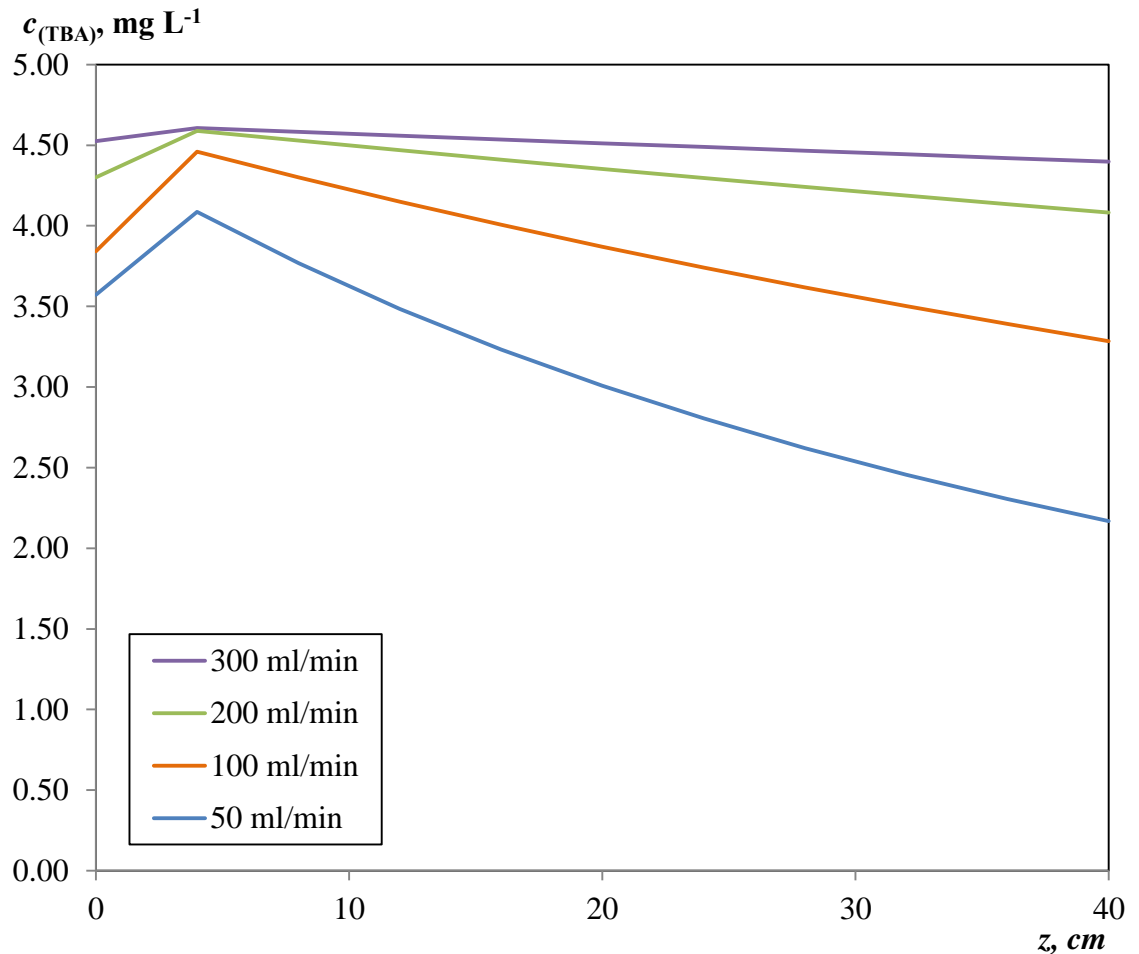


**Slika 4.99.** Usporedba eksperimentalnih rezultata (♦,●) s teorijskim vrijednostima (--) dobivenim prema modelu ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R2$ ,  $SD = 0,019$ ). Korišteni su podaci iz Tablice 7.73. Procijenjeni parametri modela i vrijednosti SD navedeni su u tablici 4.48.

Na temelju slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom prikazanih na slikama 4.96. – 4.99. i vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja prikazanih u tablicama 4.46. – 4.52. može se zaključiti da je postignuto jako dobro slaganje što ukazuje da se predloženi model može uspješno primijeniti za opisivanje eksperimentalnog sustava izučavanog u ovom radu. Kao što se može vidjeti na slikama 4.96. - 4.99. dobiveni su koncentracijski profili koji su karakteristični za pretpostavljeni kinetički model slijednih reakcija (kakve se često susreću u industrijskoj praksi). Kao što je poznato, ukupnu brzinu slijedne reakcije, odnosno brzinu pretvorbe polaznog reaktanta (terbutilazin) u konačni produkt (cijanurna kiselina) određuje brzina najsporije reakcije.

Uvidom u rezultate prikazane na slikama 4.96. i 4.97. može se uočiti da u početnom periodu provedbe procesa, tj. u prvih 20 min. od početka reakcije dolazi do naglog porasta koncentracije međuprodukta i postizanja maksimalne koncentracije od ca.  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , a nakon toga dolazi do kontinuiranog smanjenja koncentracije međuprodukta zbog razgradnje do cijanurne kiseline kao konačnog produkta. Vrijeme potrebno za postizanje maksimalne koncentracije međuprodukta podudarno je s vremenskim intervalom u kojem dolazi do najveće promjene koncentracije terbutilazina, što je u skladu s očekivanjima. Na slici 4.99. vidljivo je da aeracijom reakcijske smjese pri protoku od  $400 \text{ mL min}^{-1}$  dolazi do znatno bržeg nastajanja međuprodukta, tj. već nakon 15 min od početka reakcije, pri čemu maksimalna koncentracija međuprodukta iznosi cca.  $2,75 \text{ mg L}^{-1}$ . Iz toga slijedi da aeracija, koja se primarno povezuje s brzinom rekombinacije parova elektron-šupljina, utječe i na ukupnu brzinu slijedne reakcije, tj. na brzinu nastajanja međuprodukta i brzinu naknadne razgradnje međuprodukta odnosno nastajanje konačnog produkta. S druge strane, u uvjetima UV-A zračenja, tj. pri 365 nm (slika 4.99.) dobiven je drugačiji koncentracijski profil za vremensku promjenu koncentracije međuprodukta. Ove razlike se mogu pripisati različitim mehanizmima razgradnje, koji u uvjetima UV-A zračenja uključuju nastajanje acetamidoterbutilazina i *desetilterbutilazina* kao reakcijskih međuprodukata, dok u uvjetima UV-C zračenja nastaje hidroksiterbutilazin kao dominantni međuprodukt razgradnje, koji se vrlo lako razgrađuje do konačnog produkta razgradnje.

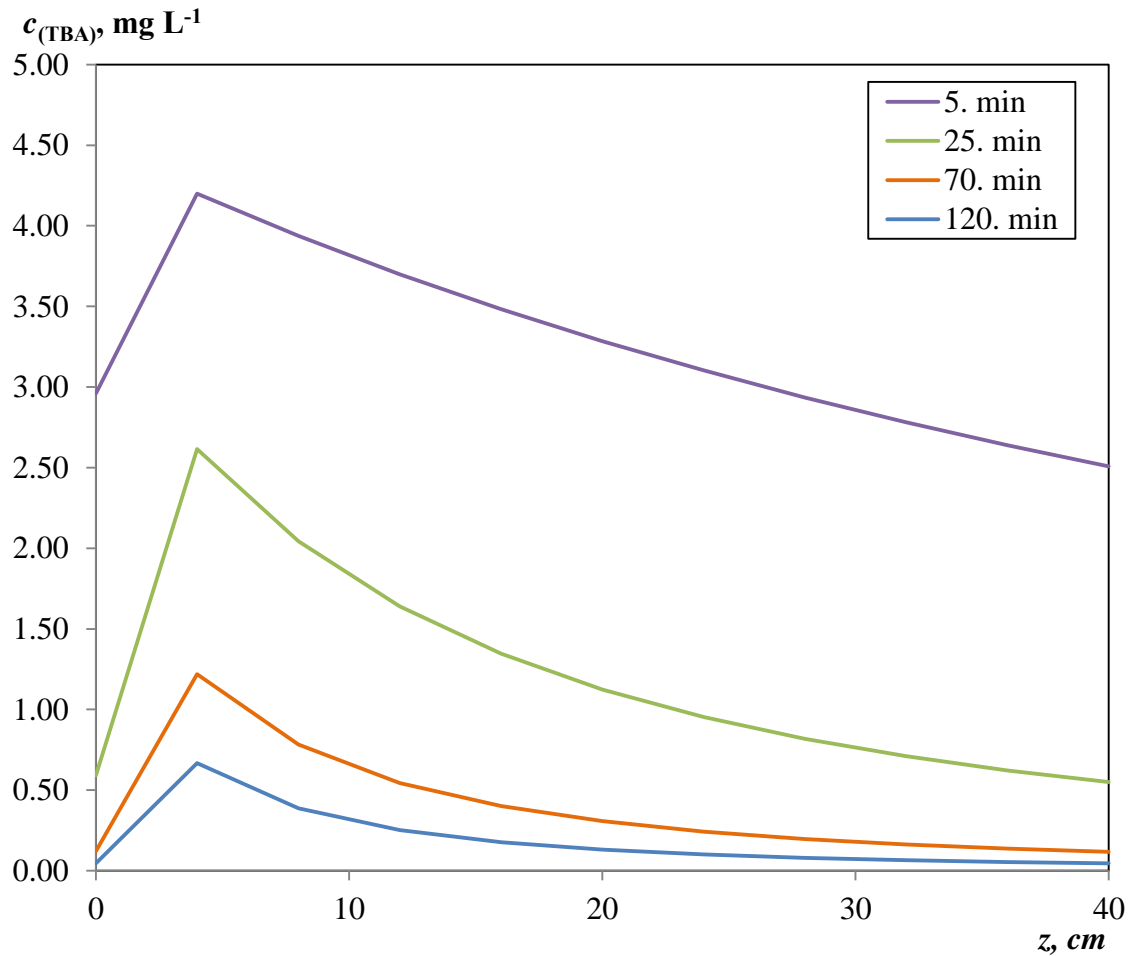
Model sustava predložen u ovom radu omogućava i simulaciju koncentracijskih profila terbutilazina po duljini reaktora. Na slici 4.100. prikazan je koncentracijski profil terbutilazina po duljini reaktora pri različitim protocima recirkulacije. Može se uočiti da se koncentracija terbutilazina mijenja od ulaza do izlaza iz reaktora, zavisnosno o protoku recirkulacije. Pri najvećem protoku recirkulacije od  $300 \text{ mL min}^{-1}$  promjena koncentracije terbutilazina po duljini reaktora bila je beznačajna. Međutim, sa smanjenjem protoka recirkulacije odnosno s povećanjem prostornih vremena promjene koncentracije po duljini reaktora postaju sve izraženije. Prema očekivanjima, uz dovoljno veliki protok recirkulacije reakcijske smjese kroz reaktor, cijeli sustav svodi se na uobičajeni kotlasti reaktor u kojem je koncentracija funkcija samo vremena, a ne i prostorne koordinate, odnosno duljine reaktora. Karakteristične maksimalne vrijednosti koncentracija u ulaznom dijelu reaktora (ca. 5 cm od ulaza u reaktor) prikazane na slici 4.101. vjerojatno su rezultat načina strujanja reakcijske smjese kroz reaktor.



**Slika 4.100.** Zavisnost koncentracije o duljini reaktora i protoku recirkulacije ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2).

Na slici 4.101. prikazana je promjena koncentracije po duljini reaktora tijekom fotokatalitičke razgradnje terbutilazina pri protoku recirkulacije od  $100 \text{ mL min}^{-1}$  u različitim reakcijskim vremenima. Slično kao i u prethodnom slučaju (slika 4.100.) uočene su maksimalne koncentracije u ulaznom dijelu reaktora. S porastom vremena reakcije smanjuje se koncentracija terbutilazina na ulazu u reaktor, a također se smanjuju maksimalne koncentracije kao i razlike u koncentracijama po duljini reaktora, tj. dolazi do ujednačavanja koncentracijskog profila po dužini reaktora.





**Slika 4.101.** Zavisnost koncentracije o duljini reaktora i vremenu reakcije ( $c_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $t_{\text{ad.}} = 30 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2).

U nastavku su prikazane tablice s procijenjenim parametrima modela,  $k_1$  i  $k_2$  i vrijednostima korijena srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno izmjenjenih koncentracija i teorijskih koncentracija izračunatih prema pretpostavljenom modelu (tablice 4.46 – 4.52).

**Tablica 4.46.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0}=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T= 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t=120 \text{ min}$ ,  $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P= 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

	254 nm, 8 W			365 nm, 8 W		
	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
fotokatalizator uz vanjsku cijev fotoreaktora	0,0047	0,0008	0,0120	0,00034	0,0001	0,0231
fotokatalizator na unutarnjoj cijevi fotoreaktora	0,0008	0,0001	0,0577	0,00026	0,00008	0,0162

**Tablica 4.47.** Utjecaj temperature na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0}=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t=120 \text{ min}$ ,  $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P= 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

T, °C	254 nm, 8 W			365 nm, 8 W		
	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
25	0,0041	0,0014	0,0170	0,00036	0,00040	0,0194
35	0,0043	0,0014	0,0315	-	-	-
50	0,0126	0,0015	0,0570	0,00065	0,000375	0,0288
65	0,0070	0,0021	0,0305	-	-	-
70	-	-	-	0,00070	0,000370	0,0282
75	0,0037	0,0031	0,0322	-	-	-

**Tablica 4.48.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0}=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t=120 \text{ min}$ ,  $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P= 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	254 nm, 8 W			365 nm, 8 W		
	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
0	0,0041	0,0020	0,0136	0,00027	0,00010	0,0193
100	0,0054	0,0022	0,0132	0,00033	0,00014	0,0184
200	0,0048	0,0024	0,0178	0,00050	0,00020	0,0532
300	0,0042	0,0034	0,0205	0,00061	0,00031	0,0326
400	0,0105	0,0045	0,0154	-	-	-
500	-	-	-	0,00073	0,00041	0,0533

**Tablica 4.49.** Utjecaj protoka zraka pri aeraciji na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0}=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t=120 \text{ min}$ ,  $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P= 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	365 nm, 15 W		
	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
0	0,00053	0,00020	0,0414
100	0,00047	0,00028	0,0339
200	0,00058	0,00032	0,0347
300	0,00079	0,00048	0,0344

**Tablica 4.50.** Utjecaj početne koncentracije terbutilazina na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $t=120 \text{ min}$ ,  $Q= 200 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda= 365 \text{ nm}$ ,  $P= 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

$c_{(TBA)_0}$	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
5,0	0,00019	0,00010	0,0148
2,5	0,00024	0,00007	0,0071
1,0	0,00010	0,00002	0,0005
0,5	0,00003	0,00001	0,0004

**Tablica 4.51.** Utjecaj izvora zračenja na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c_{(TBA),0}=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t=120 \text{ min}$ ,  $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

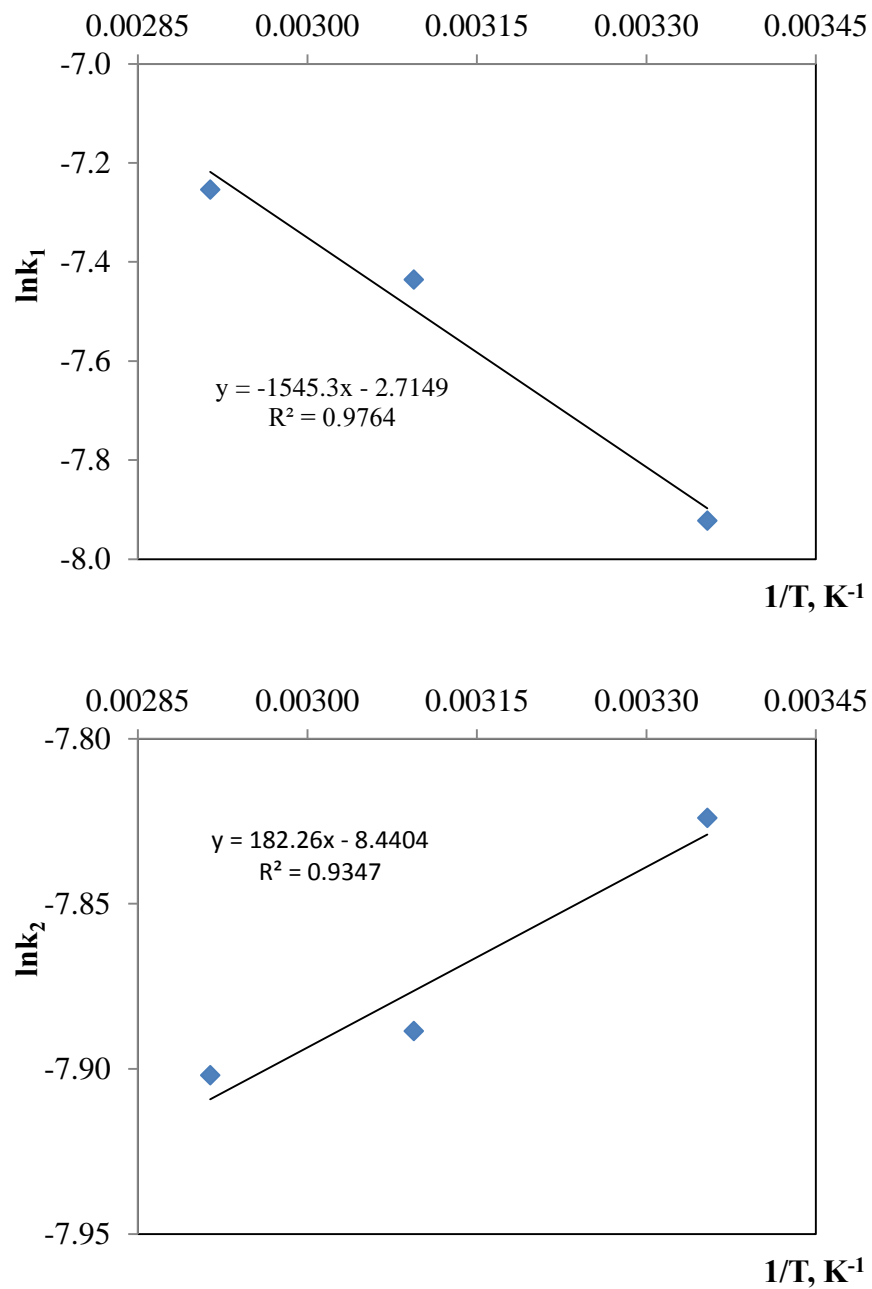
Izvor zračenja	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
254 nm, 8 W	0,0042	0,0020	0,0230
365 nm, 8 W	0,00027	0,00010	0,0181
365 nm, 15 W	0,00053	0,00021	0,0436
395 nm, 7,2W	0,00014	0,00005	0,0141

**Tablica 4.52.** Utjecaj izvora zračenja na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje terbutilazina tijekom 24 sata ( $c_{(TBA),0}=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t=1440 \text{ min}$ ,  $Q= 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 5$ )

Izvor zračenja	$k_1, \text{ min}^{-1}$	$k_2, \text{ min}^{-1}$	SD
254 nm, 8 W	0,0042	0,0020	0,0202
365 nm, 15 W	0,00057	0,00019	0,0358

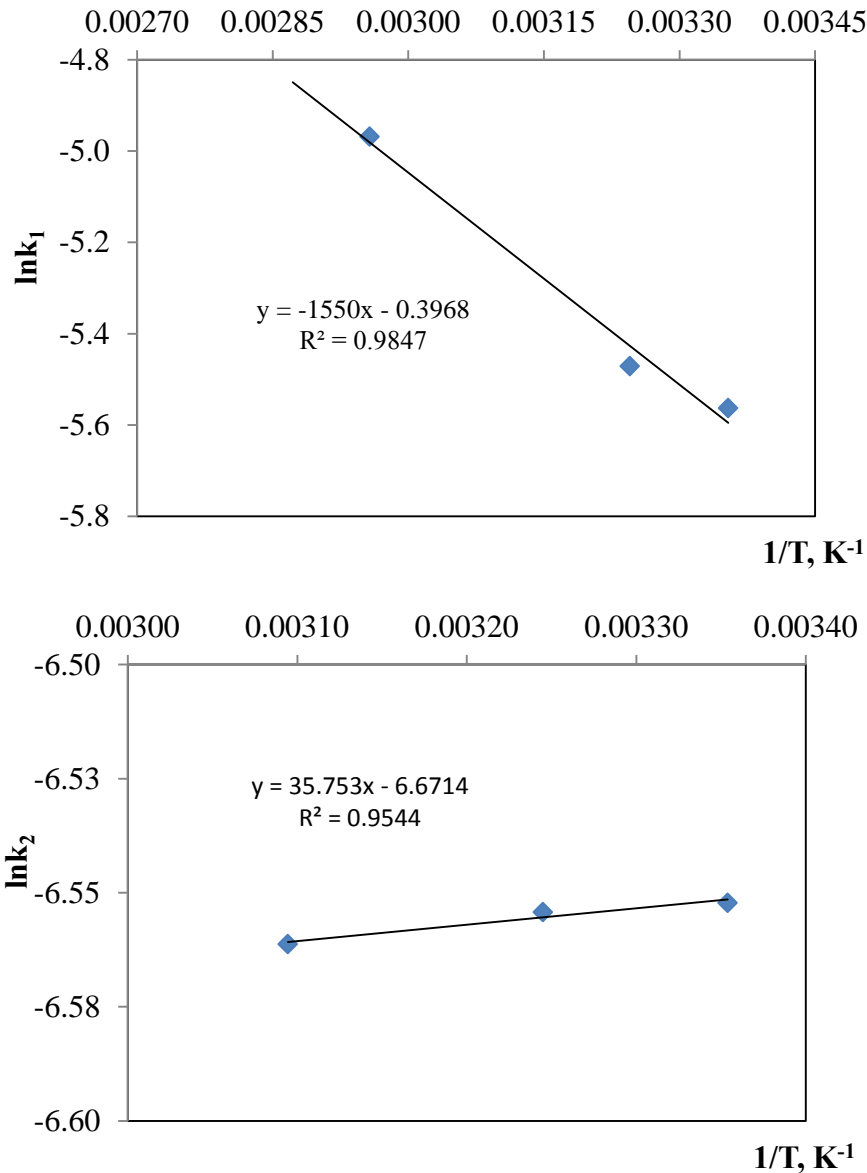
Na temelju usporedbe eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim iz modela možemo zaključiti da u slučaju UV-C zračenja model puno bolje opisuje sustav sa fotokatalizatorom smještenim uz unutarnju stjenku reaktora, što ukazuje na različiti mehanizam reakcije u slučaju centralnog položaja, zbog manjeg utjecaja fotolitičke reakcije (tablica 4.46.). Sukladno očekivanjima, uz UV-C zračenje dobivene su veće vrijednosti konstanti brzina reakcije koje uključuju doprinos fotokatalitičke i fotolitičke razgradnje. Isto tako potvrđeno je da povećanjem intenziteta zračenja raste konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje (tablica 4.51.). Korištenjem izvora zračenja veće snage (15 W u odnosu na 8 W) dobivena je gotovo dvostruko veća konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje. Iz rezultata prikazanih u tablicama 4.46. do 4.52. može se zaključiti da je postignuto jako dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelom, posebno za sustav koji uključuje UV-C izvor zračenja, što ukazuje da se predloženi model može uspješno primijeniti za opisivanje eksperimentalnog sustava izučavanog u ovom radu.

Da bi se odredile pripadajuće vrijednosti energije aktiviranja,  $E_a$  prikazana je zavisnost konstanti brzine reakcije o temperaturi prema Arrhenousovom izrazu (slika 4.102.).



**Slika 4.102.** Zavisnost konstanti brzine reakcije,  $k_1$  i  $k_2$  o temperaturi i provjera s Arrhenousovom izrazom - fotokatalitička razgradnja terbutilazina i nastajanje cijanurne kiseline u uvjetima UV-A zračenja ( $C_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

Pripadajuće vrijednosti energija aktiviranja,  $E_a$  i značajki frekvencije,  $A_r$ , za fotokatalitičku razgradnju terbutilazina u uvjetima UV-A i UV-C zračenja navedene su u tablici 4.53. S obzirom na već spomenuti mali broj istraživanja sa terbutilazinom kao modelnom komponentom, u literaturi nisu pronađene energije aktiviranja za takve sustave.



**Slika 4.103.** Zavisnost konstanti brzine reakcije,  $k_1$  i  $k_2$  o temperaturi i provjera s Arrhenousovom izrazom - fotokatalitička razgradnja terbutilazina i nastajanje cijanurne kiseline u uvjetima UV-C zračenja ( $C_{(TBA),0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

Iz pripadajućih nagiba pravaca prikazanih na slikama 4.102. i 4.103. određene su energije aktivacije, a dobivene vrijednosti prikazane u tablici 4.53.

**Tablica 4.53.** Vrijednosti srednjeg kvadrata odstupanja  $R^2$ , Arrheniusove značajke,  $A_r$  i energije aktiviranja,  $E_a$ , dobivene u uvjetima UV-A i UV-C zračenja pri fotokatalitičkoj razgradnji terbutilazina

	UV-A $k_1$	UV-C $k_1$	UV-A $k_2$	UV-C $k_2$
$E_a$ , $\text{kJmol}^{-1}$	12,84	12,88	-1,51	-0,29
$A_r$ , $\text{min}^{-1}$	0,1136	0,6725	0.0002	0.0013
$R^2$	0,9764	0,9847	0,9347	0,9544

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 4.53. može se uočiti da su dobivene vrlo male vrijednosti za energije aktiviranja, bez obzira na primijenjeni izvor UV zračenja. Za reakciju nastajanja cijanurne kiseline, energija aktiviranja približno je jednaka 0. Dobivene vrijednosti, ukazuju da se konstanta brzine reakcije gotovo ne mijenja sa promjenom temperature. Na temelju dobivenih malih vrijednosti za energije aktiviranja može se zaključiti da je fotokatalitička razgradnja terbutilazina do cijanurne kiseline kao konačnog produkta reakcije primjer temperaturno neosjetljive reakcije. Iz toga proizlazi da promjena temperature u radnom području od 20 do 70 °C ne utječe značajno na ukupnu brzinu fotokatalitičke razgradnje, što je prihvatljivo s obzirom na ekonomske aspekte i mogućnosti primjene u realnim sustavima.

## 5. ZAKLJUČCI

U radu je provedeno opsežno teorijsko i eksperimentalno istraživanje fotokatalitičke razgradnje herbicida koji mogu biti prisutni u procjednim i otpadnim vodama. Kao modelne komponente izabrana su tri herbicida, koji se često primjenjuju u praksi kao sastavne komponente komercijalnih pripravaka, a predstavnici su karakterističnih skupina herbicida: *terbutilazin*- triazinski herbicid, *dikamba* - organoklorni derivat benzojeve kiseline i *acetoklor* - predstavnik kloracetanilidnih herbicida. Eksperimentalna istraživanja provedena su u nekoliko različitih izvedbi laboratorijskih fotokatalitičkih reaktora zbog utvrđivanja odnosa između fizičko-kemijskih i fotokatalitičkih značajki pripremljenog imobiliziranog sloja te u cilju predlaganja odgovarajućih kinetičkih i reaktorskih modela. Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata i provedene rasprave mogu se izvesti sljedeći zaključci:

### *Priprava fotokatalizatora*

- Uspješno je razvijena metoda imobilizacije  $\text{TiO}_2$  na odgovarajući nosač (stakleno platno) uz primjenu kitozana kao aditiva. Na taj način pripremljen je fotokatalitički modul koji omogućava fleksibilnost rada i može se primijeniti u realnim sustavima.
- Detaljno su ispitane fizičko-kemijske značajke fotokatalitičkog sloja i utvrđena je uloga kitozana. Ustanovljeno je da kitozan pridonosi poboljšanju adsorpcijskih svojstava fotokatalizatora, što je objašnjeno prisutnošću hidroksilnih i aminoskupina koje su odgovorne za adsorpciju organskih modelnih spojeva na površini sloja fotokatalizatora.
- Usporedbom različitih komercijalnih izvora  $\text{TiO}_2$  (PC100 i PC500 - *Millennium* i P25 - *Degussa/Evonik*) nađeno je da najbolja svojstva pokazuje  $\text{TiO}_2$  P25.
- Kemijska stabilnost imobiliziranog fotokatalitičkog sloja ispitana je mjerenjem ukupnog organskog ugljika i titanija ispranog s površine fotokatalizatora pri različitim pH vrijednostima reakcijske smjese (pH = 5 – 9) u prisutnosti te u odsutnosti UV zračenja. Nađeno je da se prethodnom obradom (kondicioniranjem) fotokatalitičkog sloja pri pH 5 dobiva vrlo stabilan sloj koji se može primijeniti u širokom području radnih uvjeta.



***Preliminarna ispitivanja***

- Preliminarnim ispitivanjima određeno je vrijeme potrebno za postizanje ravnotežne adsorpcije reaktanta na površini imobiliziranog sloja pri različitim protocima recirkulacije reakcijske smjese, koje je iznosilo ca. 30 minuta od početka reakcije.
- Ustanovljeno je da optimalna vrijednost pH za fotokatalitičku razgradnju na TiO<sub>2</sub>/kitozanu iznosi 5,5.
- U odsutnosti UV zračenja i fotokatalizatora zanemariva je toplinska razgradnja herbicida u području temperatura korištenih u ovom radu (T= 20 – 70 °C).
- Dodatak kitozana dovodi do promjene izoelektrične točke modificiranog fotokatalizatora (TiO<sub>2</sub>/kitozan) u odnosu na izvorni, nemodificirani TiO<sub>2</sub> (pH 6,25 u odnosu na 5,50).
- Kalciniranje komercijalnog TiO<sub>2</sub> (P25) katalizatora pri temperaturi od 500°C ne dovodi do poboljšanja fotokatalitičkih značajki imobiliziranog sloja TiO<sub>2</sub>/kitozan fotokatalizatora.
- Primjenom LC-MS analize utvrđeni su potencijalni međuproducti razgradnje terbutilazina (6-deizopropilatrazin, desetilterbutilazin, acetamidoterbutilazin, hidroksiterbutilazin), čime je omogućeno bolje razumijevanje mehanizama fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ispitanih u nastavku istraživanja.

***Utjecaj radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičke reakcije***

- Promjena intenziteta miješanja utječe na debljinu graničnog sloja odnosno brzinu međufazne difuzije, a samim time i na brzinu fotokatalitičke reakcije na površini fotokatalizatora.
- U uvjetima UV-A zračenja ne dolazi do fotolitičke razgradnje terbutilazina (osim uz primjenu lampe veće snage, tj. 15 W), dok u prisutnosti UV-C lampe cijanurna kiselina kao konačni produkt fotorazgradnje terbutilazina uglavnom nastaje fotokatalitičkom razgradnjom, a tek u manjoj mjeri fotolitičkom razgradnjom.
- S porastom protoka recirkulacije reakcijske smjese raste koncentracija cijanurne kiseline, što se može objasniti smanjenjem otpora međufaznom prijenosu cijanurne kiseline kroz granicu faza do mase fluida.

- Brzina fotokatalitičke razgradnje raste s povećanjem protoka zraka za aeraciju reakcijske smjese zbog utjecaja koncentracije kisika na brzinu rekombinacije parova elektron-šupljina. Postoji povezanost između protoka aeracije i nastajanja međuprodukata.
- Porast temperature reakcijske smjese od 25 do 75°C ne utječe značajno na brzinu fotorazgradnje terbutilazina u promatranom sustavu.
- Smještaj imobiliziranog sloja fotokatalizatora neposredno uz stijenku reaktora pokazao se najboljim rješenjem, zbog postizanja maksimalne površine katalizatora te zbog bolje izloženosti fotokatalizatora izvoru UV zračenja.
- Acetoklor se može tek djelomično fotolitički razgraditi uz primjenu UV-A lampe, dok se dikamba, slično kao i terbutilazin, može razgraditi fotokatalitički i fotolitički u uvjetima UV-C zračenja.
- Istraživanja fotokatalitičke razgradnje smjese triju herbicida pokazala su iste karakteristične trendove dobivene pri razgradnji pojedinačnih herbicida.

#### ***Matematičko modeliranje fotokatalitičkog reaktora***

- Predložen je ukupni model sustava koji uključuje model cijevnog reaktora s idealnim strujanjem u nestacionarnom radu te model aeratora u nestacionarnom radu, kao dva podsustava koji su međusobno povezani pomoću ulaznih odnosno izlaznih protoka reakcijske smjese. Uzrok nestacionarnosti je vremenska promjena koncentracije reaktanta u oba podsustava. U cijevnom (anularnom) reaktoru, osim vremenske promjene koncentracije postoji i promjena koncentracije po dužini reaktora.
- Za opisivanje kinetike procesa pretpostavljen je kinetički model slijedne reakcije, koji uključuje razgradnju terbutilazina do odgovarajućih međuprodukata u prvom stupnju te razgradnju međuprodukata do cijanurne kiseline u drugom stupnju.
- Model cijevnog reaktora predstavljen je parcijalnom diferencijalnom jednačbom hiperboličkog tipa koja je riješena primjenom metoda karakteristika odnosno pomoću zamjene varijabli. Model aeratora dan je jednačbom koja je riješena analitički uz odgovarajuće početne uvjete.

- Određeni su ključni parametri modela, tj. odgovarajuće konstante brzine reakcije ( $k_1$  i  $k_2$ ) te vrijednosti energije aktiviranja ( $E_a$ ) i značajki frekvencija ( $A_r$ ). Za procjenu parametara modela korištena je Nelder-Meadova metoda nelinearnog optimiranja.
- Ocjena prihvatljivosti modela provedena je usporedbom eksperimentalno određenih koncentracija (terbutilazina i cijanurne kiseline) i teorijskih vrijednosti dobivenih prema pretpostavljenom modelu. Postignuto je jako dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelom što ukazuje da se predloženi model može uspješno primijeniti za opisivanje eksperimentalnog sustava izučavanog u ovom radu.
- S obzirom na male vrijednosti energija aktiviranja zaključeno je da je fotokatalitička razgradnja terbutilazina do cijanurne primjer temperaturno neosjetljive reakcije. Ovo opažanje je od velike praktične važnosti, jer ukazuje na ekonomsku prihvatljivost izučavanog procesa i mogućnost njegove primjene u realnim sustavima bez većih ekonomskih ograničenja.

## 6. LITERATURA

1. K. V. Plakas and A. J. Karabelas: Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review, *Desalination*, **287**(2012) 255-265.
2. S. Navarro, N. Vela, M. José Giménez and G. Navarro: Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions, *Science of the Total Environment*, **329**(2004) 87-97.
3. C. Mouvet, R. Jeannot, H. Riolland and C. Maciag: Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions, *Chemosphere*, **35**(1997) 1083-1097.
4. C. Wilson and C. Tisdell: Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs, *Ecological Economics*, **39**(2001) 449-462.
5. M. F. Legrand, E. Costentin and A. Bruchet: Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters, *Environmental Technology*, **12**(1991) 985-996.
6. G. M. Clark and D. A. Goolsby: Occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi River, *Science of the Total Environment*, **248**(2000) 101-113.
7. C. Wilson: Environmental and human costs of commercial agricultural production in South Asia, *International Journal of Social Economics*, **27**(2000) 816-846.
8. R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi and B. M. Gawlik: Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in groundwater, *Water Research*, **44**(2010).
9. L. Ghimici and M. Nichifor: Separation of TiO<sub>2</sub> particles from water and water/methanol mixtures by cationic dextran derivatives, *Carbohydrate Polymers*, **98**(2013) 1637-1643.
10. T. Szabó, Á. Veres, E. Cho, J. Khim, N. Varga and I. Dékány: Photocatalyst separation from aqueous dispersion using graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **433**(2013) 230-239.
11. S. Sakohara, R. Hinago and H. Ueda: Compaction of TiO<sub>2</sub> suspension by using dual ionic thermosensitive polymers, *Separation and Purification Technology*, **63**(2008) 319-323.
12. D. Suryaman, K. Hasegawa, S. Kagaya and T. Yoshimura: Continuous flow photocatalytic treatment integrated with separation of titanium dioxide on the removal of phenol in tap water, *Journal of Hazardous Materials*, **171**(2009) 318-322.

13. U. I. Gaya and A. H. Abdullah: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**(2008) 1-12.
14. H. D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M. I. Litter, W. F. Jardim, C. Lizama, J. Freer and J. Fernández: Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **181**(2006) 188-194.
15. S. Parra, S. Elena Stanca, I. Guasaquillo and K. Ravindranathan Thampi: Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**(2004) 107-116.
16. S. Mozia, A. Heciak, D. Darowna and A. W. Morawski: A novel suspended/supported photoreactor design for photocatalytic decomposition of acetic acid with simultaneous production of useful hydrocarbons, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **236**(2012) 48-53.
17. A. Rachel, M. Subrahmanyam and P. Boule: Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**(2002) 301-308.
18. G. Mascolo, R. Comparelli, M. L. Curri, G. Lovecchio, A. Lopez and A. Agostiano: Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, **142**(2007) 130-137.
19. D. Gumy, A. G. Rincon, R. Hajdu and C. Pulgarin: Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study, *Solar Energy*, **80**(2006) 1376-1381.
20. T. Ahmad, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad: Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, **28**(2010) 231-271.
21. F. Plavšić and I. Žuntar: *Uvod u analitičku toksikologiju*, Školska knjiga, **2006**.
22. J. Wayland Jackson Hayes: Chapter 82. iz: Robert Krieger Hayes' *Handbook of Pesticide Toxicology*. Elsevier Inc., Riverside, California, 2011, p. 2392.
23. P. K. Gupta: Chapter 54 - Toxicity of herbicides. iz: Ramesh Gupta *Veterinary Toxicology (Second Edition)*. Academic Press, Boston, 2012, str. 631-652.

24. W. Heri, F. Pfister, B. Carroll, T. Parshley and J. B. Nabors: Chapter 3 - Production, Development, and Registration of Triazine Herbicides. iz: M. LeBaron Homer, et al. *The Triazine Herbicides*. Elsevier, San Diego, 2008, str. 31-43.
25. F. Ackerman: The Economics of Atrazine, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, **13**(2007) 437-445.
26. R. J. Kavlock: Chapter 34 - Pesticides as Endocrine-Disrupting Chemicals. iz: I. Krieger Robert and C. Krieger William *Handbook of Pesticide Toxicology (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, 2001, str. 727-746.
27. Cornell University, *Extension Toxicology Network - Acetochlor*, dostupno na: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/24d-captan/acetochlor-ext.html>, 01.08.2015.
28. Chloroacetanilides. iz: *Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators*. The Royal Society of Chemistry, 1998, str. 179-218.
29. R. Oliveira, Jr., W. Koskinen, C. Graff, J. Anderson, D. Mulla, E. Nater and D. Alonso: Acetochlor Persistence in Surface and Subsurface Soil Samples, *Water, Air, & Soil Pollution*, **224**(2013) 1-9.
30. I. Jablonkai: Microbial and Photolytic Degradation of the Herbicide Acetochlor, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **78**(2000) 1-8.
31. H. Sabik, R. Jeannot and B. Rondeau: Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters, *Journal of Chromatography A*, **885**(2000) 217-236.
32. D. Pimentel, H. Acquay, M. Biltonen, P. Rice, M. Silva, J. Nelson, V. Lipner, S. Giordano, A. Horowitz and M. D'Amore: Environmental and Economic Costs of Pesticide Use, *Bioscience*, **42**(1992) 750-760.
33. M. A. Tisseau, N. Fauchon, J. Cavard and T. Vandeveld: Pesticide contamination of water resources: A case study - the rivers in the Paris region, *Water Science and Technology*, **34**(1996) 147-152.
34. M. Garmouma, M. J. Teil, M. Blanchard and M. Chevreuil: Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France), *Science of the Total Environment*, **224**(1998) 93-107.
35. D. W. Kolpin, E. M. Thurman, E. A. Lee, M. T. Meyer, E. T. Furlong and S. T. Glassmeyer: Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States, *Science of the Total Environment*, **354**(2006) 191-197.

36. I. K. Konstantinou, D. G. Hela and T. A. Albanis: The status of pesticidepollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels, *Environmental Pollution*, **141**(2006) 555–570.
37. R. J. Gilliom: Pesticides in U.S. streams and groundwater, *Environmental science & technology*, **41**(2007) 3408-3414.
38. L. Guzzella, F. Pozzoni and G. Giuliano: Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy, *Environmental Pollution*, **142**(2006) 344-353.
39. P. Bottoni and E. Funari: Criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality, *Science of the Total Environment*, **123–124**(1992) 581-590.
40. F. Botta, N. Fauchon, H. Blanchoud, M. Chevreuil and B. Guery: Phyt'Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface watercontamination with urban pesticides, *Chemosphere*, **86**(2012) 166-176.
41. K. Grunewald, W. Schmidt, C. Unger and G. Hanschmann: Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany), *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **164**(2001) 65-70.
42. A. C. Gerecke, M. Schärer, H. P. Singer, S. R. Müller, R. P. Schwarzenbach, M. Sägesser, U. Ochsenbein and G. Popow: Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants—current situation and reduction potential, *Chemosphere*, **48**(2002) 307-315.
43. H. Blanchoud, F. Farrugia and J. M. Mouchel: Pesticide uses and transfers in urbanised catchments, *Chemosphere*, **55**(2004) 905-913.
44. C. Skark, N. Zullei-Seibert, U. Willme, U. Gatzemann and C. Schlett: Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water, *Pest Management Science*, **60**(2004) 525-530.
45. M. Neumann, R. Schulz, K. Schäfer, W. Müller, W. Mannheller and M. Liess: The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams, *Water Research*, **36**(2002) 835-842.
46. R. Loos, B. M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini and G. Bidoglio: EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution*, **157**(2009) 561-568.
47. K. K. Barnes, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer and L. B. Barber: A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in

- the United States — I) Groundwater, *Science of the Total Environment*, **402**(2008) 192-200.
48. M. J. Focazio, D. W. Kolpin, K. K. Barnes, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, L. B. Barber and M. E. Thurman: A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources, *Science of the Total Environment*, **402**(2008) 201-216.
49. AZO: *Izvešće o stanju okoliša u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2005. - 2008.*, Agencija za zaštitu okoliša, Zagreb, **2012**.
50. C. Colosio and A. Moretto: Pesticides. iz: Kris Heggenhougen *International Encyclopedia of Public Health*. Academic Press, Oxford, 2008, str. 59-66.
51. M. Younes and H. Galal-Gorchev: Pesticides in drinking water—A case study, *Food and Chemical Toxicology*, **38, Supplement 1**(2000) S87-S90.
52. M. Margni, D. Rossier, P. Crettaz and O. Jolliet: Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **93**(2002) 379-392.
53. M. Nasterlack: Pesticide Exposure and Human Cancer. iz: O. Nriagu Jerome *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, 2011, str. 412-418.
54. C. Bolognesi and F. D. Merlo: Pesticides: Human Health Effects. iz: O. Nriagu Jerome *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, 2011, str. 438-453.
55. C. Bolognesi: Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, **543**(2003) 251-272.
56. H. I. Zeligler: Chapter 14 - Pesticides. iz: *Human Toxicology of Chemical Mixtures (Second Edition)*. William Andrew Publishing, Oxford, 2011, str. 173-185.
57. WHO: *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009.*, WHO Press, World Health Organization, Geneva, **2010**.
58. R. Juraske, C. L. Mutel, F. Stoessel and S. Hellweg: Life cycle human toxicity assessment of pesticides: Comparing fruit and vegetable diets in Switzerland and the United States, *Chemosphere*, **77**(2009) 939-945.
59. A. T. Shawaqfeh: Removal of Pesticides from Water Using Anaerobic-Aerobic Biological Treatment, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **18**(2010) 672-680.
60. M. P. Ormad, N. Miguel, A. Claver, J. M. Matesanz and J. L. Ovelleiro: Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere*, **71**(2008) 97-106.



61. A. Kouras, A. Zouboulis, C. Samara and T. Kouimtzis: Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine, *Chemosphere*, **30**(1995) 2307-2315.
62. J. Zolgharnein, A. Shahmoradi and J. Ghasemi: Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review, *CLEAN – Soil, Air, Water*, **39**(2011) 1105-1119.
63. M. Rodríguez: *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*, PhD thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona, **2003**.
64. N. L. Nemerow: Chapter 8 - Removal of organic dissolved solids. iz: Nemerow Nelson Leonard *Industrial Waste Treatment*. Butterworth-Heinemann, Burlington, 2007, str. 105-148.
65. H. Gulyas: Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, **36**(1997) 9-16.
66. M.-W. Chang and J.-M. Chern: Stripping of organic compounds from wastewater as an auxiliary fuel of regenerative thermal oxidizer, *Journal of Hazardous Materials*, **167**(2009) 553-559.
67. J. Sutherland, C. Adams and J. Kekobad: Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters, *Water Research*, **38**(2004) 193-205.
68. X. Quan, F. Wang, Q. Zhao, T. Zhao and J. Xiang: Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **170**(2009) 983-988.
69. S. Guštin and R. Marinšek-Logar: Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent, *Process Safety and Environmental Protection*, **89**(2011) 61-66.
70. A. Bonmatí and X. Flotats: Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion, *Waste Management*, **23**(2003) 261-272.
71. D. P. Harrison, K. T. Valsaraj and D. M. Wetzel: Air stripping of organics from ground water, *Waste Management*, **13**(1993) 417-429.
72. H. Mahmud, A. Kumar, R. M. Narbaitz and T. Matsuura: Mass transport in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers: effect of toluene in aqueous feed, *Journal of Membrane Science*, **209**(2002) 207-219.

73. Y. Miyake and M. Suzuki: Removal of trichloroethylene from air stripping off-gas by adsorption on activated carbon fibre, *Gas Separation & Purification*, **7**(1993) 229-234.
74. R.-S. Juang, S.-H. Lin and M.-C. Yang: Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers, *Journal of Membrane Science*, **255**(2005) 79-87.
75. D. Lisitsin, D. Hasson and R. Semiat: The potential of CO<sub>2</sub> stripping for pretreating brackish and wastewater desalination feeds, *Desalination*, **222**(2008) 50-58.
76. D. Cazoir, L. Fine, C. Ferronato and J. M. Chovelon: Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, **235–236**(2012) 159-168.
77. O. Ayyildiz, P. R. Anderson and R. W. Peters: Laboratory batch experiments of the combined effects of ultrasound and air stripping in removing CCl<sub>4</sub> and 1,1,1-TCA from water, *Journal of Hazardous Materials*, **120**(2005) 149-156.
78. X. Shibin, X. Shuichun and Z. Changqing: Removal of organic pollutants from 2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine (TCB) industrial wastewater by micro-electrochemical oxidation and air-stripping, *Journal of Hazardous Materials*, **144**(2007) 159-163.
79. J.-S. Guo, A. A. Abbas, Y.-P. Chen, Z.-P. Liu, F. Fang and P. Chen: Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, **178**(2010) 699-705.
80. K. Košutić, L. Furač, L. Sipos and B. Kunst: Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, **42**(2005) 137-144.
81. S. Sanches, A. Penetra, A. Rodrigues, E. Ferreira, V. V. Cardoso, M. J. Benoliel, M. T. Barreto Crespo, V. J. Pereira and J. G. Crespo: Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources, *Separation and Purification Technology*, **94**(2012) 44-53.
82. H. Hindin, P. J. Bennett and S. S. Narayanan: Organic compounds removed by reverse osmosis, *Water & sewage works*, **116**(1969) 466-470.
83. S. T. Kolaczowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas and D. B. McLurgh: Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design, *Chemical Engineering Journal*, **73**(1999) 143-160.

84. H. Debellefontaine, F. X. Cammas, G. Deiber, J. N. Foussard and P. Reilhac: Wet air oxidation: Kinetics of reaction, carbon dioxide equilibrium and reactor design - an overview, *Water Science and Technology*, **35**(1997) 111-118.
85. Y. Khan, G. K. Anderson and D. J. Elliott: Wet oxidation of activated sludge, *Water Research*, **33**(1999) 1681-1687.
86. H. Debellefontaine and J. N. Foussard: Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe, *Waste Management*, **20**(2000) 15-25.
87. S. Collado, A. Laca and M. Diaz: Decision criteria for the selection of wet oxidation and conventional biological treatment, *Journal of Environmental Management*, **102**(2012) 65-70.
88. K. V. Padoley, P. D. Tembhekar, T. Saratchandra, A. B. Pandit, R. A. Pandey and S. N. Mudliar: Wet air oxidation as a pretreatment option for selective biodegradability enhancement and biogas generation potential from complex effluent, *Bioresource Technology*, **120**(2012) 157-164.
89. J. Grimshaw: Chapter 1 - Electrochemical Oxidation and Reduction of Organic Compounds. iz: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000, str. 1-26.
90. O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia and G. Silvestri: Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl, *Water Research*, **43**(2009) 2260-2272.
91. F. Feki, F. Aloui, M. Feki and S. Sayadi: Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor, *Chemosphere*, **75**(2009) 256-260.
92. L. Li and Y. Liu: Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, **161**(2009) 1010-1016.
93. L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino and S. N. Kaul: A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent, *Water Research*, **35**(2001) 2129-2136.
94. I. Ihara, K. Umetsu, K. Kanamura and T. Watanabe: Electrochemical oxidation of the effluent from anaerobic digestion of dairy manure, *Bioresource Technology*, **97**(2006) 1360-1364.
95. B. Boye, E. Brillas, B. Marselli, P.-A. Michaud, C. Comninellis, G. Farnia and G. Sandonà: Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid

- medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, **51**(2006) 2872-2880.
96. M. Sievers: 4.13 - Advanced Oxidation Processes. iz: Wilderer Peter *Treatise on Water Science*. Elsevier, Oxford, 2011, str. 377-408.
97. P. Chelme-Ayala, M. G. El-Din and D. W. Smith: Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process, *Water Research*, **44**(2010) 2221-2228.
98. S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Péringier and C. Pulgarin: Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon, *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**(2000) 153-168.
99. C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania and P. Péringier: Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants, *Catalysis Today*, **54**(1999) 341-352.
100. I. Arslan-Alaton, E. U. Cokgor and B. Koban: Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation, *Journal of Hazardous Materials*, **146**(2007) 453-458.
101. A. M. Braun and E. Oliveros: How to evaluate photochemical methods for water treatment, *Water Science and Technology*, **35**(1997) 17-23.
102. B. A. Wols and C. H. M. Hofman-Caris: Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Research*, **46**(2012) 2815-2827.
103. F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero and C. Garcia: Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters, *Journal of Hazardous Materials*, **138**(2006) 278-287.
104. P. Kewu and G. Wenqi: Biodegradability enhancement of municipal landfill leachate, *Water Science and Engineering*, **1**(1998) 89-98.
105. G. Bitton: *Wastewater microbiology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2005**.
106. M. Singh and R. K. Srivastava: Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **6**(2011) 3-13.

107. E. Marañón, L. Castrillón, Y. Fernández-Nava, A. Fernández-Méndez and A. Fernández-Sánchez: Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant, *Journal of Hazardous Materials*, **156**(2008) 538-544.
108. E. Neczaj, M. Kacprzak, T. Kamizela, J. Lach and E. Okoniewska: Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater, *Desalination*, **222**(2008) 404-409.
109. The purification of drinking water by Ozonisation, *Public Health*, **27**(1913) 419.
110. A. P. Meijers: Quality aspects of ozonisation, *Water Research*, **11**(1977) 647-652.
111. A. M. Amat, A. Arques, M. A. Miranda and F. López: Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry, *Chemosphere*, **60**(2005) 1111-1117.
112. J. Hoigné and H. Bader: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**(1983) 173-183.
113. R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**(1999) 51-59.
114. H. Kusic, N. Koprivanac and A. L. Bozic: Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies, *Chemical Engineering Journal*, **123**(2006) 127-137.
115. F. Javier Benitez, J. L. Acero and F. J. Real: Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **89**(2002) 51-65.
116. P. Chelme-Ayala, M. G. El-Din, D. W. Smith and C. D. Adams: Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide, *Water Research*, **45**(2011) 2517-2526.
117. M. Zhou and L. Lei: An improved UV/Fe<sup>3+</sup> process by combination with electrocatalysis for p-nitrophenol degradation, *Chemosphere*, **63**(2006) 1032-1040.
118. J.-M. Herrmann and C. Guillard: Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *Surface chemistry and catalysis*, **23**(2000) 417-422.
119. L. Lhomme, S. Brosillon and D. Wolbert: Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO<sub>2</sub> coated media, *Chemosphere*, **70**(2008) 381-386.

120. G. L. Puma, B. Toepfer and A. Gora: Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale, *Catalysis Today*, **124**(2007) 124-132.
121. O. Autin, J. Hart, P. Jarvis, J. MacAdam, S. A. Parsons and B. Jefferson: Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics, *Water Research*, **46**(2012) 5655-5662.
122. W. Chu: Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Chemosphere*, **44**(2001) 935-941.
123. C. Tizaoui, K. Mezughi and R. Bickley: Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone oxidation techniques, *Desalination*, **273**(2011) 197-204.
124. I. A. Katsoyiannis, S. Canonica and U. von Gunten: Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Research*, **45**(2011) 3811-3822.
125. J. Staehelin and J. Hoigne: Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental science & technology*, **16**(1982) 676-681.
126. T. Kurbus, A. M. Le Marechal and D. B. Vončina: Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments*, **58**(2003) 245-252.
127. E. Oguz and B. Keskinler: Comparison among O<sub>3</sub>, PAC adsorption, O<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution, *Dyes and Pigments*, **74**(2007) 329-334.
128. M. Guedes Maniero, D. Maia Bila and M. Dezotti: Degradation and estrogenic activity removal of 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol by ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Science of the Total Environment*, **407**(2008) 105-115.
129. Y. Wu, C. Zhao, Q. Wang and K. Ding: Integrated effects of selected ions on 2,4,6-trinitrotoluene-removal by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, **132**(2006) 232-236.
130. Z. Qiang, C. Liu, B. Dong and Y. Zhang: Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process, *Chemosphere*, **78**(2010) 517-526.

131. I. Oller, S. Malato and J. A. Sánchez-Pérez: Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Science of the Total Environment*, **409**(2011) 4141-4166.
132. M. J. Farré, M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral and X. Domènech: Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation, *Desalination*, **211**(2007) 22-33.
133. D. M. Hamby: Site remediation techniques supporting environmental restoration activities—a review, *Science of the Total Environment*, **191**(1996) 203-224.
134. A. Fujishima and K. Honda: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **37**(1972).
135. A. Piscopo: *Chimie Solaire Et Traitements Photocatalytiques Des Eaux Polluees: Applications Aux Traitements Selectifs Et Exemples D'utilisation De Catalyseurs Supportes*, Université de Metz, Metz, **2002**.
136. H. d. Lasa, B. Serrano and M. Salaiques: *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, London, **2005**.
137. A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk and N. Serpone: Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology. iz: Steven L. Suib *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 2013, str. 1-47.
138. A. Primo and H. García: Chapter 6 - Solar Photocatalysis for Environment Remediation. iz: Steven L. Suib *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 2013, str. 145-165.
139. J.-M. Herrmann: Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **99**(2010) 461-468.
140. A. Mills and S. L. Hunte: An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**(1997) 1-35.
141. O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller: Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32**(2004) 33-177.
142. D. Chatterjee and S. Dasgupta: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **6**(2005) 186-205.
143. University of Colorado, *Mineral Structure Data*, dostupno na: <http://ruby.colorado.edu/~smyth min<sup>-1</sup>/tio2.html>, 09.06.2012.

144. Materials Science and Technology Division, Naval Research Laboratory, *Crystal Lattice Structures*, dostupno na: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>, 09.06.2012.
145. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler: Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science*, **297**(2002) 2243-2245.
146. C. Xu, R. Killmeyer, M. L. Gray and S. U. M. Khan: Enhanced carbon doping of n-TiO<sub>2</sub> thin films for photoelectrochemical water splitting, *Electrochemistry Communications*, **8**(2006) 1650-1654.
147. A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk: Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *Internal Journal of Hydrogen Energy*, **32**(2007) 2664-2672.
148. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy: A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(2007) 401-425.
149. O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller and V. Keller: Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion, *Journal of Catalysis*, **269**(2010) 179-190.
150. A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk: TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, **63**(2008) 515-582.
151. 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, *Catalysis Today*, **147**(2009) 1-59.
152. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima and K. Hashimoto: Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*, **351**(1999) 260-263.
153. T. Shokuhfar, S. Sinha-Ray, C. Sukotjo and A. L. Yarin: Intercalation of anti-inflammatory drug molecules within TiO<sub>2</sub> nanotubes, *RSC Advances*, **3**(2013) 17380-17386.
154. L. M. Sheppard and T. Abraham: *Sol Gel Processing of Ceramics and Glass*, Business Communications Company, United States, **2002**.
155. C. J. Brinker and G. W. Scherer: *Sol-Gel Science*, Academic Press, London, **1990**.



156. Y. L. Pang, A. Z. Abdullah and S. Bhatia: Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination*, **277**(2011) 1-14.
157. R. Leary and A. Westwood: Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon*, **49**(2011) 741-772.
158. S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann and V. Murugesan: Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst, *Water Research*, **38**(2004) 3001-3008.
159. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow and C. Saint: Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, **44**(2010) 2997-3027.
160. H.-S. Lee, T. Hur, S. Kim, J.-H. Kim and H.-I. Lee: Effects of pH and surface modification of TiO<sub>2</sub> with SiO<sub>x</sub> on the photocatalytic degradation of a pyrimidine derivative, *Catalysis Today*, **84**(2003) 173-180.
161. Y. Yang, X.-j. Li, J.-t. Chen and L.-y. Wang: Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**(2004) 517-522.
162. W. Lee, Y. R. Do, K. Dwight and A. Wold: Enhancement of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide with molybdenum (VI) oxide, *Materials Research Bulletin*, **28**(1993) 1127-1134.
163. J. M. Herrmann: Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today*, **24**(1995) 157-164.
164. F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam and R. Naidu: Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General*, **359**(2009) 25-40.
165. B. Neumann, P. Bogdanoff, H. Tributsch, S. Sakthivel and H. Kisch: Electrochemical Mass Spectroscopic and Surface Photovoltage Studies of Catalytic Water Photooxidation by Undoped and Carbon-Doped Titania, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(2005) 16579-16586.
166. S. Sakthivel and H. Kisch: Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**(2003) 4908-4911.

167. D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang and D. Yang: Carbon and Nitrogen Co-doped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**(2007) 2741-2746.
168. J. Yang, H. Bai, X. Tan and J. Lian: IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis—Nitrogen–carbon-doped TiO<sub>2</sub> film, *Applied Surface Science*, **253**(2006) 1988-1994.
169. H. Sun, S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé and Q. Li: Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, **162**(2010) 437-447.
170. S.-y. Yang, Y.-y. Chen, J.-g. Zheng and Y.-j. Cui: Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by surface fluorination in degradation of organic cationic compound, *Journal of Environmental Sciences*, **19**(2007) 86-89.
171. A. V. Vorontsov, E. N. Savinov and J. Zhensheng: Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **125**(1999) 113-117.
172. V. Krishna, N. Noguchi, B. Koopman and B. Moudgil: Enhancement of titanium dioxide photocatalysis by water-soluble fullerenes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**(2006) 166-171.
173. S. M. Rodríguez, C. Richter, J. B. Gálvez and M. Vincent: Photocatalytic degradation of industrial residual waters, *Solar Energy*, **56**(1996) 401-410.
174. G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng and G. Q. Lu: Titania-based photocatalysts-crystal growth, doping and heterostructuring, *Journal of Materials Chemistry*, **20**(2010) 831-843.
175. M. V. Shankar, K. K. Cheralathan, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan: Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by TiO<sub>2</sub>/H $\beta$ , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **223**(2004) 195-200.
176. B. K. Avasarala, S. R. Tirukkovalluri and S. Bojja: Photocatalytic degradation of monocrotophos pesticide—An endocrine disruptor by magnesium doped titania, *Journal of Hazardous Materials*, **186**(2011) 1234-1240.
177. X. Chen and S. S. Mao: Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews*, **107**(2007) 2891-2959.
178. Z. Gomzi: *Kemijski reaktori*, Hindus, Zagreb, **1998**.

179. C. Chen, S. Yang, Y. Guo, C. Sun, C. Gu and B. Xu: Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways, *Journal of Hazardous Materials*, **172**(2009) 675-684.
180. D. R. Stapleton, I. K. Konstantinou, D. Mantzavinos, D. Hela and M. Papadaki: On the kinetics and mechanisms of photolytic/TiO<sub>2</sub>-photocatalytic degradation of substituted pyridines in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **95**(2010) 100-109.
181. Y. Souissi, S. Bouchonnet, S. Bourcier, K. O. Kusk, M. Sablier and H. R. Andersen: Identification and ecotoxicity of degradation products of chloroacetamide herbicides from UV-treatment of water, *Science of The Total Environment*, **458–460**(2013) 527-534.
182. A. J. Cessna: Chapter 23 - Nonbiological Degradation of Triazine Herbicides: Photolysis and Hydrolysis. iz: M. LeBaron Homer, et al. *The Triazine Herbicides*. Elsevier, San Diego, 2008, str. 329-353.
183. H. D. Burrows, M. Canle L, J. A. Santaballa and S. Steenken: Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **67**(2002) 71-108.
184. S. Sanches, M. T. Barreto Crespo and V. J. Pereira: Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Research*, **44**(2010) 1809-1818.
185. O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun: Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, **93**(1993) 671-698.
186. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, **95**(1995) 69-96.
187. M. I. Litter: Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**(1999) 89-114.
188. T. Jurina, S. Terzić, M. Ahel, S. Stipičević, D. Kontrec, Ž. Kurtanjek and N. Udiković-Kolić: Catabolism of terbuthylazine by mixed bacterial culture originating from s-triazine-contaminated soil, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **98**(2014) 7223-7232.
189. S. n. Navarro, S. Bermejo, N. Vela and J. n. Hernández: Rate of Loss of Simazine, Terbuthylazine, Isoproturon, and Methabenzthiazuron during Soil Solarization, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**(2009) 6375-6382.
190. K. Lányi and Z. Dinya: Photodegradation study of some triazine-type herbicides, *Microchemical Journal*, **75**(2003) 1-13.

191. Y. Sanlaville, S. Guittonneau, M. Mansour, E. A. Feicht, P. Meallier and A. Kettrup: Photosensitized degradation of terbuthylazine in water, *Chemosphere*, **33**(1996) 353-362.
192. M. L. Hladik, J. J. Hsiao and A. L. Roberts: Are Neutral Chloroacetamide Herbicide Degradates of Potential Environmental Concern? Analysis and Occurrence in the Upper Chesapeake Bay, *Environmental Science & Technology*, **39**(2005) 6561-6574.
193. M.-C. Dictor, N. Baran, A. Gautier and C. Mouvet: Acetochlor mineralization and fate of its two major metabolites in two soils under laboratory conditions, *Chemosphere*, **71**(2008) 663-670.
194. M. S. Mills, I. R. Hill, A. C. Newcombe, N. D. Simmons, P. C. Vaughan and A. A. Verity: Quantification of acetochlor degradation in the unsaturated zone using two novel in situ field techniques: comparisons with laboratory-generated data and implications for groundwater risk assessments, *Pest Management Science*, **57**(2001) 351-359.
195. J. Xu, M. Yang, J. Dai, H. Cao, C. Pan, X. Qiu and M. Xu: Degradation of acetochlor by four microbial communities, *Bioresource Technology*, **99**(2008) 7797-7802.
196. M. L. Hladik, E. J. Bouwer and A. L. Roberts: Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment, *Water Research*, **42**(2008) 4905-4914.
197. H.-h. Zheng and C.-m. Ye: Photodegradation of acetochlor in water and UV photoproducts identified by mass spectrometry, *Journal of Environmental Sciences*, **15**(2003) 783-790.
198. H. Yang, L. Yang, Z. Hu, H. Liu, H. Pang and B. Yi: General transformation law of chlorinated acetanilide herbicides by reactive oxidative species (ROSs) during photocatalytic process, *Journal of Water Process Engineering*, (2014).
199. E. W. Pavel, A. R. Lopez, D. F. Berry, E. P. Smith, R. B. Reneau Jr and S. Mostaghimi: Anaerobic degradation of dicamba and metribuzin in riparian wetland soils, *Water Research*, **33**(1999) 87-94.
200. A. Ghoshdastidar and A. Tong: Treatment of 2,4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology, *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(2013) 5188-5197.
201. J.-P. Aguer, F. Blachère, P. Boule, S. Garaudee and C. Guillard: Photolysis of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) in aqueous solution and dispersed on solid supports, *International Journal of Photoenergy*, **2**(2000) 81-86.

202. D. Fabbri, A. B. Prevot and E. Pramauro: Analytical monitoring of the photo-induced degradation of 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in homogeneous and heterogeneous systems, *Research on Chemical Intermediates*, **33**(2007) 393-405.
203. S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown and M. A. Hashib: Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*, **261**(2010) 3-18.
204. J.-M. Herrmann: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, **53**(1999) 115-129.
205. K. Marouf-Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa and A. Addou: TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Chemosphere*, **70**(2008) 1995-2001.
206. M. El Madani, M. Harir, A. Zrineh and M. El Azzouzi: Photodegradation of imazethapyr herbicide by using slurry and supported TiO<sub>2</sub>: Efficiency comparison, *Arabian Journal of Chemistry*, **8**(2015) 181-185.
207. T. E. Doll and F. H. Frimmel: Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents, *Water Research*, **39**(2005) 403-411.
208. H. K. Singh, M. Saquib, M. M. Haque, M. Muneer and D. W. Bahnemann: Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **264**(2007) 66-72.
209. S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown and M. A. Hashib: Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *Journal of Environmental Management*, **92**(2011) 311-330.
210. N. Serpone: Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **104**(1997) 1-12.
211. B. Ohtani: Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **11**(2010) 157-178.
212. A. Blaková, L. Csölleová and V. Brezová: Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts immobilized on glass fibres, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **113**(1998) 251-256.

213. C. S. Turchi and D. F. Ollis: Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *Journal of Catalysis*, **122**(1990) 178-192.
214. F. C. Kent, K. R. Montreuil, R. M. Brookman, R. Sanderson, J. R. Dahn and G. A. Gagnon: Photocatalytic oxidation of DBP precursors using UV with suspended and fixed TiO<sub>2</sub>, *Water Research*, **45**(2011) 6173-6180.
215. R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez and C. Pablos: Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**(2009) 112-118.
216. P. Pizarro, C. Guillard, N. Perol and J. M. Herrmann: Photocatalytic degradation of imazapyr in water: Comparison of activities of different supported and unsupported TiO<sub>2</sub>-based catalysts, *Catalysis Today*, **101**(2005) 211-218.
217. D. Ollis: Photocatalytic Treatment of Water: Irradiance Influences. iz: *Photocatalysis and Water Purification*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, str. 311-333.
218. V. Goetz, J. P. Cambon, D. Sacco and G. Plantard: Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering and Processing*, **48**(2009) 532-537.
219. A. Ortiz-Gomez, B. Serrano-Rosales, M. Salaices and H. de Lasa: Photocatalytic Oxidation of Phenol: Reaction Network, Kinetic Modeling, and Parameter Estimation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**(2007) 7394-7409.
220. G. Sagawe, R. J. Brandi, D. Bahnemann and A. E. Cassano: Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors, *Chemical Engineering Science*, **58**(2003) 2587-2599.
221. A. K. Ray and A. A. C. M. Beenackers: Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catalysis Today*, **40**(1998) 73-83.
222. W. Xi and S.-u. Geissen: Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research*, **35**(2001) 1256-1262.
223. T. C. Long, N. Saleh, R. D. Tilton, G. V. Lowry and B. Veronesi: Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity†, *Environmental Science & Technology*, **40**(2006) 4346-4352.
224. L. K. Limbach, Y. Li, R. N. Grass, T. J. Brunner, M. A. Hintermann, M. Muller, D. Gunther and W. J. Stark: Oxide Nanoparticle Uptake in Human Lung Fibroblasts: Effects

- of Particle Size, Agglomeration, and Diffusion at Low Concentrations, *Environmental Science & Technology*, **39**(2005) 9370-9376.
225. A. Alexiadis and I. Mazzarino: Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors, *Chemical Engineering and Processing*, **44**(2005) 453-459.
226. H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos and P. Lianos: Chapter 8 - TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. iz: C. Escobar Isabel and I. Schäfer Andrea *Sustainability Science and Engineering*. Elsevier, 2010, str. 229-254.
227. A. Rey, J. Carbajo, C. Adán, M. Faraldos, A. Bahamonde, J. A. Casas and J. J. Rodriguez: Improved mineralization by combined advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, **174**(2011) 134-142.
228. S. Mozia, A. W. Morawski, M. Toyoda and M. Inagaki: Application of anatase-phase TiO<sub>2</sub> for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor, *Desalination*, **241**(2009) 97-105.
229. S. Mozia, A. W. Morawski, M. Toyodab and M. Inagaki: Effectiveness of photodecomposition of an azo dye on a novel anatase-phase TiO<sub>2</sub> and two commercial photocatalysts in a photocatalytic membrane reactor (PMR), *Separation and Purification Technology*, **63**(2008) 386-391.
230. R. Molinari, A. Caruso, P. Argurio and T. Poerio: Degradation of the drugs Gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and de-pressurized membrane photoreactors using suspended polycrystalline TiO<sub>2</sub> as catalyst, *Journal of Membrane Science*, **319**(2008) 54-63.
231. C. Tang and V. Chen: The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO<sub>2</sub>/UV in an annular photoreactor, *Water Research*, **38**(2004) 2775-2781.
232. K.-H. Choo, R. Tao and M.-J. Kim: Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: Effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption, *Journal of Membrane Science*, **322**(2008) 368-374.
233. S. Mozia, M. Toyoda, M. Inagaki, B. Tryba and A. W. Morawski: Application of carbon-coated TiO<sub>2</sub> for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **140**(2007) 369-375.
234. C. McCullagh, P. K. J. Robertson, M. Adams, P. M. Pollard and A. Mohammed: Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial

- waste water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **211**(2010) 42-46.
235. M. Adams, I. Campbell and P. K. J. Robertson: Novel Photocatalytic Reactor Development for Removal of Hydrocarbons from Water, *International Journal of Photoenergy*, **2008**(2008) 7.
236. R. Wang, D. Ren, S. Xia, Y. Zhang and J. Zhao: Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO<sub>2</sub> and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR), *Journal of Hazardous Materials*, **169**(2009) 926-932.
237. R. C. Giordano, R. L. C. Giordano, D. M. F. Prazeres and C. L. Cooney: Analysis of a Taylor–Poiseuille vortex flow reactor—I: Flow patterns and mass transfer characteristics, *Chemical Engineering Science*, **53**(1998) 3635-3652.
238. P. K. Dutta and A. K. Ray: Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chemical Engineering Science*, **59**(2004) 5249-5259.
239. M. Subramanian and A. Kannan: Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor, *Chemical Engineering Science*, **65**(2010) 2727-2740.
240. M. G. Chiovetta, R. L. Romero and A. E. Cassano: Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement, *Chemical Engineering Science*, **56**(2001) 1631-1638.
241. D.-K. Lee, S.-C. Kim, I.-C. Cho, S.-J. Kim and S.-W. Kim: Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **34**(2004) 59-66.
242. F. Bretagnol, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, G. Lorang and J. Amouroux: Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor, *Reactive and Functional Polymers*, **61**(2004) 221-232.
243. G. L. Puma and P. L. Yue: The modeling of a fountain photocatalytic reactor with a parabolic profile, *Chemical Engineering Science*, **56**(2001) 721-726.
244. I. J. Ochuma, R. P. Fishwick, J. Wood and J. M. Winterbottom: Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in water using a cocurrent downflow contactor reactor (CDCR), *Journal of Hazardous Materials*, **144**(2007) 627-633.
245. G. L. Puma and P. L. Yue: A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part II—experimental validation of the model, *Chemical Engineering Science*, **53**(1998) 3007-3021.



246. G. Li Puma and P. L. Yue: Comparison of the Effectiveness of Photon-Based Oxidation Processes in a Pilot Falling Film Photoreactor, *Environmental Science & Technology*, **33**(1999) 3210-3216.
247. G. L. Puma and P. L. Yue: Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification, *Chemical Engineering Science*, **58**(2003) 2269-2281.
248. B. Tryba: Immobilization of TiO<sub>2</sub> and Fe–C–TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *Journal of Hazardous Materials*, **151**(2008) 623-627.
249. C. M. Ling, A. R. Mohamed and S. Bhatia: Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, **57**(2004) 547-554.
250. N. M. Mahmoodia, M. Arami, N. Y. Limaee and K. Gharanjig: Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania, *Journal of Hazardous Materials*, **145**(2007) 65-71.
251. M. R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O. M. González-Díaz, J. A. Navío, D. Fernández-Hevia and J. M. Doña-Rodríguez: Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters, *Chemical Engineering Journal*, **279**(2015) 488-497.
252. F. Shiraishi, K. Toyoda and S. Fukinbara: Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor, *Chemical Engineering Science*, **54**(1999) 1547-1552.
253. I. Boiarkina, S. Norris and D. Patterson: The case for the photocatalytic spinning disc reactor as a process intensification technology : Comparison to an annular reactor for the degradation of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, **225**(2013) 752-765.
254. R. A. Palominos, A. Mora, M. A. Mondaca, M. Pérez-Moya and H. D. Mansilla: Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, **158**(2008) 460-464.
255. S. Souzanchi, F. Vahabzadeh, S. Fazel and S. N. Hosseini: Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO<sub>2</sub> on stainless steel support for phenol degradation, *Chemical Engineering Journal*, **223**(2013) 268-276.
256. D. D. Dionysiou, G. Balasubramanian, M. T. Suidan, A. P. Khodadoust, I. Baudin and J.-M. Laine: Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and

- evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water Research*, **34**(2000) 2927-2940.
257. D. D. Dionysiou, A. P. Khodadoust, A. M. Kern, M. T. Suidan, I. Baudin and J.-M. Laîné: Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO<sub>2</sub> rotating disk reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**(2000) 139-155.
258. A. Danion, J. Disdier, C. Guillard and N. Jaffrezic-Renault: Malic acid photocatalytic degradation using a TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **190**(2007) 135-140.
259. C.-H. Lin, J.-W. Lee, C.-Y. Chang, Y.-J. Chang, Y.-C. Lee and M.-Y. Hwa: Novel TiO<sub>2</sub> thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols, *Surface & Coatings Technology*, **205**(2010) 5341-5344.
260. L. Li, R. Chen, X. Zhu, H. Wang, Y. Wang, Q. Liao and D. Wang: Optofluidic Microreactors with TiO<sub>2</sub>-Coated Fiberglass, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**(2013) 12548-12553.
261. U. Černigoj, U. L. Štangar and P. Trebše: Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **188**(2007) 169-176.
262. J.-C. Lee, M.-S. Kim and B.-W. Kim: Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass-tubes of UV lamps, *Water Research*, **36**(2002) 1776-1782.
263. R. Villacres, S. Ikeda, T. Torimoto and B. Ohtani: Development of a novel photocatalytic reaction system for oxidative decomposition of volatile organic compounds in water with enhanced aeration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **160**(2003) 121-126.
264. R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli and M. Schiavello: Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, *Journal of Membrane Science*, **206**(2002) 399-415.
265. M. Mehrvar, W. A. Anderson and M. Moo-Young: Preliminary analysis of a tellerette packed-bed photocatalytic reactor, *Advances in Environmental Research*, **6**(2002) 411-418.

266. B. Ramos, S. Ookawara, Y. Matsushita and S. Yoshikawa: Intensification of solar photocatalysis with immobilised TiO<sub>2</sub> by using micro-structured reaction spaces, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**(2015) 681-688.
267. L. L. P. Lim and R. J. Lynch: A proposed photocatalytic reactor design for in situ groundwater applications, *Applied Catalysis A: General*, **378**(2010) 202-210.
268. Z. Zhang, W. A. Anderson and M. Moo-Young: Experimental analysis of a corrugated plate photocatalytic reactor, *Chemical Engineering Journal*, **99**(2004) 145-152.
269. M. N. Chong, B. Jin, H. Y. Zhu, C. W. K. Chow and C. Saint: Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo Red in an annular slurry photoreactor, *Chemical Engineering Journal*, **150**(2009) 49-54.
270. G. L. Puma and P. L. Yue: A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, *Chemical Engineering Science*, **56**(2001) 2733-2744.
271. A. E. Cassano and O. M. Alfano: Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Today*, **58**(2000) 167-197.
272. J. Le Cunff, V. Tomašić and O. Wittine: Photocatalytic degradation of the herbicide terbuthylazine: Preparation, characterization and photoactivity of the immobilized thin layer of TiO<sub>2</sub>/chitosan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **309**(2015) 22-29.
273. M. A. Nawi, A. H. Jawad, S. Sabar and W. S. W. Ngah: Immobilized bilayer TiO<sub>2</sub>/chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45 watt compact fluorescent lamp, *Desalination*, **280**(2011) 288-296.
274. F. Shiraishi, K. Toyoda, S. Fukinbara, E. Obuchi and K. Nakano: Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor, *Chemical Engineering Science*, **54**(1999) 1547-1552.
275. I. N. Martyanov and K. J. Klabunde: Comparative study of TiO<sub>2</sub> particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz, *Journal of Catalysis*, **225**(2004) 408-416.
276. N. J. Peill and M. R. Hoffmann: Development and Optimization of a TiO<sub>2</sub>-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol, *Environmental Science & Technology*, **29**(1995) 2974-2981.
277. S. Verma and M. Sillanpää: Degradation of anatoxin-a by UV-C LED and UV-C LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, **274**(2015) 274-281.

278. T. V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn and A. Stankiewicz: A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **46**(2007) 781-789.
279. J. D. Hoefelmeyer: Chapter 11 - Surface-Modified Anisotropic TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Immobilized in Membranes: A Biologically Inspired Solar Fuel Catalyst. iz: Steven L. Suib *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 2013, str. 263-278.
280. F. Shahidi and R. Abuzaytoun: Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects. iz: *Advances in Food and Nutrition Research*. Academic Press, 2005, str. 93-135.
281. M. Rinaudo: Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, **31**(2006) 603-632.
282. M. N. V. R. Kumar: A review of chitin and chitosan applications, *Reactive and Functional Polymers*, **46**(2000) 1-27.
283. V. K. Mourya and N. N. Inamdar: Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive and Functional Polymers*, **68**(2008) 1013-1051.
284. C. K. S. Pillai, W. Paul and C. P. Sharma: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Progress in Polymer Science*, **34**(2009) 641-678.
285. M. Kocun, M. Grandbois and L. A. Cuccia: Single molecule atomic force microscopy and force spectroscopy of chitosan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **82**(2011) 470-476.
286. J. Cho, M.-C. Heuzey, A. Bégin and P. J. Carreau: Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength, *Journal of Food Engineering*, **74**(2006) 500-515.
287. M. Rinaudo, G. Pavlov and J. Desbrières: Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan, *Polymer*, **40**(1999) 7029-7032.
288. A. Chenite, C. Chaput, D. Wang, C. Combes, M. D. Buschmann, C. D. Hoemann, J. C. Leroux, B. L. Atkinson, F. Binette and A. Selmani: Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ, *Biomaterials*, **21**(2000) 2155-2161.
289. M. A. Nawi, S. Sabar, A. H. Jawad, Sheilatina and W. S. W. Ngah: Adsorption of Reactive Red 4 by immobilized chitosan on glass plates: Towards the design of immobilized TiO<sub>2</sub>-chitosan synergistic photocatalyst-adsorption bilayer system, *Biochemical Engineering Journal*, **49**(2010) 317-325.

290. Y. Tao, L. Ye, J. Pan, Y. Wang and B. Tang: Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO<sub>2</sub> hybrid film, *Journal of Hazardous Materials*, **161**(2009) 718-722.
291. Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, A. H. Abdullah and I. M. d. K. R. Hamadneh: Characterization of TiO<sub>2</sub>-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2009) 138-145.
292. W. S. W. Ngah, S. A. Ghani and A. Kamari: Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresource Technology*, **96**(2005) 443-450.
293. M.-Y. Chang and R.-S. Juang: Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **269**(2005) 35-46.
294. Q. Li, H. Su and T. Tan: Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO<sub>2</sub> adsorbent and its multi-functional performances, *Biochemical Engineering Journal*, **38**(2008) 212-218.
295. C. E. Zubieta, P. V. Messina, C. Luengo, M. Dennehy, O. Pieroni and P. C. Schulz: Reactive dyes remotion by porous TiO<sub>2</sub>-chitosan materials, *Journal of Hazardous Materials*, **152**(2008) 765-777.
296. D. K. Youn, H. K. No, D. S. Kim and W. Prinyawiwatkul: Decoloration of chitosan by UV irradiation, *Carbohydrate Polymers*, **73**(2008) 384-389.
297. M. Cindrić, A. Marković and A. Horvatić: Sprengnute tehnike tekućinski kromatograf – spektrometar masa: osnove metodologije i primjene, *Medicina*, **45**(2009.) 218-232.
298. I. Iwasaki, S. Utsumi and T. Ozawa: New Colorimetric Determination of Chloride using Mercuric Thiocyanate and Ferric Ion, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **25**(1952) 226-226.
299. D. M. Zall, D. Fisher and M. Q. Garner: Photometric Determination of Chlorides in Water, *Analytical Chemistry*, **28**(1956) 1665-1668.
300. E. Hines and D. F. Boltz: Spectrophotometric Determination of Titanium with Ascorbic Acid, *Analytical Chemistry*, **24**(1952) 947-948.
301. S. C. Ferreira, N. L. de Araujo, R. Matos, A. C. Torres and A. C. S. Costa: Fast spectrophotometric determination of titanium in rocks with 3,4-dihydroxybenzoic acid, *Microchimica Acta*, **122**(1996) 95-99.

302. P.-J. Tseng, C.-Y. Wang, T.-Y. Huang, Y.-Y. Chuang, S.-F. Fu and Y.-W. Lin: A facile colorimetric assay for determination of salicylic acid in tobacco leaves using titanium dioxide nanoparticles, *Analytical Methods*, **6**(2014) 1759-1765.
303. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, **57**(1985) 603-619.
304. Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao and X. Zhang: Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction, *Carbohydrate Research*, **340**(2005) 1914-1917.
305. B. Focher, P. L. Beltrame, A. Naggi and G. Torri: Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications, *Carbohydrate Polymers*, **12**(1990) 405-418.
306. M. A. Nawi, A. H. Jawad, S. Sabar and W. S. W. Ngah: Photocatalytic-oxidation of solid state chitosan by immobilized bilayer assembly of TiO<sub>2</sub>-chitosan under a compact household fluorescent lamp irradiation, *Carbohydrate Polymers*, **83**(2011) 1146-1152.
307. R. G. Brereton: Experimental Design. iz: *Chemometrics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003, str. 15-117.
308. L. S. Kao and C. E. Green: Analysis of Variance: Is There a Difference in Means and What Does It Mean?, *Journal of Surgical Research*, **144**(2008) 158-170.
309. W. S. Daniel: Engineering Statistics. iz: *Albright's Chemical Engineering Handbook*. CRC Press, 2008, str. 199-254.
310. S. Stipičević, S. Fingler, L. Zupančič-Kralj and V. Drevenkar: Comparison of gas and high performance liquid chromatography with selective detection for determination of triazine herbicides and their degradation products extracted ultrasonically from soil, *Journal of Separation Science*, **26**(2003) 1237-1246.
311. G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin and D. Han: Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Powders (P25) via Calcination Treatment, *International Journal of Photoenergy*, **2012**(2012) 9.
312. N. R. C. Fernandes Machado and V. S. Santana: Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25, *Catalysis Today*, **107–108**(2005) 595-601.

313. N. Bowering, G. S. Walker and P. G. Harrison: Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25, *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**(2006) 208-216.
314. J. Kirchnerova, M. L. Herrera Cohen, C. Guy and D. Klvana: Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO<sub>2</sub> (Hombicat UV100 and Degussa P25), *Applied Catalysis A: General*, **282**(2005) 321-332.
315. M. Li, S. Luo, P. Wu and J. Shen: Photocathodic protection effect of TiO<sub>2</sub> films for carbon steel in 3% NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, **50**(2005) 3401-3406.
316. L. Ćurković, H. O. Ćurković, S. Salopek, M. M. Renjo and S. Šegota: Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO<sub>2</sub> films, *Corrosion Science*, **77**(2013) 176-184.
317. M. Kaneko, H. Ueno and J. Nemoto: Schottky junction/ohmic contact behavior of a nanoporous TiO<sub>2</sub> thin film photoanode in contact with redox electrolyte solutions, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2**(2011) 127-134.
318. H. Kawakami, R. Ilola, L. Straka, S. Papula, J. Romu, H. Hänninen, R. Mahlberg and M. Heikkilä: Photocatalytic Activity of Atomic Layer Deposited TiO<sub>2</sub> Coatings on Austenitic Stainless Steels and Copper Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**(2008) C62-C68.
319. W. U. Palm and C. Zetzsch: Investigation of the Photochemistry and Quantum Yields of Triazines Using Polychromatic Irradiation and UV-Spectroscopy as Analytical Tool, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **65**(1996) 313-329.
320. M. Pflieger, A. Monod and H. Wortham: Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*, **43**(2009) 5597-5603.
321. W.-U. Palm, M. Millet and C. Zetzsch: OH Radical Reactivity of Pesticides Adsorbed on Aerosol Materials: First Results of Experiments with Filter Samples, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **41**(1998) 36-43.
322. J. Fenoll, P. Hellín, C. M. Martínez, P. Flores and S. Navarro: Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalyst under natural sunlight, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **238**(2012) 81-87.

323. T. A. McMurray, P. S. M. Dunlop and J. A. Byrne: The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO<sub>2</sub> films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **182**(2006) 43-51.
324. E. Pelizzetti, C. Minero, V. Carlin, M. Vincenti, E. Pramauro and M. Dolci: Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates, *Chemosphere*, **24**(1992) 891-910.
325. E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, M. L. Tosato, E. Pramauro and O. Zerbinati: Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environmental science & technology*, **24**(1990) 1559-1565.
326. V. Héquet, C. Gonzales and P. L. Cloirec: Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach, *Water Research*, **35**(2001) 4253-4260.
327. E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, E. Pramauro and M. Vincenti: Degradation pathways of atrazine under solar light and in the presence of TiO<sub>2</sub> colloidal particles, *Science of the Total Environment*, **123–124**(1992) 161-169.
328. M. P. Ormad, N. Miguel, M. Lanao, R. Mosteo and J. L. Ovelleiro: Effect of Application of Ozone and Ozone Combined with Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide in the Removal of Pesticides From Water, *Ozone: Science & Engineering*, **32**(2010) 25-32.
329. J. D. Laat, M. Doré and H. Suty: Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, **8**(1995) 23-42.
330. O. Zahraa, L. Sauvanaud, G. Hamard and M. Bouchy: Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution, *International Journal of Photoenergy*, **5**(2003) 87-93.
331. B. E. Pape and M. J. Zabik: Photochemistry of bioactive compounds. Photochemistry of selected 2-chloro- and 2-methylthio-4,6-di(alkylamino)-S-triazine herbicides, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **18**(1970) 202-207.
332. V. Tomašić, F. Jović and Z. Gomzi: Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor, *Catalysis Today*, **137**(2008) 350-356.
333. J. Fulkerson Brekken and P. L. Brezonik: Indirect photolysis of acetochlor: Rate constant of a nitrate-mediated hydroxyl radical reaction, *Chemosphere*, **36**(1998) 2699-2704.
334. P. N. Mozal, K. Hustert, S. Pal and P. Sukul: Photocatalytic decomposition of pendimethalin and alachlor, *Chemosphere*, **25**(1992) 1675-1682.



335. C. C. Wong and W. Chu: The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO<sub>2</sub> and UV sources, *Chemosphere*, **50**(2003) 981-987.
336. C. S. Ryu, M.-S. Kim and B.-W. Kim: Photodegradation of alachlor with the TiO<sub>2</sub> film immobilised on the glass tube in aqueous solution, *Chemosphere*, **53**(2003) 765-771.
337. L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy and V. Murugesan: Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> in aqueous alcoholic medium and evaluation of its photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, **126**(2011) 445-452.
338. B. Paul, W. N. Martens and R. L. Frost: Immobilised anatase on clay mineral particles as a photocatalyst for herbicides degradation, *Applied Clay Science*, **57**(2012) 49-54.
339. C. L. Bahena and S. S. Martinez: Photodegradation of chlorbromuron, atrazine, and alachlor in aqueous systems under solar irradiation, *International Journal of Photoenergy*, **2006**(2006) 6.
340. I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas and T. A. Albanis: Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Water Research*, **36**(2002) 2733-2742.
341. V. A. Sakkas, I. M. Arabatzis, I. K. Konstantinou, A. D. Dimou, T. A. Albanis and P. Falaras: Metolachlor photocatalytic degradation using TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**(2004) 195-205.
342. E. Brillas, M. A. Banos and J. A. Garrido: Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochimica Acta*, **48**(2003) 1697-1705.
343. W. Chu and C. C. Wong: The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water Research*, **38**(2004) 1037-1043.
344. M. A. Rahman and M. Muneer: Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Picloram, Dicamba, and Floumeturon in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, **40**(2005) 247-267.
345. A. Bressan: *Hyperbolic Systems of Conservation Laws - The One-dimensional Cauchy Problem*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.

## 7. PRILOZI

### 7.1. Popis simbola i skraćenica

#### Skraćenice

AAS	atomska apsorpcijska spektroskopija (eng. <i>Atomic absorption spectroscopy</i> )
ACT	acetoklor
ATR	prigušena totalna refleksija (eng. <i>Attenuated total reflection</i> )
CYA	cijanurna kiselina
DTB	desetilterbutilazin
DIC	dikamba
EDX	energetsko disperzivna analiza rendgenskim zrakama (eng. <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
ICP-MS	Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (eng. <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
KPK	kemijska potrošnja kisika
LC-MS	spregnuta tehnika tekućinske kromatografije i masene spektroskopije
MP	skup međuprodukata razgradnje terbutilazina
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (eng. <i>Scanning electron microscope</i> )
TBA	terbutilazin
TBH	hidroksiterbutilazin
TDA	acetamidoterbutilazin
TGA	termogravimetrijska analiza (eng. <i>Thermogravimetric analysis</i> )
TOC	ukupni organski ugljik (eng. <i>Total organic carbon</i> )
XRPD	rentgenska difrakcija u prahu (eng. <i>X-Ray Powder Diffraction</i> )
ZKE	zasićena kalomel elektroda

#### Simboli

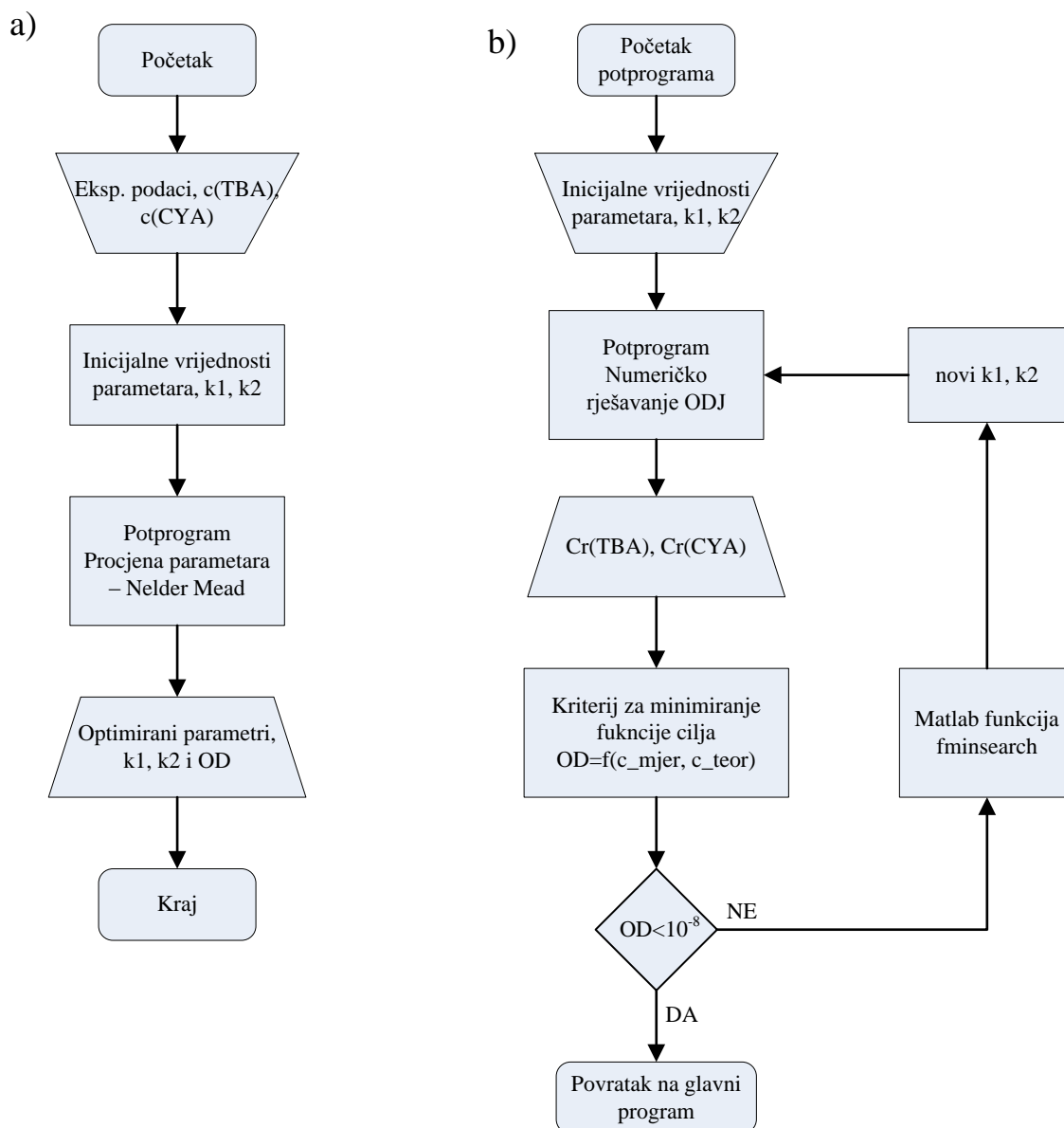
$c_{(i)}$	koncentracija $i$ -te komponente, $\text{mg L}^{-1}$
$c_{(i)0}$	početna koncentracija $i$ -te komponente, $\text{mg L}^{-1}$

$c_{CYA,m}(i)$	koncentracija cijanurne kiseline u $i$ -tom vremenu u miješaču
$c_{CYA,r}(i,j)$	koncentracija cijanurne kiseline u $i$ -tom vremenu i $j$ -tom položaju u reaktoru
$c_{MP,m}(i)$	koncentracija međuprodukata u $i$ -tom vremenu u aeratoru
$c_{MP,r}(i,j)$	koncentracija međuprodukata u $i$ -tom vremenu i $j$ -tom položaju u reaktoru
$c_{TBA,m}(i)$	koncentracija cijanurne kiseline u $i$ -tom vremenu u aeratoru
$c_{TBA,r}(i,j)$	koncentracija terbutilazina u $i$ -tom vremenu i $j$ -tom položaju u reaktoru
$E_a$	energija aktivacije, kJ/mol
$I_{S,A}$	iskorištenje na produktu $S$ u odnosu na reaktant $A$ , %
$k_i$	konstanta brzine reakcije, $\text{min}^{-1}$
$N$	broj okretaja miješala, $\text{okr. min}^{-1}$
$P$	snaga izvora zračenja, W
$Q_A$	protok zraka prilikom aeracije, $\text{mL min}^{-1}$
$Q_R$	protok recirkulacije, $\text{mL min}^{-1}$
$R1$	kotlasti reaktor anularnog tipa bez recirkulacije
$R2$	kotlasti reaktor anularnog tipa s recirkulacijom
$R3$	protočno kotlasti tip reaktora
$t$	vrijeme, min (ili h)
$t_{ad.}$	Vrijeme adsorpcije na površinu fotokatalizatora, min
$T$	temperatura, $^{\circ}\text{C}$
$T_{kalc.}$	temperatura kalcinacije, $^{\circ}\text{C}$
$t_{kalc.}$	vrijeme kalcinacije, h
$X_A$	konverzija reaktanta $A$ , %

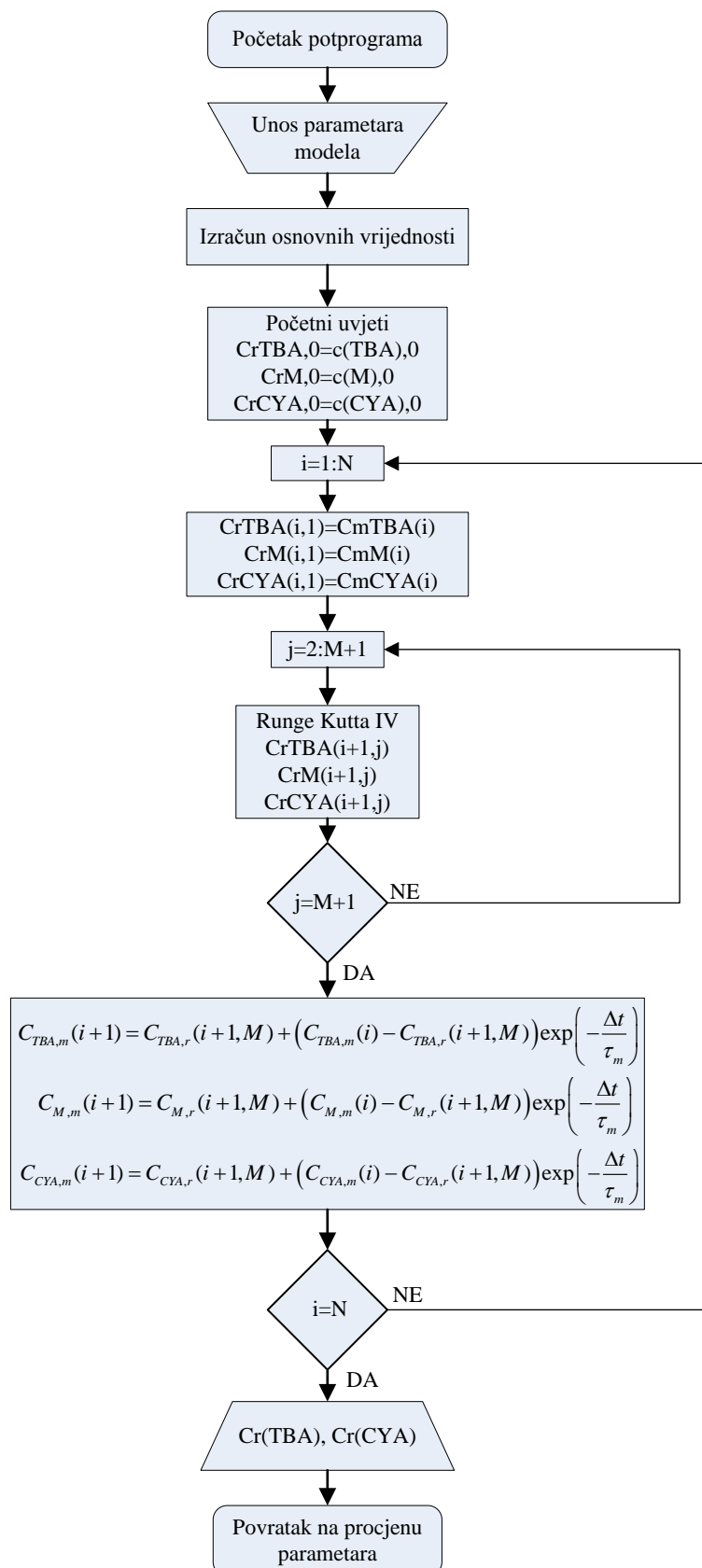
**Grčka slova**

$\lambda$	valna duljina zračenja, nm
$2\theta$	Braggov kut, $^{\circ}$

## 7.2. Algoritam



**Slika 7.1.** a) Prikaz glavnog algoritma za procjenu parametra, b) prikaz algoritma potprograma za procjenu parametara Nelder-Mead metodom



**Slika 7.2.** Prikaz algoritma potprograma za rješavanje diferencijalnih jednadžbi, odnosno izračun koncentracija u sustavu

### 7.3. Nelder Mead metoda za nelinearnu regresiju

Optimizacija modela i procjena parametara provedena je uz pomoć simpleks Nelder-Mead metode za nelinearnu regresiju. To je bezgradijentna metoda koja se oslanja na  $n+1$  točku traženja u  $n$ -dimenzionalnom prostoru parametara. Te točke čine kutne točke nepravilnog simpleksa koji lokalno aproksimira funkciju cilja u  $n$ -parametarskom prostoru. Tijekom iteracija, Nelder-Mead metodom minimizira se funkcija koja sadrži  $n$  parametara mijenja se točka koja pokazuje najveće odstupanje od funkcije cilja prema zadanom kriteriju točnosti (refleksijom, ekspanzijom, kontrakcijom ili redukcijom). Dodatno pomicanje točke po odzivnim pravcima izvodi se u ovisnosti o tome dali je pomak vodio uspjehu ili neuspjehu u pogledu spomenutog minimuma funkcije. Prekid iteracije nastupa ako je korijen srednjeg kvadrata odstupanja koji je u ovom radu korišten kao kriterij točnosti minimalan s obzirom na odstupanje od aritmetičke sredine po svim parametrima u prethodnoj iteraciji.

### 7.4. Tablice sa eksperimentalnim rezultatima

#### 7.4.1. Utjecaj pH na stabilnost fotokatalizatora

**Tablica 7.1.** Utjecaj pH vrijednosti na stabilnost fotokatalitičkog sloja ( $\text{TiO}_2$ /kitozan) s obzirom na otapanje kitozana u prisutnosti UV lampe: pH = 7 ( $c(\text{Ti}) = 32,352 \text{ mg L}^{-1}$ ); pH = 9 ( $c(\text{Ti}) = 16,948 \text{ mg L}^{-1}$ ); pH = 5 ( $c(\text{Ti}) = 170,468 \text{ mg L}^{-1}$ ).

<i>pH</i>	5	7	9
t, h	c, mgC/L	c, mgC/L	c, mgC/L
0	26,983	26,983	26,983
2	3506,566	30,336	222,200
3,5	3538,605	63,710	244,340
5,5	3570,644	65,810	266,480
6,5	3602,683	88,447	288,620
7,5	3634,722	111,084	321,802
24	3595,331	133,721	338,184
27	3702,826	143,641	354,566
29	3765,201	153,561	356,041
31	3827,576	167,426	357,516
51	3702,405	181,291	326,891
53,5	3781,960	181,578	327,584
55,5	3861,515	181,865	320,065
75	3823,173	182,070	255,970
77	3942,565	180,321	254,021
79	4061,956	178,069	234,069
149	4094,308	151,310	-

**Tablica 7.2.** Utjecaj pH vrijednosti na stabilnost fotokatalitičkog sloja ( $\text{TiO}_2$ /kitozan) s obzirom na otapanje kitozana bez prisutnosti UV lampe.

<i>pH</i>	5	7	9
t, h	c, mgC/L	c, mgC/L	c, mgC/L
0	26,983	26,983	26,983
2	3633,566	32,036	369,400
3,5	3584,000	33,801	370,210
5,5	3541,440	41,900	388,752
6,5	3586,915	44,514	390,012
7,5	3593,722	46,662	392,512
24	3556,331	68,291	394,881
27	3574,826	81,316	400,666
29	3599,871	84,791	415,261
31	3686,576	93,416	424,216
51	3623,405	122,891	442,691
53,5	3673,219	123,684	444,384
55,5	3719,515	124,865	437,465
75	3863,173	136,170	381,670
77	3830,232	133,121	384,821
79	3704,956	131,769	352,669
149	4087,308	147,610	-

#### 7.4.2. Ponovljivost eksperimentalnih rezultata

**Tablica 7.3.** Razgradnja terbutilazina tijekom ponovljenih mjerenja provedenih pri istim radnim uvjetima ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 80 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R1$ )

t, min	<i>Pokus 1</i>	<i>Pokus 2</i>	<i>Pokus 3</i>	<i>Pokus 4</i>
	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>			
0	8,0000	8,0000	8,0000	8,0000
1	6,8250	6,9038	6,4671	6,7113
2	5,8864	6,0167	5,6669	5,6926
3	5,3388	5,2448	4,9438	4,9715
4	4,5094	4,6096	4,3039	4,3573
5	3,9807	3,8508	3,8242	3,7055
7	3,0623	3,1218	2,9884	2,9499
10	2,3224	2,2321	2,0371	2,0626
15	1,3116	1,4712	1,1622	1,3143
20	0,7797	0,8681	0,7437	0,7664
25	0,5130	0,5525	0,3933	0,4630
30	0,3647	0,3577	0,2520	0,2476
40	0,1953	0,2289	0,0974	0,1360
50	0,1268	0,1339	0,0586	0,0520
60	0,0796	0,0688	0,0186	0,0196
80	0,0212	0,0325	0,0082	0,0088

### 7.4.3. Toplinska razgradnja modelnih komponenti herbicida

**Tablica 7.4.** Toplinska razgradnja terbutilazina (TBA), acetoklora (ACT) i dikambe (DIC) pri temperaturama od 25 i 75 °C bez prisutnosti UV lampe ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R1)

$T, ^\circ\text{C}$	25	75	25	75	25	75
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$		c(ACT), $\text{mg L}^{-1}$		c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$	
0	5,0000	5,0000	20,0000	20,0000	25,0000	25,0000
1	5,0000	5,0211	19,8507	20,0830	24,9438	24,8596
2	5,0050	5,0713	20,0140	20,0294	25,0616	24,9684
3	5,0000	5,0498	19,8788	19,8402	24,9806	25,1210
4	4,9980	5,0464	20,0765	20,0005	25,0344	24,9700
5	5,0010	4,9522	19,8276	19,9220	24,9949	25,0079
7	5,0000	5,0650	19,7644	19,9322	24,9145	25,0153
10	4,9978	4,9069	19,7761	20,2568	24,9491	24,8781
15	4,9990	5,0632	19,7332	20,0299	24,9694	24,9154
20	5,0000	5,0513	20,1874	20,1587	24,9129	24,9567
25	5,0100	4,9478	19,7613	20,1182	25,0695	24,8959
30	4,9890	4,9259	19,9975	20,1538	25,0737	24,8508
40	4,9910	5,0940	20,1949	20,0625	24,9381	24,9653
50	5,0100	4,9324	19,8902	20,0073	25,0356	24,9576
60	5,0000	5,0453	19,8871	19,8605	25,0063	25,0888
80	5,0050	4,9214	20,0207	20,2392	25,0061	24,9544
100	5,0080	5,0676	20,0150	20,1020	25,0100	25,1031
120	5,0020	5,0240	20,0100	20,0050	25,0250	24,9992

### 7.4.4. Utjecaj vrste nosača fotokatalitički aktivne komponente (lan/poliester/pamuk i stakleno platno) na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina

**Tablica 7.5.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina fotokatalizatorom na dva različita imobilizirana fotokatalitička sloja (lan/poliester/pamuk i stakleno platno) ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $T = 25 ^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R1)

nosač	lan/poliester/pamuk	stakleno platno
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$	
-30*	5,0000	5,0000
0	4,7252	4,7952
1	4,6358	4,7775
2	4,5849	4,7328
3	4,5339	4,6699
4	4,4976	4,5653
5	4,4595	4,4091
7	4,4267	4,2032
10	4,3961	3,9546
15	4,3672	3,6264
20	4,3464	3,3155
25	4,3323	3,1021
30	4,3237	2,9174
40	4,3192	2,6561
50	4,3173	2,4741
60	4,3168	2,3196
80	4,3161	2,1799
100	4,3145	2,0942
120	4,3063	2,0512

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora



### 7.4.5. Određivanje ravnotežne adsorpcije modelne komponente na fotokatalitički sloj

**Tablica 7.6.** Određivanje ravnotežne adsorpcije terbutilazina na imobiliziranom sloju fotokatalizatora ovisno o protoku recirkulacije ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	100	200	300
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$		
0	5,000	5,000	5,000
8	4,8917	-	4,9807
10	4,8130	-	4,7801
12	-	4,7959	-
14	4,6364	-	4,5667
15	-	4,5979	-
22	4,4815	-	4,2971
24	-	4,2814	-
30	4,4039	4,1901	3,9329
39	4,3549	4,1251	3,8719
57	4,3117	4,0827	3,8602

### 7.4.6. Odabir optimalne pH vrijednosti otopine za $\text{TiO}_2$ /kitozan

**Tablica 7.7.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina pri različitim pH vrijednostima reakcijske smjese ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ , R1)

pH	3,66	5,50	6,25	8,44	10,03
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$				
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,6892	4,6638	4,7105	4,7432	4,8860
1	3,6570	3,9999	3,7325	3,9044	4,5688
2	3,0646	3,0685	3,5215	3,0242	3,9200
3	2,0872	2,4734	2,3987	2,3272	3,2236
4	1,9256	1,8891	1,8956	1,8305	2,6365
5	1,6058	1,5194	1,7254	1,4309	1,9970
7	1,0052	1,0543	1,0342	0,9508	1,3864
10	0,5832	0,5522	0,5342	0,5512	0,8466
15	0,2197	0,2004	0,2321	0,2220	0,3435
20	0,0921	0,0778	0,0823	0,1219	0,1691
25	0,0434	0,0316	0,0354	0,0846	0,1110
30	0,0341	0,0282	0,0291	0,0717	0,0484
40	0,0319	0,0262	0,0275	0,0689	0,0438
50	0,0286	0,0247	0,0264	0,0671	0,0410
60	0,0271	0,0240	0,0258	0,0656	0,0390
80	0,0259	0,0227	0,0231	0,0632	0,0328
100	0,0230	0,0210	0,0215	0,0590	0,0270
120	0,0193	0,0190	0,0185	0,0510	0,0210

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.8.** Nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina pri različitim pH vrijednostima reakcijske smjese ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ , R1)

pH	3,66	5,50	6,25	8,44	10,03
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>				
4	0,2261	-	-	-	-
5	0,2420	0,2091	0,18025	-	-
7	0,3457	0,3273	0,2582	-	-
10	0,5088	0,5096	0,3359	0,2009	-
15	0,6770	0,7259	0,5286	0,3186	-
20	0,8889	0,9580	0,6990	0,4490	-
25	1,0984	1,2080	0,8284	0,5705	0,4530
30	1,2870	1,4494	0,9894	0,6894	0,5170
40	1,5114	1,7101	1,2256	0,7978	0,5792
50	1,7494	1,9849	1,4979	0,9098	0,6322
60	2,0719	2,2892	1,7053	1,0099	0,6829
80	2,3512	2,6492	2,0246	1,1380	0,7139
100	2,4857	2,7124	2,2547	1,1736	0,7223
120	2,5523	2,7402	2,3812	1,2124	0,7354

#### 7.4.7. Utjecaj toplinske obrade (kalciniranja) komercijalnog fotokatalizatora na njegove fotokatalitičke značajke

**Tablica 7.9.** Razgradnja terbutilazina u kotlastom reaktoru na komercijalnom nekalciniranom uzorku P25 TiO<sub>2</sub> i kalciniranom P25 TiO<sub>2</sub> ( $T_{\text{kalc.}} = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{kalc.}} = 4 \text{ h}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 80 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ , pH = 5, R1)

katalizator	nekalcinirani komercijalni P25 TiO <sub>2</sub>	kalcinirani P25 TiO <sub>2</sub> (500°C)
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	
-30*	5,0000	5,0000
0	4,5844	4,6381
1	3,5748	3,6978
2	2,8502	2,9281
3	2,3994	2,4575
4	2,1118	2,0384
5	1,6962	1,6307
7	1,2416	1,1168
10	0,7672	0,7099
15	0,4030	0,4220
20	0,1832	0,2234
25	0,0904	0,1268
30	0,0410	0,0461
40	0,0000	0,0000
50	0,0000	0,0000
60	0,0000	0,0000
80	0,0000	0,0000
100	0,0000	0,0000
120	0,0000	0,0000

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.10.** Razgradnja terbutilazina u kotlastom reaktoru na komercijalnom nekalciniranom uzorku P25 TiO<sub>2</sub> i kalciniranom P25 TiO<sub>2</sub> ( $T_{\text{kalc.}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{kalc.}} = 4\text{ h}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5\text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 80\text{ min}$ ,  $N = 1000\text{ okr min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365\text{ nm}$ ,  $P = 8\text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R1$ )

katalizator	nekalcinirani komercijalni P25 TiO <sub>2</sub>	kalcinirani P25 TiO <sub>2</sub> (500°C)
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	
-30*	5,0000	5,0000
0	4,7952	4,7869
1	4,7775	4,7660
2	4,7328	4,7148
3	4,6699	4,6298
4	4,5653	4,5051
5	4,4091	4,3266
7	4,2032	4,1116
10	3,9546	3,8858
15	3,6264	3,6203
20	3,3155	3,3693
25	3,1021	3,1241
30	2,9174	2,8801
40	2,6561	2,6535
50	2,4741	2,4576
60	2,3196	2,2880
80	2,1799	2,1731
100	2,0942	2,0844
120	2,0512	2,0183

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

#### 7.4.8. Ispitivanje utjecaja fizičkih procesa prijenosa tvari na ukupnu brzinu reakcije u različitim izvedbama reaktora

**Tablica 7.11.** Utjecaj brzine miješanja na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5\text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 120\text{ min}$ ,  $\lambda = 365\text{ nm}$ ,  $P = 8\text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R1$ )

$N$ , okr. min <sup>-1</sup>	1200	1000	600	300
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>			
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,8323	4,7952	4,8212	4,8532
1	4,7911	4,7775	4,7861	4,7979
2	4,7497	4,7328	4,7498	4,7544
3	4,6736	4,6699	4,6952	4,7112
4	4,5676	4,5653	4,5982	4,6251
5	4,4408	4,4091	4,4488	4,4855
7	4,2530	4,2032	4,2561	4,3115
10	3,9626	3,9546	4,0258	4,1063
15	3,6395	3,6264	3,7243	3,8407
20	3,3220	3,3155	3,4349	3,5791
25	3,1262	3,1021	3,2417	3,4111
30	2,9635	2,9174	3,0749	3,2655
40	2,6647	2,6561	2,8473	3,0751
50	2,5168	2,4741	2,6968	2,9556
60	2,3384	2,3196	2,5702	2,8529
80	2,2156	2,1799	2,4937	2,8010
100	2,1074	2,0942	2,4711	2,7638
120	2,0906	2,0512	2,4543	2,7467

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.12.** Utjecaj protoka recirkulacije na promjenu koncentracije terbutilazina pri fotokatalitičkoj razgradnji terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	50	100	200	300	340
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$				
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,9439	4,8561	4,8291	4,8197	4,8058
1	4,9246	4,8379	4,8154	4,7314	4,6777
2	4,8939	4,8167	4,8020	4,6314	4,6197
3	4,8916	4,7960	4,7802	4,5505	4,4581
4	4,8606	4,7276	4,7063	4,5100	4,4396
5	4,8009	4,6754	4,6578	4,4054	4,3627
7	4,7514	4,6537	4,6107	4,3724	4,2826
10	4,7228	4,5497	4,5362	4,2939	4,2022
15	4,6886	4,4771	4,4151	4,2108	4,1281
20	4,6565	4,4605	4,3649	4,0995	4,0247
25	4,6312	4,4141	4,2367	4,0335	3,9202
30	4,5829	4,3180	4,0861	3,8445	3,7904
40	4,5233	4,2316	3,9336	3,7005	3,6083
50	4,4038	4,1364	3,7740	3,4924	3,4262
60	4,3144	4,0038	3,6891	3,2986	3,2214
80	4,2024	3,9056	3,5177	3,1010	3,0172
100	4,0591	3,8257	3,4013	2,8759	2,8610
120	3,9788	3,6966	3,2643	2,7571	2,6839

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.13.** Utjecaj protoka recirkulacije na promjenu koncentracije cijanurne kiseline pri fotokatalitičkoj razgradnji terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	50	100	200	300	340
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$				
7	0,1235	-	-	-	0,2822
10	0,1778	0,2253	0,2704	0,2912	0,2917
15	0,2007	0,2528	0,3034	0,3245	0,3266
20	0,2113	0,2705	0,3290	0,3641	0,3578
25	0,2235	0,2778	0,3333	0,3996	0,3685
30	0,2306	0,2853	0,3363	0,4000	0,3894
40	0,2465	0,2958	0,3550	0,4036	0,4149
50	0,2684	0,3221	0,3866	0,4260	0,4423
60	0,2973	0,3568	0,4281	0,4639	0,4785
80	0,3311	0,3973	0,4767	0,5137	0,5263
100	0,3678	0,4414	0,5297	0,5721	0,5795
120	0,4059	0,4871	0,5845	0,6356	0,6457

**Tablica 7.14.** Utjecaj mase fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$m(\text{sloj}), \text{ g}$	0,3500	0,4453	0,6012
$t, \text{ min}$	$c(\text{TBA}), \text{ mg L}^{-1}$		
-30*	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,7548	4,8197	4,8106
1	4,6510	4,7314	4,7108
2	4,6446	4,6314	4,5709
3	4,5271	4,5505	4,5244
4	4,4896	4,5100	4,4646
5	4,4247	4,4054	4,4196
7	4,2933	4,3724	4,2932
10	4,1822	4,2939	4,1863
15	4,0590	4,2108	4,0775
20	3,8973	4,0995	3,9668
25	3,8344	4,0335	3,9543
30	3,7431	3,8445	3,8213
40	3,5677	3,7005	3,6178
50	3,4450	3,4924	3,4343
60	3,1881	3,2986	3,1982
80	2,9572	3,1010	2,9836
100	2,7542	2,8759	2,8478
120	2,6416	2,7571	2,6807

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.15.** Utjecaj mase fotokatalizatora na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$m(\text{sloj}), \text{ g}$	0,3500	0,4453	0,6012
$t, \text{ min}$	$c(\text{CYA}), \text{ mg L}^{-1}$		
7	-	-	0,2151
10	0,2813	0,2912	0,3026
15	0,2878	0,3245	0,3257
20	0,3597	0,3641	0,3668
25	0,3775	0,3996	0,3880
30	0,3406	0,4000	0,3640
40	0,3936	0,4036	0,4217
50	0,4549	0,4260	0,4713
60	0,4879	0,4639	0,5281
80	0,5513	0,5137	0,6034
100	0,6753	0,5721	0,6794
120	0,7039	0,6356	0,7193

**Tablica 7.16.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	50	100	200	300
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$			
-30*	5,0000	5,0000	5,000	5,000
0	4,8572	4,8065	4,715	4,656
1	3,2395	3,9288	4,185	4,364
2	2,1572	3,5034	3,834	4,073
3	1,7477	2,9940	3,624	3,664
4	1,5284	2,6736	3,378	3,347
5	1,3613	2,3773	3,087	3,010
7	1,1880	2,0936	2,685	2,680
10	1,0651	1,6393	2,218	2,086
15	0,8947	1,1945	1,648	1,584
20	0,6584	0,8555	1,238	1,115
25	0,5579	0,6703	0,941	0,874
30	0,4552	0,5024	0,761	0,602
40	0,4034	0,3561	0,567	0,430
50	0,2517	0,2367	0,401	0,295
60	0,1594	0,1795	0,272	0,257
80	0,1059	0,1288	0,196	0,290
100	0,0900	0,1071	0,137	0,244
120	0,0740	0,0854	0,110	0,127

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.17.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	50	100	200	300
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$			
3	-	-	-	0,0731
4	-	-	-	0,0831
5	-	-	-	0,0932
7	-	-	-	0,1134
10	-	-	-	0,1657
15	-	-	-	0,1851
20	0,2906	0,2432	-	0,2041
25	0,3169	0,2932	-	0,2341
30	0,3547	0,3255	0,3919	0,3814
40	0,3812	0,4285	0,6598	0,5100
50	0,5315	0,5752	0,8448	0,7496
60	0,7542	0,8107	1,0950	1,0518
80	0,9826	1,0606	1,2642	1,3985
100	1,1709	1,2102	1,6022	1,8750
120	1,3592	1,3999	1,9611	2,1949

**Tablica 7.18.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	50	100	200	300
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$			
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,7221	4,7826	4,7720	4,6764
1	2,8751	3,8587	3,8591	3,5837
2	2,2539	3,2925	3,1043	2,9389
3	1,4021	2,8056	2,6584	2,5698
4	0,9587	2,5547	2,2941	2,2292
5	0,7098	2,1887	2,1071	1,9086
7	0,3469	1,8873	1,7133	1,6632
10	0,2504	1,3474	1,3973	1,3243
15	0,1860	0,9330	1,0116	0,9468
20	0,1816	0,6636	0,8038	0,6421
25	0,1577	0,5613	0,6130	0,4861
30	0,1456	0,4283	0,4507	0,3706
40	0,1318	0,3311	0,3337	0,2942
50	0,1227	0,2479	0,2333	0,2462
60	0,1063	0,1829	0,1729	0,1894
80	0,0994	0,1492	0,1263	0,1639
100	0,0932	0,1226	0,0935	0,1415
120	0,0905	0,1037	0,0773	0,1401

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.19.** Utjecaj protoka recirkulacije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q, \text{ mL min}^{-1}$	50	100	200	300
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$			
5	0,1211	0,1407	0,1421	0,1021
7	0,1421	0,2116	0,1953	0,1431
10	0,1608	0,2463	0,2411	0,1853
15	0,2648	0,2702	0,2606	0,2560
20	0,3035	0,2965	0,3694	0,3697
25	0,3454	0,3917	0,4995	0,4586
30	0,4879	0,5297	0,7071	0,6143
40	0,5723	0,6873	0,9479	0,8878
50	0,7355	0,8749	1,1934	1,1614
60	0,9190	1,1389	1,4960	1,4061
80	1,1951	1,4983	1,8284	2,1342
100	1,4957	1,7106	2,1481	2,4691
120	1,7824	1,8863	2,3464	2,8041

**Tablica 7.20.** Utjecaj mase fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$m(\text{sloj}), \text{ g}$	0,3500	0,5349	1,2295
$t, \text{ min}$	$c(\text{TBA}), \text{ mg L}^{-1}$		
-30*	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,6269	4,7336	4,2247
1	4,0113	4,3612	3,4461
2	3,6870	4,0915	3,2388
3	3,3119	3,9024	2,9913
4	3,0117	3,6669	2,7226
5	2,6933	3,2956	2,4551
7	2,2673	2,7720	2,1565
10	1,7077	2,1686	1,8868
15	1,2647	1,6118	1,5309
20	0,9551	1,1708	1,1848
25	0,7474	0,8994	0,8815
30	0,5747	0,6812	0,6610
40	0,4154	0,5002	0,4997
50	0,2840	0,3382	0,3827
60	0,2021	0,2638	0,2965
80	0,1392	0,2197	0,2404
100	0,1138	0,1835	0,1798
120	0,1199	0,1419	0,1653

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.21.** Utjecaj mase fotokatalizatora na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$m(\text{sloj}), \text{ g}$	0,3500	0,5349	1,2295
$t, \text{ min}$	$c(\text{CYA}), \text{ mg L}^{-1}$		
4	0,1568	-	-
5	0,1750	-	0,2101
7	0,2082	0,0724	0,2740
10	0,2864	0,0912	0,2889
15	0,3955	0,1523	0,3741
20	0,5265	0,2214	0,4879
25	0,6459	0,3472	0,6304
30	0,7918	0,4842	0,7225
40	0,9744	0,6658	0,9699
50	1,1336	0,8839	1,0880
60	1,3199	1,1483	1,3509
80	1,5369	1,4467	1,7322
100	1,8174	1,7805	1,9903
120	2,1941	2,1612	2,2868



## 7.4.9. Utjecaj radnih uvjeta na brzinu fotokatalitičke reakcije

### 7.4.9.1. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina uz uporabu UV-C lampe

**Tablica 7.22.** Promjena koncentracije TBA i CYA pri fotolitičkoj i fotokatalitičkoj razgradnji TBA ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

sustav t, min	fotoliza	fotokataliza	fotoliza	fotokataliza
	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$		c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$	
-30*	5,0000	5,000	-	-
0	5,0000	4,656	-	-
1	4,7150	4,364	-	-
2	4,3233	4,073	-	-
3	3,9380	3,664	-	0,0731
4	3,4891	3,347	-	0,0831
5	2,9879	3,010	-	0,0932
7	2,4588	2,680	0,1021	0,1134
10	1,8968	2,086	0,1823	0,1657
15	1,4032	1,584	0,2251	0,1851
20	0,9618	1,115	0,2814	0,2041
25	0,6331	0,874	0,2872	0,2341
30	0,4065	0,602	0,2913	0,3814
40	0,2857	0,430	0,2987	0,5100
50	0,1857	0,295	0,3087	0,7496
60	0,1292	0,257	0,3262	1,0518
80	0,1084	0,290	0,3492	1,3985
100	0,0877	0,244	0,3755	1,8750
120	0,0787	0,127	0,4090	2,1949

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.23.** Usporedba fotokatalitičke i fotolitičke reakcije s obzirom na nastajanje međuproducta hidroksiterbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

sustav t, min	fotoliza	fotokataliza
	c(TBH), $\text{mg L}^{-1}$	
4	0,2834	0,1473
5	0,2341	0,1449
7	0,2338	0,1231
10	0,2893	0,1405
15	0,3756	0,1627
20	0,4851	0,1983
25	0,6110	0,2189
30	0,7383	0,2316
40	0,8434	0,2464
50	0,9699	0,2702
60	0,9969	0,2860
80	1,2820	0,2984
100	1,5865	0,2843
120	1,9202	0,2703

**Tablica 7.24.** Utjecaj položaja fotokatalizatora unutar fotoreaktora na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina i nastajanje konačnog produkta, tj. cijanurne kiseline ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>položaj fotokat.</i>	<i>uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora</i>	<i>na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora</i>	<i>uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora</i>	<i>na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora</i>
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$		c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$	
-30*	5,0000	5,0000	-	-
0	4,3269	4,5344	-	-
1	4,0113	4,1852	-	-
2	3,6870	3,9475	-	-
3	3,3119	3,7557	-	-
4	3,0117	3,5896	0,1542	-
5	2,6933	3,4410	0,1720	-
7	2,2673	3,2637	0,2047	-
10	1,7077	3,1096	0,2815	0,1098
15	1,2647	2,9681	0,3888	0,1221
20	0,9551	2,8315	0,5176	0,1449
25	0,7474	2,6958	0,6350	0,1763
30	0,5747	2,5585	0,7784	0,2125
40	0,4154	2,4250	0,9580	0,2552
50	0,2840	2,2954	1,1145	0,2949
60	0,2021	2,1592	1,2976	0,3401
80	0,1392	2,0157	1,5109	0,3909
100	0,1138	1,8626	1,7867	0,4523
120	0,1199	1,7310	2,1570	0,5373

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.25.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na nastajanje acetamidoterbutilazina kao međuprodukta fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>položaj fotokat</i>	<i>uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora</i>	<i>na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora</i>
t, min	c(TDA), $\text{mg L}^{-1}$	
1	0,0261	0,0970
2	0,0485	0,1144
3	0,0575	0,1251
4	0,0586	0,1364
5	0,0683	0,1488
7	0,0827	0,1585
10	0,0950	0,1712
15	0,0962	0,1746
20	0,0991	0,1739
25	0,1014	0,1663
30	0,1022	0,1587
40	0,0969	0,1387
50	0,0854	0,1215
60	0,0773	0,1023
80	0,0685	0,0827
100	0,0620	0,0740
120	0,0506	0,0657

**Tablica 7.26.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na nastajanje hidroksiterbutilazina kao sporednog produkta fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>položaj fotokat</i>	<i>uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora</i>	<i>na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora</i>
t, min	c(TBH), mg L <sup>-1</sup>	
1	0,0983	-
2	0,1246	-
3	0,1376	0,0470
4	0,1508	0,0466
5	0,1665	0,0581
7	0,1788	0,0740
10	0,1991	0,0937
15	0,2153	0,1125
20	0,2364	0,1424
25	0,2417	0,1607
30	0,2469	0,1658
40	0,2519	0,1697
50	0,2482	0,1706
60	0,2408	0,1658
80	0,2261	0,1558
100	0,2190	0,1516
120	0,2131	0,1438

**Tablica 7.27.** Utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>T, °C</i>	25	35	50	65	75
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>				
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,6557	4,6202	4,8624	4,7493	4,8485
1	4,3638	4,0685	2,8738	3,7927	4,7511
2	4,0732	3,6253	2,2458	3,3256	4,5536
3	3,6637	3,3194	2,0153	2,9317	4,2736
4	3,3466	3,0145	1,9040	2,6076	3,7794
5	3,0096	2,8244	1,6401	2,2399	3,1451
7	2,6798	2,4534	1,4259	1,8651	2,4778
10	2,0859	2,0116	1,1213	1,4669	1,9573
15	1,5840	1,6183	0,9589	1,1096	1,5843
20	1,1149	1,3719	0,7801	0,8643	1,3010
25	0,8744	1,1839	0,7726	0,6592	1,0347
30	0,6022	0,9885	0,7196	0,5093	0,8701
40	0,4302	0,8883	0,6720	0,4086	0,6972
50	0,2951	0,7650	0,5994	0,3260	0,5694
60	0,2573	0,6905	0,5433	0,2547	0,4585
80	0,2898	0,5365	0,4948	0,1928	0,3786
100	0,2440	0,4478	0,4356	0,1392	0,3156
120	0,1269	0,3919	0,3688	5,0000	0,2924

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.28.** Utjecaj temperature na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ )

$T, ^\circ\text{C}$	25	35	50	65	75
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$				
1	-	-	-	-	0,1115
2	-	-	-	-	0,1424
3	0,0731	-	-	-	0,1659
4	0,0831	-	0,1688	-	0,1923
5	0,0932	-	0,1879	-	0,2284
7	0,1134	0,1196	0,2101	-	0,2919
10	0,1657	0,1492	0,2352	-	0,3891
15	0,1851	0,1750	0,2556	0,2803	0,5152
20	0,2041	0,2098	0,2903	0,3971	0,6451
25	0,2341	0,2342	0,3567	0,5394	0,8011
30	0,3814	0,3906	0,5093	0,7557	0,9994
40	0,5100	0,5559	0,7140	1,0275	1,2104
50	0,7496	0,7863	0,9788	1,2805	1,5165
60	1,0518	1,0647	1,3108	1,5869	1,8553
80	1,3985	1,4366	1,6896	1,9605	2,2139
100	1,8750	1,9295	2,0774	2,5160	2,4336
120	2,1949	2,2329	2,4244	0,2803	2,5755

**Tablica 7.29.** Utjecaj temperature na nastajanje hidroksiterbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ )

$T, ^\circ\text{C}$	25	35	50	65	75
t, min	c(TBH), $\text{mg L}^{-1}$				
2	-	0,0414	0,0560	0,036	-
3	-	0,0561	0,0538	0,049	-
4	0,1473	0,0609	0,0586	0,059	-
5	0,1449	0,0780	0,0706	0,071	-
7	0,1231	0,0944	0,0766	0,082	-
10	0,1405	0,1353	0,0883	0,095	-
15	0,1627	0,1517	0,1020	0,113	-
20	0,1983	0,1549	0,1124	0,131	-
25	0,2189	0,1340	0,1173	0,140	-
30	0,2316	0,1230	0,1193	0,139	-
40	0,2464	0,1260	0,1197	0,138	-
50	0,2702	0,1498	0,1191	0,137	-
60	0,2860	0,1560	0,1259	0,134	-
80	0,2984	0,1399	0,1222	0,120	-
100	0,2840	0,1196	0,1092	0,107	-
120	0,2703	0,1232	0,0980	0,094	-

**Tablica 7.30.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300	400
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$				
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,6557	4,3929	4,3819	4,3081	4,7260
1	4,3638	3,9629	3,8365	3,9043	3,6494
2	4,0732	3,4999	3,3042	3,6727	2,8557
3	3,6637	3,2886	3,1133	3,3029	2,4306
4	3,3466	2,8981	2,9168	2,9686	2,0424
5	3,0096	2,5811	2,7057	2,7646	1,7487
7	2,6798	2,0794	2,3385	2,4870	1,3553
10	2,0859	1,6537	1,8267	2,0792	1,0285
15	1,5840	1,1932	1,3077	1,6391	0,6925
20	1,1149	0,8481	0,9026	1,1159	0,5055
25	0,8744	0,5468	0,6946	0,7578	0,3707
30	0,6022	0,3491	0,5864	0,4991	0,3084
40	0,4302	0,2803	0,5321	0,4387	0,2598
50	0,2951	0,2946	0,4970	0,3666	0,2063
60	0,2573	0,2667	0,4481	0,3069	0,1552
80	0,2898	0,2304	0,3695	0,2623	0,1173
100	0,2440	0,1224	0,2678	0,2783	0,0939
120	0,1269	0,0761	0,2047	0,3193	0,0779

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.31.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300	400
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$				
3	0,0731	-	-	-	-
4	0,0831	0,1623	0,1990	0,3810	-
5	0,0932	0,1852	0,2254	0,4033	-
7	0,1134	0,2169	0,2478	0,4175	-
10	0,1657	0,3086	0,2694	0,4291	0,2304
15	0,1851	0,3223	0,2897	0,4413	0,3475
20	0,2041	0,3408	0,3114	0,4692	0,4938
25	0,2341	0,3443	0,3471	0,5265	0,6977
30	0,3814	0,4141	0,4257	0,6216	0,9135
40	0,5100	0,5496	0,5826	0,7759	1,1972
50	0,7496	0,7643	0,8387	0,9917	1,3999
60	1,0518	1,0589	1,1997	1,3482	1,6456
80	1,3985	1,4647	1,6305	1,7681	1,9172
100	1,8750	2,0243	2,1004	2,1913	2,2575
120	2,1949	2,4276	2,5652	2,6540	2,7428

**Tablica 7.32.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na nastajanje hidroksiterbutilazina kao međuprodukta fotokatalitičke razgradnje terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300	400
t, min	c(TBH), $\text{mg L}^{-1}$				
1	-	-	-	-	0,0189
2	-	-	-	-	0,0375
3	-	-	-	-	0,0526
4	0,1473	-	-	0,0282	0,0654
5	0,1449	-	0,0361	0,0372	0,0759
7	0,1231	0,0465	0,0608	0,0528	0,0899
10	0,1405	0,0853	0,0728	0,0701	0,1027
15	0,1627	0,1045	0,0859	0,0804	0,1153
20	0,1983	0,1203	0,0952	0,0819	0,1216
25	0,2189	0,1277	0,1029	0,0849	0,1234
30	0,2316	0,1323	0,1096	0,0935	0,1258
40	0,2464	0,1340	0,1217	0,1024	0,1262
50	0,2702	0,1331	0,1296	0,1051	0,1228
60	0,2860	0,1311	0,1342	0,1030	0,1068
80	0,2984	0,1270	0,1384	0,0995	0,0882
100	0,2790	0,1215	0,1353	0,0896	0,0680
120	0,2703	0,1125	0,1463	0,0708	0,0189

**Tablica 7.33.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina pri ponovljenim mjerenjima na identičnim radnim uvjetima ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

datum	10.04.2014.	27.04.2014.	10.04.2014.	27.04.2014.
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$		c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$	
-30*	5,0000	5,0000	-	-
0	4,6557	4,5946	-	-
1	4,3638	4,3260	-	-
2	4,0732	4,0960	-	-
3	3,6637	3,5166	0,0731	-
4	3,3466	3,3041	0,0831	-
5	3,0096	2,9840	0,0932	-
7	2,6798	2,5974	0,1134	-
10	2,0859	1,9489	0,1657	0,2531
15	1,5840	1,3645	0,1851	0,3721
20	1,1149	1,0364	0,2041	0,4192
25	0,8744	0,8056	0,2341	0,3770
30	0,6022	0,5334	0,3814	0,4442
40	0,4302	0,3692	0,5100	0,4672
50	0,2951	0,2253	0,7496	0,7567
60	0,2573	0,2054	1,0518	1,0344
80	0,2898	0,1990	1,3985	1,4020
100	0,2440	0,1901	1,8750	1,8615
120	0,1269	0,1599	2,1949	2,1679

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.34.** Izmjerene koncentracije  $\text{TiO}_2$  u reakcijskoj smjesi nakon provedenih eksperimenata UV-C fotokatalitičke razgradnje terbutilazina primjenom AAS metode

<i>datum</i>	<i>c(TiO<sub>2</sub>), mg L<sup>-1</sup></i>
10.4.2014	0,091
11.4.2014	0,068
12.4.2014	0,132
13.4.2014	0,084
14.4.2014	0,131
15.4.2014	0,161
16.4.2014	0,130
17.4.2014	0,122
18.4.2014	0,148
19.4.2014	0,115
20.4.2014	0,143
21.4.2014	0,109
22.4.2014	0,134
23.4.2014	0,125
24.4.2014	0,077
25.4.2014	0,020
26.4.2014	0,107
27.4.2014	0,128

**Tablica 7.35.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina pri ponovljenim mjerenjima na identičnim radnim uvjetima na dva neovisno pripremljena fotokatalitička sloja na staklenom platnu ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 200 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>fotokatalizator</i>	<i>uzorak 1</i>	<i>uzorak 2</i>	<i>uzorak 1</i>	<i>uzorak 2</i>
<i>t, min</i>	<i>c(TBA), mg L<sup>-1</sup></i>		<i>c(CYA), mg L<sup>-1</sup></i>	
-30*	5,0000	5,0000	-	-
0	4,7150	4,7336	-	-
1	4,1849	4,3612	-	-
2	3,8337	4,0915	-	-
3	3,6242	3,9024	-	-
4	3,3780	3,6669	-	-
5	3,0873	3,2956	-	-
7	2,6851	2,7720	0,0753	0,0699
10	2,2175	2,1686	0,1253	0,1024
15	1,6476	1,6118	0,1523	0,1642
20	1,2376	1,1708	0,2198	0,2214
25	0,9411	0,8994	0,3481	0,3472
30	0,7607	0,6812	0,3919	0,4842
40	0,5674	0,5002	0,6598	0,6658
50	0,4005	0,3382	0,8448	0,8839
60	0,2721	0,2638	1,0950	1,1483
80	0,1963	0,2197	1,4642	1,4467
100	0,1369	0,1835	1,9022	1,9205
120	0,1102	0,1419	2,0611	2,0612

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.36.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina (TBA) uz nastajanje hidroksiterbutilazina (TBH) i cijanurne kiseline (CYA) tijekom 24 sata ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1440 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	c(TBH), mg L <sup>-1</sup>
-30*	5,0000	-	-
0	4,7353	-	-
1	4,3860	-	-
2	3,9342	-	-
3	3,6878	0,2195	0,0310
4	3,3197	0,2232	0,0426
5	3,0714	0,2311	0,0608
7	2,6281	0,2442	0,0856
10	2,0775	0,2591	0,1082
15	1,4848	0,2759	0,1286
20	1,1896	0,2877	0,1430
25	0,9207	0,2998	0,1617
30	0,6237	0,3840	0,1736
40	0,4624	0,4957	0,1842
50	0,2303	0,6886	0,1877
60	0,2611	0,8619	0,1840
80	0,2037	1,0329	0,1687
100	0,2006	1,1040	0,1377
120	0,1889	1,2278	0,1004
180	0,1772	1,5811	0,0000
420	0,1454	1,9154	-
840	0,1318	2,1184	-
1020	0,1083	2,3541	-
1200	0,0547	2,5177	-
1260	0,0347	2,6813	-
1320	0,0347	2,7013	-
1380	0,0253	2,7905	-
1440	0,0059	2,8012	-

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora



## 7.4.9.2. Fotokatalitička razgradnja terbutilazina uz uporabu UV-A lampe

**Tablica 7.37.** Doprinos fotolitičke razgradnje ukupnoj razgradnji terbutilazina za različite UV-A lampe te usporedba s UV-C lampom ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

tip lampe	254 nm 8 W	365 nm 15 W	365 nm 8 W	395 nm 7,2 W
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>			
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
1	4,7150	4,8433	4,9358	4,9739
2	4,3233	4,8271	4,9364	4,9752
3	3,9380	4,7911	4,9385	4,9748
4	3,4891	4,6831	4,9126	4,9650
5	2,9879	4,6445	4,9123	4,9995
7	2,4588	4,5842	4,9171	4,9466
10	1,8968	4,4425	4,9366	4,9799
15	1,4032	4,3972	4,9239	5,0058
20	0,9618	4,2665	4,9351	4,9452
25	0,6331	4,0792	4,9411	4,9454
30	0,4065	3,9289	4,9634	4,9706
40	0,2857	3,7698	4,9665	4,9671
50	0,1857	3,5895	4,9757	4,9976
60	0,1292	3,4391	4,9874	4,9879
80	0,1084	3,3228	5,0093	5,0163
100	0,0877	3,1553	5,0050	5,0031
120	0,0787	3,1052	4,9968	5,0141

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.38.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina za različite UV-A lampe i usporedba s UV-C lampom ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

tip lampe	254 nm 8 W	365 nm 15 W	365 nm 8 W	395 nm 7,2 W
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>			
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,5946	4,5982	4,8197	4,6241
1	3,5260	4,3550	4,7314	4,6010
2	3,0960	4,1619	4,6314	4,5852
3	3,0166	4,1209	4,5505	4,5620
4	2,7041	3,9620	4,5100	4,5401
5	2,3840	3,8474	4,4054	4,5231
7	1,9974	3,7288	4,3724	4,4852
10	1,6489	3,6051	4,2939	4,4531
15	1,3645	3,4624	4,2108	4,3801
20	1,0364	3,3008	4,0995	4,2954
25	0,8056	3,1832	4,0335	4,2125
30	0,5334	3,0361	3,8445	4,0296
40	0,3692	2,8634	3,7005	3,8464
50	0,2253	2,6936	3,4924	3,7365
60	0,2054	2,5010	3,2986	3,6292
80	0,1990	2,3464	3,1010	3,5847
100	0,1901	2,1690	2,8759	3,5325
120	0,1599	2,0450	2,7571	3,4463

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.39.** Nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina uz uporabu različitih UV-A lampi ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

tip lampe	365 nm 15 W	365 nm 8 W	395 nm 7,2 W
t, min	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>		
3	-	0,2125	-
4	0,2415	0,2437	-
5	0,3021	0,2654	-
7	0,3412	0,2912	-
10	0,3915	0,3245	-
15	0,4418	0,3641	-
20	0,4714	0,3996	-
25	0,5009	0,4000	-
30	0,5408	0,4036	-
40	0,5710	0,4260	-
50	0,6156	0,4639	-
60	0,6617	0,5137	-
80	0,6859	0,5721	-
100	0,7248	0,6356	0,0771
120	0,8324	0,7014	0,0865

**Tablica 7.40.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina i nastajanja konačnog produkta, tj. cijanurne kiseline ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

položaj fotokat.	uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora	na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora	uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora	na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>		c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	
-30*	5,0000	5,0000	-	-
0	4,4048	4,5408	-	-
1	4,3510	4,5086	-	-
2	4,2446	4,4759	-	-
3	4,1271	4,4295	0,2066	0,0612
4	4,0896	4,3567	0,2356	0,0804
5	4,0247	4,2643	0,2606	0,1038
7	3,9335	4,1862	0,2884	0,1243
10	3,8220	4,1014	0,3205	0,1408
15	3,6999	4,0079	0,3484	0,1542
20	3,5735	3,9014	0,3603	0,1637
25	3,4447	3,7798	0,3687	0,1721
30	3,3132	3,6350	0,3854	0,1865
40	3,1769	3,5051	0,4179	0,1938
50	3,0332	3,3713	0,4588	0,2082
60	2,8813	3,2257	0,4965	0,2178
80	2,7152	3,0349	0,5699	0,2314
100	2,5423	2,7605	0,6273	0,2406
120	2,3416	2,7527	0,6952	0,2414

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.41.** Utjecaj položaja fotokatalizatora na nastajanje acetamidoterbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>položaj fotokat.</i>	<i>uz unutarnju stijenku vanjske cijevi anularnog reaktora</i>	<i>na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi anularnog reaktora</i>
t, min	c(TDA), $\text{mg L}^{-1}$	
7	0,0332	-
10	0,0642	-
15	0,0771	-
20	0,0796	-
25	0,0868	-
30	0,1086	0,0326
40	0,1367	0,0443
50	0,1603	0,0566
60	0,1783	0,0705
80	0,1980	0,0862
100	0,2306	0,1036
120	0,2590	0,1220

**Tablica 7.42.** Utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 50 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

<i>T, °C</i>	<i>25</i>	<i>50</i>	<i>70</i>
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$		
-30*	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,7679	4,8913	4,8957
1	4,7497	4,7193	4,6792
2	4,6657	4,5513	4,5366
3	4,6138	4,4626	4,4517
4	4,5721	4,3565	4,3495
5	4,4858	4,3891	4,3439
7	4,3227	4,1493	4,1382
10	4,1403	3,8771	3,8122
15	3,9572	3,5077	3,4903
20	3,8134	3,3276	3,2562
25	3,6553	3,2318	3,1331
30	3,5080	2,9614	2,9611
40	3,3529	2,7619	2,6888
50	3,2236	2,6036	2,5614
60	3,0069	2,4474	2,3452
80	2,7896	2,1288	2,0089
100	2,5226	1,8170	1,7298
120	2,3096	1,6517	1,5175

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.43.** Utjecaj temperature na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$T, ^\circ\text{C}$	25	50	70
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$		
4	0,1569	0,0637	0,0605
5	0,1502	0,1144	0,0722
7	0,1605	0,1461	0,0995
10	0,2171	0,1971	0,1437
15	0,2576	0,2129	0,2353
20	0,2900	0,2809	0,2539
25	0,2921	0,4065	0,2997
30	0,3397	0,5128	0,3471
40	0,3928	0,6157	0,4215
50	0,4235	0,6252	0,4857
60	0,5087	0,6945	0,5625
80	0,5589	0,8753	0,6863
100	0,6222	0,9807	0,9804
120	0,6851	0,9887	1,3824

**Tablica 7.44.** Utjecaj temperature na nastajanje desetilterbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$T, ^\circ\text{C}$	25	50	70
t, min	c(DTB), $\text{mg L}^{-1}$		
1	0,0211	0,0439	-
2	0,0273	0,0411	-
3	0,0323	0,0393	0,0322
4	0,0364	0,0398	0,0359
5	0,0420	0,0419	0,0438
7	0,0500	0,0443	0,0522
10	0,0580	0,0465	0,0556
15	0,0618	0,0487	0,0564
20	0,0604	0,0518	0,0681
25	0,0590	0,0564	0,0831
30	0,0618	0,0632	0,0902
40	0,0708	0,0720	0,0899
50	0,0815	0,0822	0,0945
60	0,0900	0,0922	0,1087
80	0,0954	0,1011	0,1261
100	0,1050	0,1103	0,1405
120	0,1216	0,1146	0,1485

**Tablica 7.45.** Utjecaj temperature na nastajanje acetamidoterbutilazina fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$T, ^\circ\text{C}$	25	50	70
t, min	c(TDA), $\text{mg L}^{-1}$		
2	-	0,0203	-
3	0,0243	0,0248	0,0139
4	0,0285	0,0305	0,0184
5	0,0372	0,0314	0,0268
7	0,0491	0,0355	0,0393
10	0,0644	0,0474	0,0523
15	0,0815	0,0635	0,0646
20	0,1004	0,0769	0,0715
25	0,1050	0,0882	0,0775
30	0,1147	0,1059	0,0842
40	0,1307	0,1189	0,0961
50	0,1487	0,1218	0,1068
60	0,1642	0,1329	0,1223
80	0,1877	0,1557	0,1330
100	0,2195	0,1677	0,1454
120	0,2466	0,1469	0,1640

**Tablica 7.46.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 ^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{mL min}^{-1}$	0	100	200	300	500
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$				
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,8197	4,4930	4,6517	4,2796	4,5690
1	4,7314	4,3417	4,1694	4,0977	4,1143
2	4,6314	4,1889	3,9180	3,8294	3,9762
3	4,5505	4,1772	3,8701	3,7895	3,8384
4	4,5100	4,1231	3,7800	3,7096	3,6998
5	4,4054	4,1038	3,7315	3,6031	3,5574
7	4,3724	4,0879	3,6825	3,5078	3,4186
10	4,2939	4,0121	3,6031	3,3904	3,2771
15	4,2108	3,9173	3,4958	3,2067	3,1328
20	4,0995	3,8044	3,3818	3,0629	2,9862
25	4,0335	3,6613	3,2297	2,9164	2,8369
30	3,8445	3,4566	3,0862	2,7125	2,6850
40	3,7005	3,2751	2,9657	2,5346	2,5298
50	3,4924	3,1049	2,8273	2,4064	2,3716
60	3,2986	2,9316	2,6574	2,2154	2,2142
80	3,1010	2,7399	2,4957	2,0357	2,0538
100	2,8759	2,5253	2,2911	1,9090	1,8882
120	2,7571	2,3024	2,1561	1,7206	1,7053

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.47.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300	500
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$				
10	0,2912	0,2664	0,5367	0,5423	0,5237
15	0,3245	0,2955	0,5727	0,5990	0,5953
20	0,3641	0,3476	0,7415	0,7010	0,7502
25	0,3996	0,3951	0,8387	0,7839	0,8266
30	0,4000	0,4560	0,8955	0,8600	0,9023
40	0,4036	0,5423	1,0214	0,9278	1,0352
50	0,4260	0,6685	1,1888	1,0038	1,1888
60	0,4639	0,8437	1,3695	1,1753	1,3854
80	0,5137	1,0478	1,5369	1,3385	1,5632
100	0,5721	1,2719	1,6200	1,7599	1,7602
120	0,6356	1,4738	1,6337	1,8925	1,9023

**Tablica 7.48.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$			
-30*	5.0000	5.0000	5.0000	5.0000
0	4.5982	4.5057	4.4367	4.4423
1	4.2580	4.1519	4.1074	4.2664
2	4.1691	3.9821	4.1687	4.0967
3	4.0049	3.9404	3.9650	3.9665
4	4.0328	3.9317	3.9649	3.8940
5	3.9433	3.9058	3.6797	3.6662
7	3.7339	3.8775	3.5629	3.4913
10	3.5156	3.7509	3.4645	3.2523
15	3.4100	3.5373	3.3173	3.0617
20	3.3041	3.3579	3.1888	2.8660
25	3.2199	3.2239	3.0568	2.7619
30	3.0308	3.1712	2.9088	2.5850
40	2.8052	2.9507	2.6859	2.4216
50	2.6810	2.8203	2.5087	2.2395
60	2.5750	2.6567	2.3495	2.0327
80	2.3380	2.4149	2.1166	1.8363
100	2.1690	2.2248	1.9279	1.5970
120	2.0450	1.9493	1.8392	1.3541

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.49.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300
t, min	c(CYA), $\text{mg L}^{-1}$			
4	0,2415	-	-	0,4604
5	0,3021	-	-	0,5150
7	0,3412	0,5235	0,5751	0,5158
10	0,3915	0,5932	0,6660	0,5695
15	0,4418	0,6423	0,7041	0,6512
20	0,4714	0,7032	0,7437	0,7395
25	0,5009	0,7331	0,7914	0,8381
30	0,5408	0,7875	0,8510	0,9476
40	0,5710	0,8604	0,9619	1,0708
50	0,6156	0,9448	1,0742	1,2223
60	0,6617	1,0285	1,1917	1,3828
80	0,6859	1,2134	1,3828	1,6663
100	0,7248	1,3713	1,5272	1,8498
120	0,8324	1,6087	1,7736	2,0152

**Tablica 7.50.** Utjecaj početne koncentracije TBA na fotokatalitičku razgradnju terbutilazina ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 200 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$c(\text{TBA})_0, \text{ mg L}^{-1}$	5,0	2,5	1,0	0,5
t, min	c(TBA), $\text{mg L}^{-1}$			
-30*	5,0000	2,5000	1,0000	0,5000
0	4,9112	1,9569	0,8466	0,4924
1	4,8543	1,9470	0,8472	0,4910
2	4,8200	1,9129	0,8484	0,4900
3	4,8018	1,8943	0,8488	0,4889
4	4,7634	1,8812	0,8479	0,4879
5	4,7803	1,8668	0,8460	0,4870
7	4,7107	1,8488	0,8437	0,4862
10	4,6226	1,8095	0,8402	0,4857
15	4,5111	1,7717	0,8356	0,4855
20	4,3649	1,7379	0,8297	0,4854
25	4,2367	1,7081	0,8228	0,4854
30	4,0861	1,6792	0,8148	0,4855
40	3,9336	1,6454	0,8061	0,4858
50	3,7740	1,6003	0,7970	0,4858
60	3,6891	1,5490	0,7873	0,4859
80	3,5177	1,5035	0,7770	0,4849
100	3,4013	1,4534	0,7667	0,4836
120	3,2643	1,4242	0,7577	0,4785

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.51.** Utjecaj početne koncentracije TBA na nastajanje cijanurne kiseline fotokatalitičkom razgradnjom terbutilazina ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 120\text{ min}$ ,  $Q_R = 200\text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0\text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365\text{ nm}$ ,  $P = 8\text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

$c(\text{TBA})_0, \text{ mg L}^{-1}$	5,0	2,5	1,0	0,5
t, min	$c(\text{CYA}), \text{ mg L}^{-1}$			
7	0,0752	-	-	-
10	0,1156	0,0954	0,0258	-
15	0,1976	0,1656	0,0581	-
20	0,2375	0,2023	0,0657	-
25	0,2693	0,2398	0,0715	-
30	0,3091	0,2738	0,0753	-
40	0,3649	0,3029	0,0808	-
50	0,4065	0,3287	0,0857	-
60	0,4400	0,3557	0,0907	-
80	0,5183	0,3988	0,0964	0,0103
100	0,5881	0,4107	0,1018	0,0113
120	0,5935	0,4253	0,1104	0,0116

**Tablica 7.52.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina pri ponovljenim mjerenjima na identičnim radnim uvjetima ( $c(\text{TBA})_0 = 5\text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 120\text{ min}$ ,  $Q_R = 300\text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0\text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365\text{ nm}$ ,  $P = 15\text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

datum	11.04.2014.	22.04.2014.	11.04.2014.	22.04.2014.
t, min	$c(\text{TBA}), \text{ mg L}^{-1}$		$c(\text{CYA}), \text{ mg L}^{-1}$	
-30*	5,0000	5,0000	-	-
0	4,5982	4,6216	-	-
1	4,3550	4,4442	-	-
2	4,1619	4,2313	-	-
3	4,1209	4,1652	-	-
4	3,9620	4,0197	0,2415	-
5	3,8474	3,9241	0,3021	0,2845
7	3,7288	3,7724	0,3412	0,3374
10	3,6051	3,6529	0,3915	0,3865
15	3,4624	3,4556	0,4418	0,4144
20	3,3008	3,2660	0,4714	0,4669
25	3,1832	3,0515	0,5009	0,4920
30	3,0361	2,9037	0,5408	0,5517
40	2,8634	2,7282	0,5710	0,5842
50	2,6936	2,5465	0,6156	0,6200
60	2,5010	2,3763	0,6617	0,6521
80	2,3464	2,1912	0,6859	0,7091
100	2,1690	2,0076	0,7248	0,7521
120	2,0450	1,9768	0,8324	0,8474

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.53.** Izmjerene koncentracije  $\text{TiO}_2$  u reakcijskoj smjesi nakon provedenih eksperimenata uz uporabu UV-A lampe pri fotokatalitičkoj razgradnji terbutilazina

datum	$c(\text{TiO}_2), \text{ mg L}^{-1}$
11.4.2014	0,082
12.4.2014	0,046
13.4.2014	0,095
14.4.2014	0,102
16.4.2014	0,123
17.4.2014	0,084
18.4.2014	0,091
20.4.2014	0,080
21.4.2014	0,113
22.4.2014	0,109



**Tablica 7.54.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina (TBA) uz nastajanje desetilterbutilazina (DTB), acetamidoterbutilazina (TDA) i cijanurne kiseline (CYA) tijekom 24 sata ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1440 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 15 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	c(DTB), mg L <sup>-1</sup>	c(TDA), mg L <sup>-1</sup>
-30*	5,0000	-	-	-
0	4,6886	-	-	-
1	4,4324	-	0,0295	-
2	4,2802	-	0,0340	-
3	4,1387	-	0,0385	-
4	4,0363	-	0,0450	-
5	3,9054	-	0,0463	-
7	3,7831	-	0,0500	0,0408
10	3,6270	-	0,0564	0,0360
15	3,4582	0,3844	0,0663	0,0472
20	3,2577	0,4669	0,0757	0,0580
25	3,0737	0,4920	0,0840	0,0618
30	2,8945	0,5517	0,0905	0,0698
40	2,7261	0,5842	0,1000	0,0919
50	2,5503	0,6200	0,1162	0,1155
60	2,3713	0,6521	0,1306	0,1257
80	2,1917	0,7091	0,1351	0,1294
100	2,0585	0,7521	0,1476	0,1334
120	1,7783	0,8474	0,1601	0,1374
180	1,3505	0,9702	0,2156	0,1585
420	0,9752	1,3957	0,1674	0,1445
840	0,8000	1,6206	0,1192	0,1305
1200	0,5631	1,9977	0,0940	0,1062
1260	0,3262	2,3747	0,0688	0,0820
1320	0,2814	2,3652	0,0545	0,0579
1380	0,2771	2,3782	0,0496	0,0527
1440	0,2869	2,3822	0,0394	0,0454

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.55.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina na fotokatalitičkom sloju nanesenom na UV LED traku (395 nm 7,2 W TiO<sub>2</sub>/kitozan). Usporedba s UV-A lampom snagom 8 W (365 nm 8 W) i UV LED trakom (395 nm 7,2 W) neposredno uz fotokatalizator na staklenom platnu te s kombinacijom UV LED trake i UV-A lampe snage 8 W ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

sustav	395 nm 7,2 W	395 nm 7,2 W TiO <sub>2</sub> /kitozan	365 nm 8 W	365 nm 8 W + 395 nm 7,2 W
t, min	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>			
-30*	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
0	4,6241	4,8745	4,8197	4,7962
1	4,6010	4,6895	4,7314	4,6820
3	4,5620	4,3924	4,5505	4,4355
4	4,5401	4,2606	4,5100	4,3859
5	4,5231	4,1397	4,4054	4,2952
10	4,4531	3,8951	4,2939	3,9503
15	4,3801	3,7863	4,2108	3,7409
20	4,2954	3,6850	4,0995	3,4724
25	4,2125	3,5913	4,0335	3,3223
30	4,0296	3,5060	3,8445	3,1267
50	3,7365	3,3526	3,4924	2,9487
60	3,6292	3,2831	3,2986	2,8474
80	3,5847	3,2239	3,1010	2,7416
100	3,5325	3,1825	2,8759	2,6329
120	3,4463	3,1798	2,7571	2,5272

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

## 7.4.9.3. Fotokatalitička razgradnja acetoklora i dikambe

**Tablica 7.56.** Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje acetoklora uz uporabu UV-C i UV-A lampe snage 8 W ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

tip lampe i način provedbe procesa	254 nm fotoliza	254 nm fotokataliza	365 nm fotoliza	365 nm fotokataliza
t, min	c(ACT), mg L <sup>-1</sup>			
-30*	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000
0	20,0000	12,1425	20,0000	13,0044
1	15,6414	10,0505	17,2478	9,4100
2	12,8971	8,8153	15,8023	9,1037
3	11,9931	8,2856	14,9866	8,7903
4	10,9138	7,8689	14,3317	8,5778
5	10,0120	7,1598	13,3454	8,3573
7	8,8240	6,1796	12,6774	8,1239
10	7,3777	4,9784	12,0877	7,8246
15	5,8543	3,8316	11,5769	7,4806
20	4,5985	2,9404	11,0598	7,1033
25	3,7313	2,3421	10,4949	6,7101
30	2,9940	1,8273	9,9083	6,2946
40	2,4124	1,4025	9,2996	5,8735
50	1,9458	1,0499	8,7152	5,4318
60	1,6243	0,7860	8,1170	4,9804
80	1,3582	0,5843	7,5131	4,5146
100	1,1296	0,4270	6,9394	4,0438
120	0,9901	0,3352	6,4819	3,5891

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije ACT na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.57.** Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje dikambe uz uporabu UV-C i UV-A lampe snage 8 W ( $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

tip lampe i način provedbe procesa	254 nm fotoliza	254 nm fotokataliza	365 nm fotoliza	365 nm fotokataliza
t, min	c(DIC), mg L <sup>-1</sup>			
-30*	25,0000	25,0000	25,000	25,0000
0	25,0000	24,8998	25,000	24,5592
1	24,3896	24,4665	24,889	23,6317
2	23,9180	24,0555	25,101	22,8177
3	23,4500	23,6535	25,437	22,1433
4	23,0434	23,2284	25,233	21,5953
5	22,6263	22,7291	24,877	21,1234
7	22,2070	22,1169	25,198	20,7167
10	21,7376	21,3493	24,825	20,3606
15	21,1851	20,3949	25,965	20,0565
20	20,5220	19,2263	24,915	19,8071
25	19,7186	17,8126	24,857	19,5798
30	18,7487	16,1153	25,291	19,3474
40	17,6167	14,0665	24,866	19,0121
50	16,3519	11,6401	25,927	18,5305
60	14,9837	8,7417	25,012	17,9113
80	13,5900	5,3824	25,378	16,4952
100	12,1607	1,6827	25,123	16,1761
120	10,8068	1,5590	24,910	15,8569

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije DIC na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.58.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju acetoklora ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ )

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300
t, min	c(ACT), $\text{mg L}^{-1}$			
-30*	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000
0	13,0044	12,7593	12,8956	12,9057
1	9,4100	8,7620	8,6280	8,5310
2	9,1037	8,5548	8,3514	8,2144
3	8,7903	8,3464	8,0659	7,8841
4	8,5778	8,1528	7,8604	7,6485
5	8,3573	7,9312	7,6524	7,3941
7	8,1239	7,6768	7,4353	7,1111
10	7,8246	7,3439	7,1581	6,7460
15	7,4806	6,9522	6,8415	6,1282
20	7,1033	6,5154	6,4900	5,6789
25	6,7101	6,0599	6,1063	5,3656
30	6,2946	5,5900	5,6750	4,9430
40	5,8735	5,1297	5,2171	4,1846
50	5,4318	4,6736	4,7209	3,7293
60	4,9804	4,2252	4,2003	3,2819
80	4,5146	3,7802	3,6583	2,6381
100	4,0438	3,3371	3,1268	2,3067
120	3,5891	2,9115	2,6032	1,8020

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije ACT na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.59.** Utjecaj protoka zraka prilikom aeracije reakcijske smjese na fotokatalitičku razgradnju dikambe ( $c(\text{ACT})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ )

$Q_A, \text{ mL min}^{-1}$	0	100	200	300
t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$			
-30*	25,0000	25,0000	25,0000	25,0000
0	24,5592	24,3160	24,2233	24,3588
1	23,6317	23,1706	22,9463	22,6955
2	22,8177	22,1574	21,9185	21,7322
3	22,1433	21,2978	21,0290	20,8370
4	21,5953	20,5748	20,2803	20,0008
5	21,1234	19,9371	19,6273	19,3625
7	20,7167	19,1946	18,8379	18,5469
10	20,3606	18,3594	17,9328	17,5632
15	20,0565	17,3124	16,7707	16,3911
20	19,8071	16,3966	15,7688	15,2932
25	19,5798	15,5704	14,8528	14,3466
30	19,3474	14,8029	14,0192	13,4373
40	19,0121	13,5221	12,6269	12,0226
50	18,5305	12,3126	11,3065	10,6515
60	17,9113	11,1666	10,1019	9,3969
80	16,4952	9,1539	8,0737	7,3952
100	16,1761	8,0880	6,9280	6,1505
120	15,8569	7,7235	6,4755	5,6703

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije DIC na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.60.** Fotokatalitička razgradnja acetoklora pri identičnim radnim uvjetima ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

t, min	21.08.2014.	31.08.2014.
	c(ACT), mg L <sup>-1</sup>	
-30*	20,0000	20,0000
0	13,0044	13,2164
1	9,4100	9,4712
2	9,1037	9,2760
3	8,7903	8,9692
4	8,5778	8,6424
5	8,3573	8,6375
7	8,1239	8,2377
10	7,8246	7,8755
15	7,4806	7,7472
20	7,1033	7,1821
25	6,7101	6,9587
30	6,2946	6,5545
40	5,8735	6,0872
50	5,4318	5,5647
60	4,9804	4,9974
80	4,5146	4,6192
100	4,0438	4,1438
120	3,5891	3,8109

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije ACT na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.61.** Fotokatalitička razgradnja dikambe pri identičnim radnim uvjetima ( $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

t, min	svježi	deaktivirani	nakon regeneracije
	c(DIC), mg L <sup>-1</sup>		
-30*	25,0000	25,0000	25,0000
0	24,8998	24,9430	25,0928
1	24,4665	24,3736	24,4841
2	24,0555	23,8825	23,9492
3	23,6535	23,4627	23,2785
4	23,2284	23,0297	23,0452
5	22,7291	22,5571	22,3768
7	22,1169	22,0412	21,7496
10	21,3493	21,4090	21,0345
15	20,3949	20,6511	20,1042
20	19,2263	19,7474	18,8301
25	17,8126	18,6944	17,3846
30	16,1153	17,4758	15,8316
40	14,0665	16,0351	13,9285
50	11,6401	14,3546	11,8248
60	8,7417	12,4771	8,8917
80	5,3824	10,2995	5,5455
100	1,6827	7,8978	1,8880
120	1,5590	7,6978	1,6716

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije DIC na površinu fotokatalizatora

#### 7.4.9.4. Fotokatalitička razgradnja smjese modelnih komponenti herbicida u kotlastom tipu reaktora s recirkulacijom i protočnom tipu fotoreaktora

**Tablica 7.62.** Fotokatalitička razgradnja smjese acetoklora, dikambe i terbutilazina ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

t, min	c(DIC), mg L <sup>-1</sup>	c(ACT), mg L <sup>-1</sup>	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>
-30*	25,0000	20,0000	5,0000
0	24,5499	13,2881	4,2212
1	23,8706	13,1604	3,9071
2	23,1763	13,0220	3,7107
3	22,5000	12,8593	3,5399
4	21,8469	12,6901	3,4279
5	21,2423	12,4976	3,3563
7	20,7014	12,2772	3,2782
10	20,2463	12,0228	3,1705
15	19,8707	11,7304	3,1109
20	19,5608	11,3980	3,0858
25	19,2965	11,0250	3,0335
30	19,0496	10,6115	2,9920
40	18,7894	10,1621	2,9107
50	18,4963	9,6815	2,8188
60	18,1674	9,1751	2,7857
80	17,8089	8,6611	2,7040
100	17,4303	8,1195	2,6896
120	17,0390	7,5657	2,6468

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije herbicida na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.63.** Fotokatalitička razgradnja smjese acetoklora, dikambe i terbutilazina ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R2)

t, min	c(DIC), mg L <sup>-1</sup>	c(ACT), mg L <sup>-1</sup>	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>
-30*	25,0000	20,0000	5,0000
0	24,6448	13,2148	3,8474
1	22,8241	12,7401	3,1882
2	21,6442	12,6095	2,8468
3	20,9899	12,1210	2,4804
4	20,4264	11,6415	2,3179
5	19,8344	11,1138	2,2224
7	18,9972	10,4823	2,1086
10	18,0620	9,9857	2,0145
15	17,2538	9,0895	1,9260
20	16,4485	8,5297	1,8412
25	15,8196	8,0195	1,7842
30	14,7832	7,4426	1,7341
40	13,5114	6,5283	1,6288
50	12,1142	5,7434	1,5487
60	10,9325	5,1560	1,4716
80	7,9321	3,9746	1,3621
100	5,3241	2,9553	1,2251
120	3,5412	1,9510	1,1037

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije herbicida na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.64.** Fotokatalitička razgradnja acetoklora u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom tipu reaktora uz UV-A izvor zračenja ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	50		150		300
t, min	$c(\text{ACT})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{ACT})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{ACT})$ , $\text{mg L}^{-1}$
-30*	20,0000	-30*	20,0000	-30*	20,0000
0	16,4579	0	18,5339	0	19,2615
1	16,1271	1	17,9700	1	19,2735
2	15,8458	2	17,6850	2	19,2757
3	15,6370	3	17,3873	3	19,2770
4	15,4795	4	17,2224	4	19,2726
5	15,3514	5	17,1134	5	19,2653
7	15,2212	7	17,0406	6	19,2548
10	15,0768	10	17,0050	7	19,2416
15	14,8938	15	16,9913	8	19,2259
20	14,6643	20	16,9832	9	19,2079
25	14,3849	25	16,9190	10	19,1876
30	14,0776	30	16,8740	11	19,1651
40	13,7674	40	16,6788	12	19,1405
50	13,4842	-	-	13	19,1139
60	13,2416	-	-	14	19,0854
80	13,0306	-	-	15	19,0544
-	-	-	-	16	19,0229
-	-	-	-	17	18,9876

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije ACT na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.65.** Fotokatalitička razgradnja acetoklora u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom tipu reaktora uz UV-C izvor zračenja ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	50		150		300
t, min	$c(\text{ACT})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{ACT})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{ACT})$ , $\text{mg L}^{-1}$
-30*	20,0000	-30*	20,0000	-30*	20,0000
0	16,3671	0	18,3055	0	19,2848
1	15,6120	1	17,3960	1	19,2739
2	15,3437	2	17,1247	2	19,2495
3	14,7393	3	16,3891	3	19,2260
4	14,2004	4	15,9992	4	19,1971
5	13,6517	5	15,7613	5	19,1652
7	12,9959	7	15,5622	6	19,1302
10	12,5222	10	15,4819	7	19,0927
15	12,3653	15	15,3570	8	19,0528
20	12,2606	20	15,2330	9	19,0107
25	12,0292	25	15,1905	10	18,9665
30	11,8658	30	15,1898	11	18,9201
40	11,5499	40	15,1583	12	18,8719
50	11,3572	-	-	13	18,8218
60	11,0492	-	-	14	18,7700
80	10,7684	-	-	15	18,7158
-	-	-	-	16	18,6612
-	-	-	-	17	18,6193

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije ACT na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.66.** Fotokatalitička razgradnja dikambe u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom tipu reaktora uz UV-A izvor zračenja ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	50		150		300
t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$	t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$	t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$
-30*	25,0000	-30*	25,0000	-30*	25,0000
0	24,8293	0	24,6004	0	24,8180
1	24,2185	1	24,3357	1	24,7477
2	23,6166	2	24,0279	2	24,6870
3	23,0518	3	23,6249	3	24,6274
4	22,5230	4	23,0844	4	24,5744
5	22,0293	5	22,3975	5	24,5242
7	21,5753	7	21,6183	6	24,4810
10	21,1832	10	20,8018	7	24,4452
15	20,7646	15	20,0780	8	24,4157
20	20,3551	20	19,5589	9	24,3922
25	19,9201	25	19,2533	10	24,3748
30	19,5096	30	19,1323	11	24,3614
40	19,1164	40	19,1554	12	24,3507
50	18,8312	-	-	13	24,3435
60	18,5550	-	-	14	24,3399
80	18,4860	-	-	15	24,3387
-	-	-	-	16	24,3388
-	-	-	-	17	24,3418

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije DIC na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.67.** Fotokatalitička razgradnja dikambe u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom tipu reaktora uz UV-C izvor zračenja ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	50		150		300
t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$	t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$	t, min	c(DIC), $\text{mg L}^{-1}$
-30*	25,0000	-30*	25,0000	-30*	25,0000
0	24,9254	0	24,6956	0	24,9140
1	23,1568	1	24,0866	1	24,4624
2	22,0554	2	23,3985	2	24,1580
3	21,5046	3	22,5483	3	24,0549
4	21,0585	4	22,1451	4	23,9586
5	20,5692	5	21,7563	5	23,8655
7	19,7992	7	20,9806	6	23,7795
10	19,2117	10	20,1108	7	23,7010
15	18,5525	15	19,4168	8	23,6288
20	17,9489	20	18,7519	9	23,5628
25	17,5307	25	18,3816	10	23,5028
30	16,9710	30	18,0361	11	23,4469
40	16,2900	40	17,6250	12	23,3939
50	15,6933	-	-	13	23,3443
60	15,2112	-	-	14	23,2985
80	14,5949	-	-	15	23,2550
-	-	-	-	16	23,2130
-	-	-	-	17	23,1827

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije DIC na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.68.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom tipu reaktora uz UV-A izvor zračenja ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	50		150		300
t, min	$c(\text{TBA})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{TBA})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{TBA})$ , $\text{mg L}^{-1}$
-30*	5,0000	-30*	5,0000	-30*	5,0000
0	4,3208	0	4,8011	0	4,6205
1	4,2735	1	4,6815	1	4,5885
2	4,2480	2	4,5970	2	4,5683
3	4,2234	3	4,5200	3	4,5602
4	4,2094	4	4,4669	4	4,5589
5	4,1979	5	4,4285	5	4,5585
7	4,1876	7	4,3986	6	4,5595
10	4,1742	10	4,3650	7	4,5611
15	4,1557	15	4,3201	8	4,5629
20	4,1292	20	4,2569	9	4,5637
25	4,0943	25	4,1729	10	4,5637
30	4,0486	30	4,0804	11	4,5625
40	3,9930	40	3,9628	12	4,5599
50	3,9239	-	-	13	4,5554
60	3,8514	-	-	14	4,5500
80	3,7593	-	-	15	4,5416
-	-	-	-	16	4,5286
-	-	-	-	17	4,5110

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora

**Tablica 7.69.** Fotokatalitička razgradnja terbutilazina u smjesi acetoklora, dikambe i terbutilazina u protočnom tipu reaktora uz UV-C izvor zračenja ( $c(\text{ACT})_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{DIC})_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ , R3)

$Q$ , $\text{mL min}^{-1}$	50		150		300
t, min	$c(\text{TBA})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{TBA})$ , $\text{mg L}^{-1}$	t, min	$c(\text{TBA})$ , $\text{mg L}^{-1}$
-30*	5,0000	-30*	5,0000	-30*	5,0000
0	4,1190	0	4,5768	0	4,4047
1	3,1848	1	3,4888	1	3,4195
2	2,8397	2	3,0730	2	3,3825
3	2,7998	3	3,0164	3	3,3623
4	2,7638	4	2,9782	4	3,3473
5	2,7417	5	2,9649	5	3,3317
7	2,7191	7	2,9194	6	3,3263
10	2,6429	10	2,8976	7	3,3155
15	2,5947	15	2,8540	8	3,3079
20	2,5644	20	2,8276	9	3,2955
25	2,5182	25	2,7934	10	3,2811
30	2,4817	30	2,7566	11	3,2786
40	2,4528	40	2,7153	12	3,2572
50	2,3925	-	-	13	3,2413
60	2,3281	-	-	14	3,2288
80	2,2841	-	-	15	3,2158
-	-	-	-	16	3,1999
-	-	-	-	17	3,1817

\*vrijeme potrebno za uspostavu ravnotežne adsorpcije TBA na površinu fotokatalizatora



## 7.4.10. Ocjena prihvatljivosti modela

**Tablica 7.70.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima dobivenim prema modelu ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ).

t, min	eksperimentalni rezultati		prema modelu		
	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	C(MP), mg L <sup>-1</sup>
0	4,3269	-	4,3269	0,0000	0,0000
1	4,0113	-	3,8938	0,0517	0,3331
2	3,6870	-	3,5226	0,0990	0,6120
3	3,3119	-	3,2021	0,1423	0,8466
4	3,0117	0,1542	2,9234	0,1823	1,0440
5	2,6933	0,1720	2,6795	0,2194	1,2110
7	2,2673	0,2047	2,2752	0,2864	1,4717
10	1,7077	0,2815	1,8209	0,3727	1,7296
15	1,2647	0,3888	1,3175	0,4909	1,9404
20	0,9551	0,5176	0,9973	0,5888	1,9981
25	0,7474	0,6350	0,7810	0,6744	1,9747
30	0,5747	0,7784	0,6282	0,7523	1,9072
40	0,4154	0,9580	0,4317	0,8959	1,7134
50	0,2840	1,1145	0,3148	1,0334	1,4984
60	0,2021	1,2976	0,2397	1,1719	1,2917
80	0,1392	1,5109	0,1522	1,4680	0,9388
100	0,1138	1,7867	0,1051	1,8071	0,6722
120	0,1199	2,1570	0,0770	2,2060	0,4779

**Tablica 7.71.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima dobivenim prema modelu ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 75^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ).

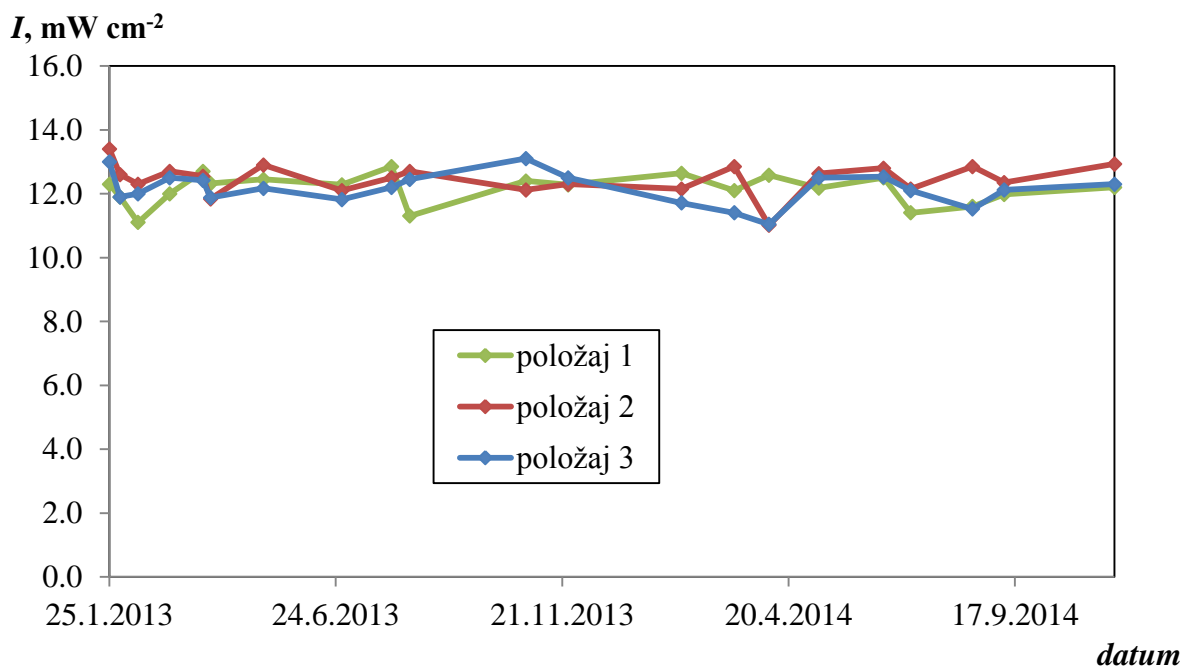
t, min	eksperimentalni rezultati		prema modelu		
	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	C(MP), mg L <sup>-1</sup>
0	4,8485	-	4,8485	0,0000	0,0000
1	4,7511	0,1115	4,4443	0,0395	0,3073
2	4,5536	0,1424	4,0887	0,0785	0,5688
3	4,2736	0,1659	3,7741	0,1171	0,7910
4	3,7794	0,1923	3,4944	0,1553	0,9799
5	3,1451	0,2284	3,2447	0,1931	1,1406
7	2,4778	0,2919	2,8194	0,2675	1,3918
10	1,9573	0,3891	2,3227	0,3760	1,6368
15	1,5843	0,5152	1,7443	0,5491	1,8195
20	1,3010	0,6451	1,3579	0,7131	1,8403
25	1,0347	0,8011	1,0870	0,8684	1,7762
30	0,8701	0,9994	0,8897	1,0154	1,6689
40	0,6972	1,2104	0,6277	1,2864	1,4077
50	0,5694	1,5165	0,4665	1,5295	1,1485
60	0,4585	1,8553	0,3602	1,7474	0,9206
80	0,3786	2,2139	0,2333	2,1180	0,5760
100	0,3156	2,4336	0,1634	2,4160	0,3555
120	0,2924	2,5755	0,1207	2,6555	0,2191

**Tablica 7.72.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima dobivenim prema modelu ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 400 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ).

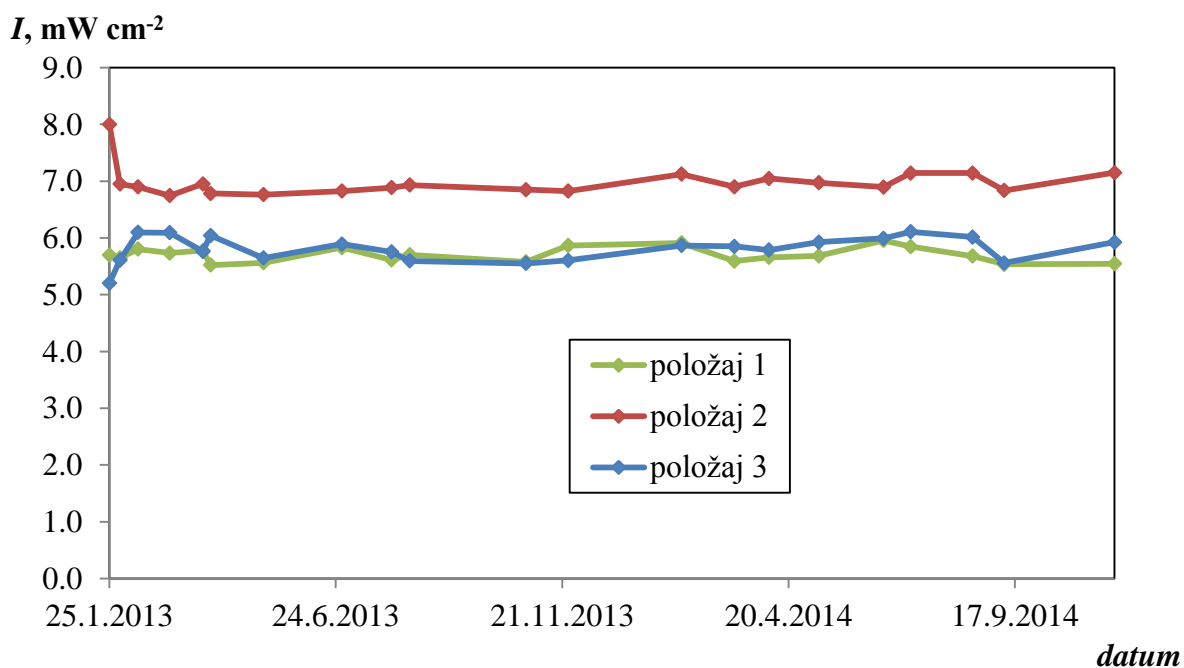
t, min	eksperimentalni rezultati		prema modelu		
	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	C(MP), mg L <sup>-1</sup>
0	4,7260	-	4,7260	0,0000	0,0000
1	3,6494	-	3,7267	0,0300	0,7728
2	2,8557	-	3,0139	0,0598	1,3136
3	2,4306	-	2,4876	0,0894	1,7012
4	2,0424	-	2,0880	0,1189	1,9837
5	1,7487	-	1,7775	0,1483	2,1920
7	1,3553	-	1,3332	0,2065	2,4610
10	1,0285	0,2304	0,9244	0,2928	2,6485
15	0,6925	0,3475	0,5652	0,4338	2,6940
20	0,5055	0,4938	0,3809	0,5712	2,6029
25	0,3707	0,6977	0,2740	0,7051	2,4608
30	0,3084	0,9135	0,2065	0,8357	2,3007
40	0,2598	1,1972	0,1293	1,0873	1,9777
50	0,2063	1,3999	0,0885	1,3263	1,6814
60	0,1552	1,6456	0,0644	1,5536	1,4219
80	0,1173	1,9172	0,0384	1,9749	1,0087
100	0,0939	2,2575	0,0255	2,3556	0,7121
120	0,0779	2,7428	0,0182	2,6997	0,5013

**Tablica 7.73.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s teorijskim vrijednostima dobivenim prema modelu ( $c(\text{TBA})_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $Q_A = 400 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $R_2$ ).

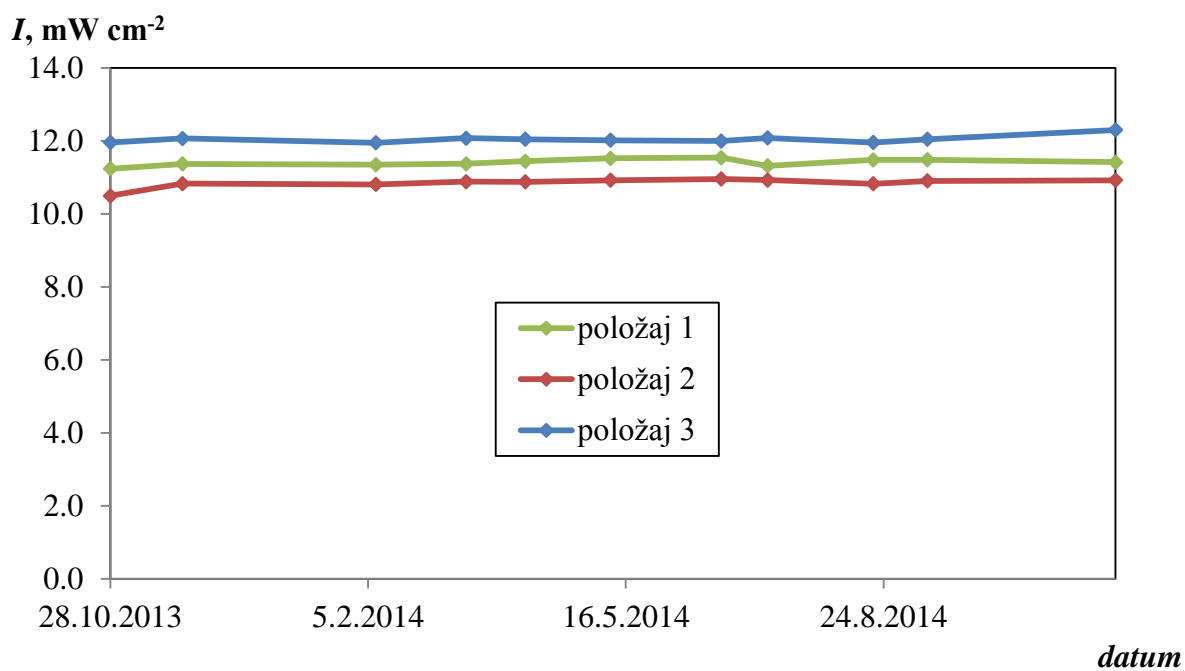
t, min	eksperimentalni rezultati		prema modelu		
	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	c(TBA), mg L <sup>-1</sup>	c(CYA), mg L <sup>-1</sup>	C(MP), mg L <sup>-1</sup>
0	4,7679	-	4,7679	0,0000	0,0000
1	4,7497	-	4,7267	0,0147	0,0412
2	4,6657	-	4,6860	0,0294	0,0816
3	4,6138	-	4,6458	0,0439	0,1212
4	4,5721	0,1569	4,6061	0,0583	0,1601
5	4,4858	0,1502	4,5669	0,0726	0,1982
7	4,3227	0,1605	4,4901	0,1005	0,2724
10	4,1403	0,2171	4,3784	0,1411	0,3783
15	3,9572	0,2576	4,2013	0,2043	0,5418
20	3,8134	0,2900	4,0348	0,2616	0,6901
25	3,6553	0,2921	3,8779	0,3129	0,8245
30	3,5080	0,3397	3,7300	0,3583	0,9460
40	3,3529	0,3928	3,4586	0,4331	1,1547
50	3,2236	0,4235	3,2157	0,4894	1,3235
60	3,0069	0,5087	2,9976	0,5310	1,4585
80	2,7896	0,5589	2,6229	0,5832	1,6468
100	2,5226	0,6222	2,3144	0,6103	1,7516
120	2,3096	0,6851	2,0572	0,6240	1,7962



**Slika 7.3.** Mjerenje intenziteta zračenja UV-C germicidne lampe snage 8 W u tri položaja, na ulazu (položaj 1), u središnjem dijelu (položaj 2) i na izlazu iz reaktora (položaj 3)

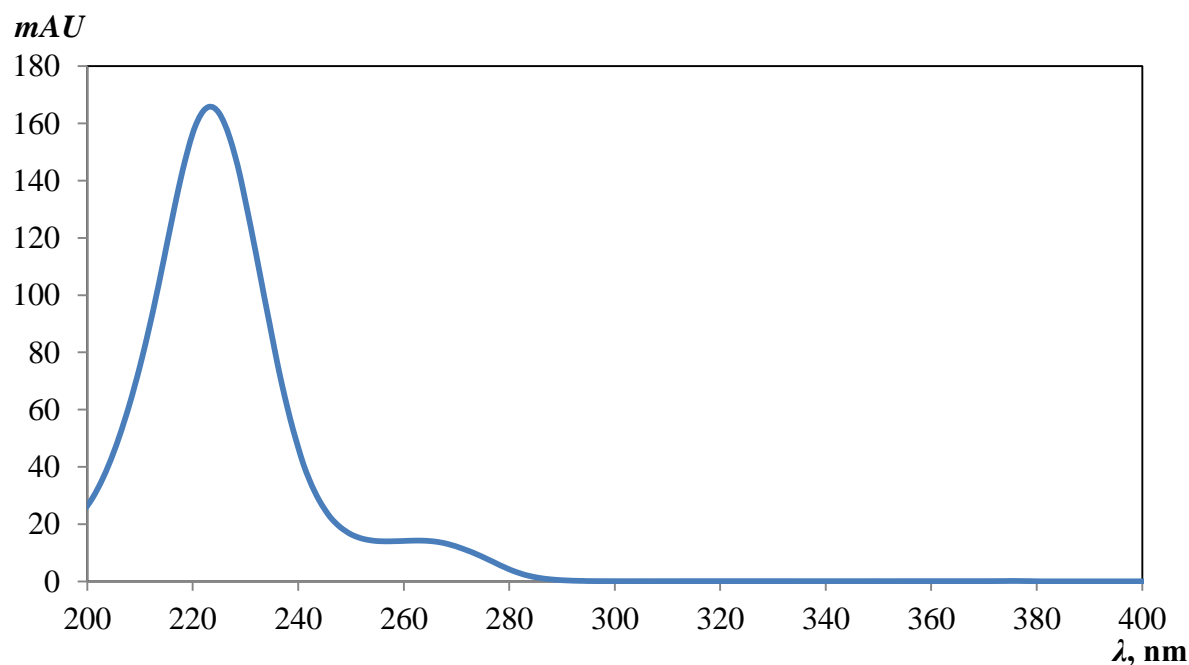


**Slika 7.4.** Mjerenje intenziteta zračenja UV-A lampe snage 8 W u tri položaja, na ulazu (položaj 1), u središnjem dijelu (položaj 2) i na izlazu iz reaktora (položaj 3)

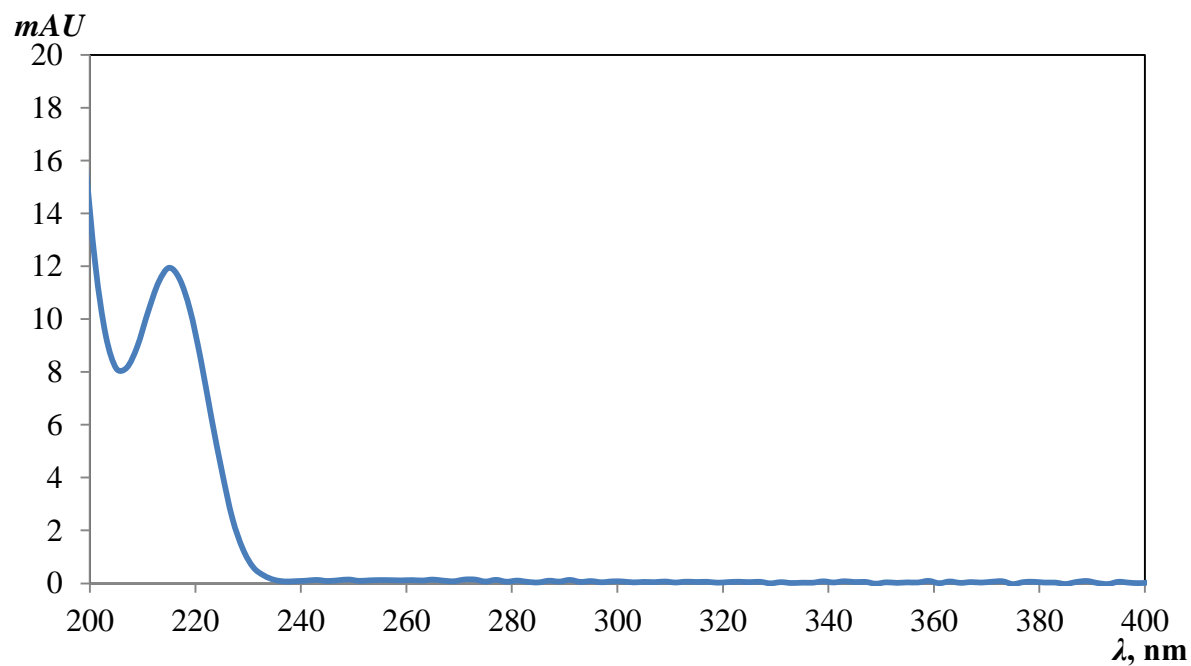


**Slika 7.5.** Mjerenje intenziteta zračenja UV-A lampe snage 15 W u tri položaja, na ulazu (položaj 1), u središnjem dijelu (položaj 2) i na izlazu iz reaktora (položaj 3)

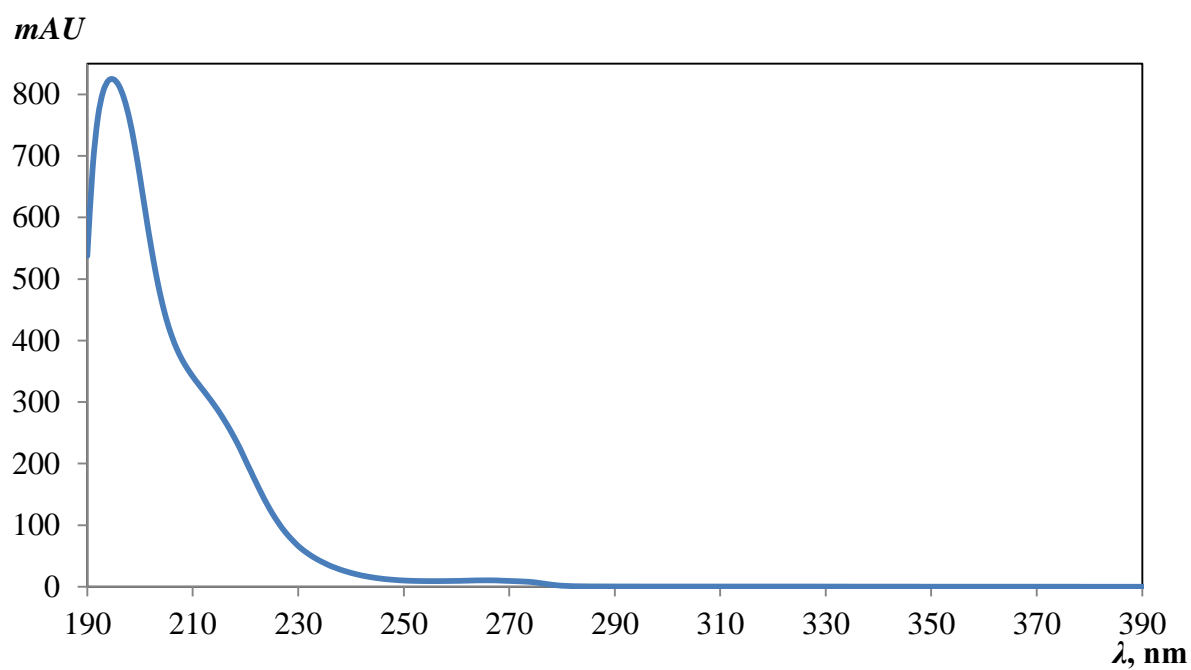
### 7.5. Razvoj analitičkih metoda



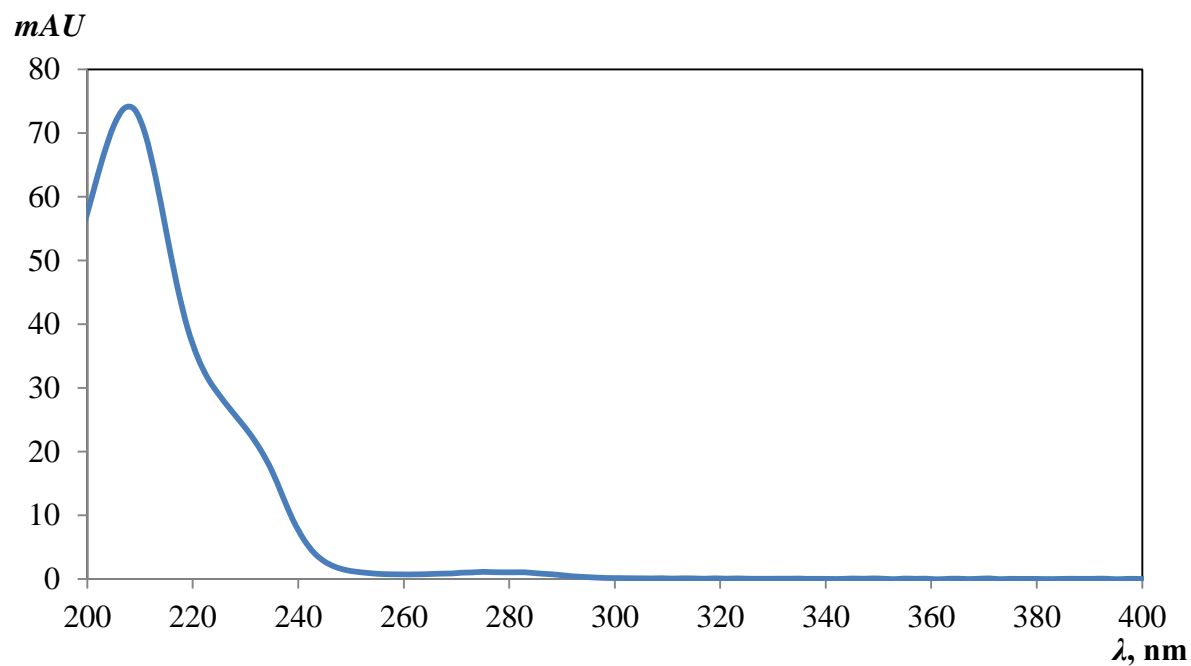
**Slika 7.6.** Apsorpcijski spektar terbutilazina s maksimumom apsorpcije na 222 nm



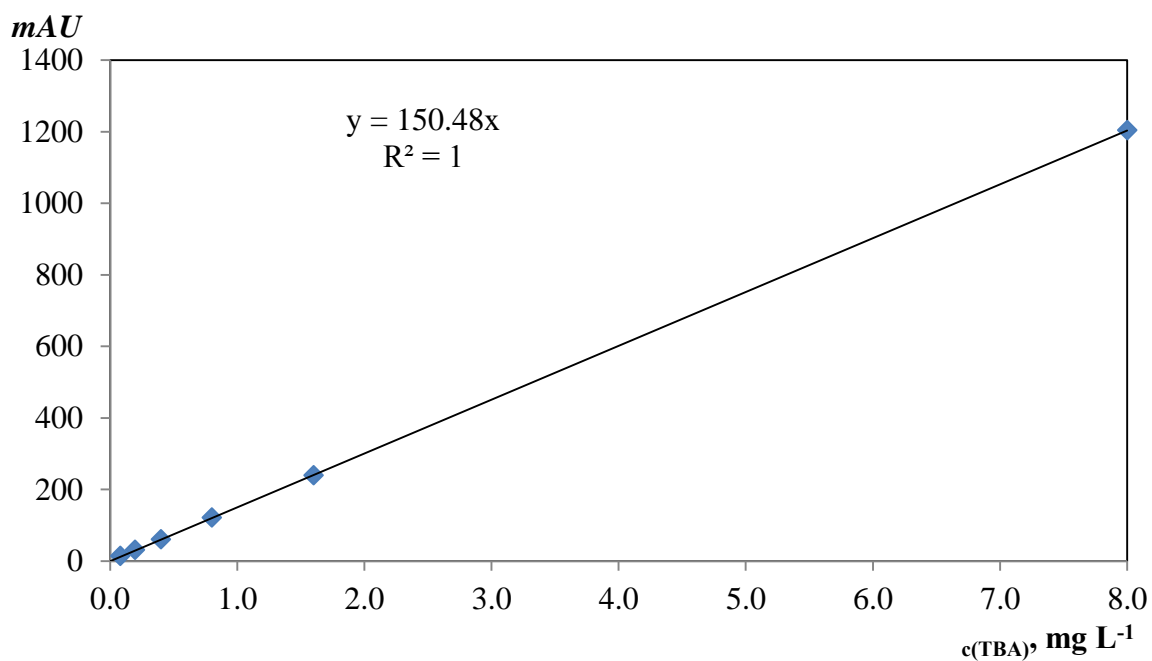
Slika 7.7. Apsorpcijski spektar cijanurne kiseline s maksimumom apsorpcije na 214 nm



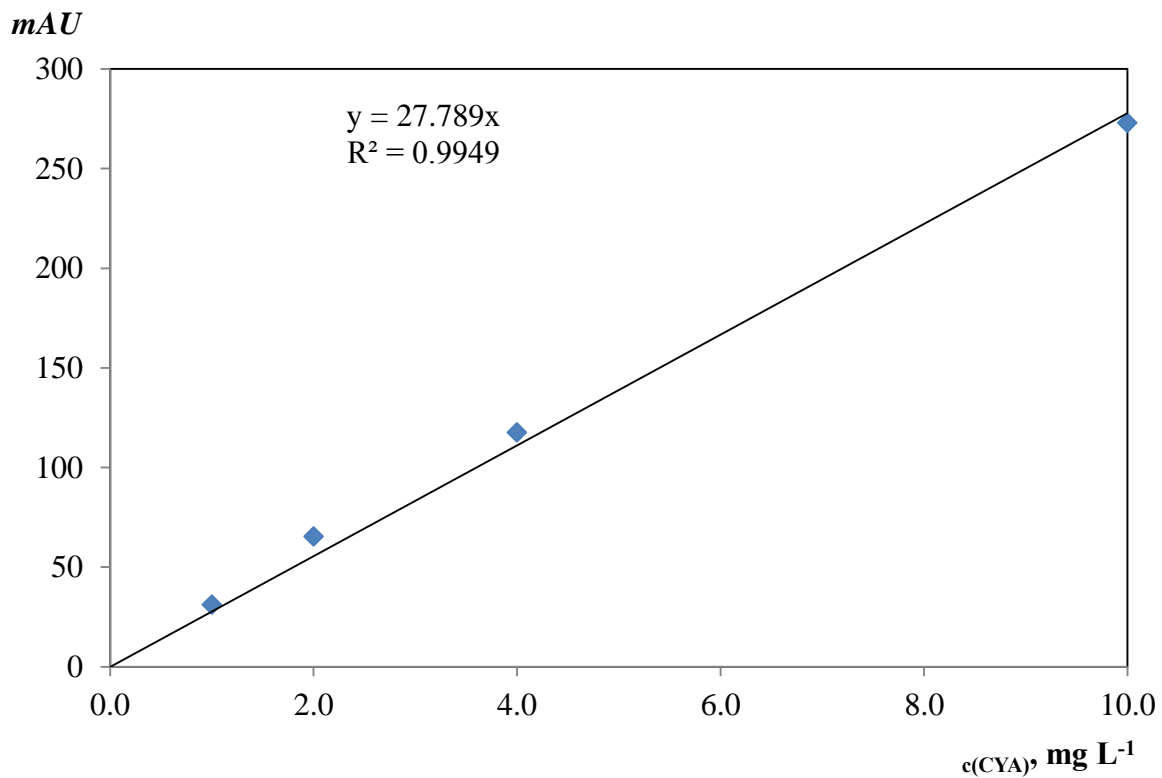
Slika 7.8. Apsorpcijski spektar acetoklora s maksimumom apsorpcije na 195 nm



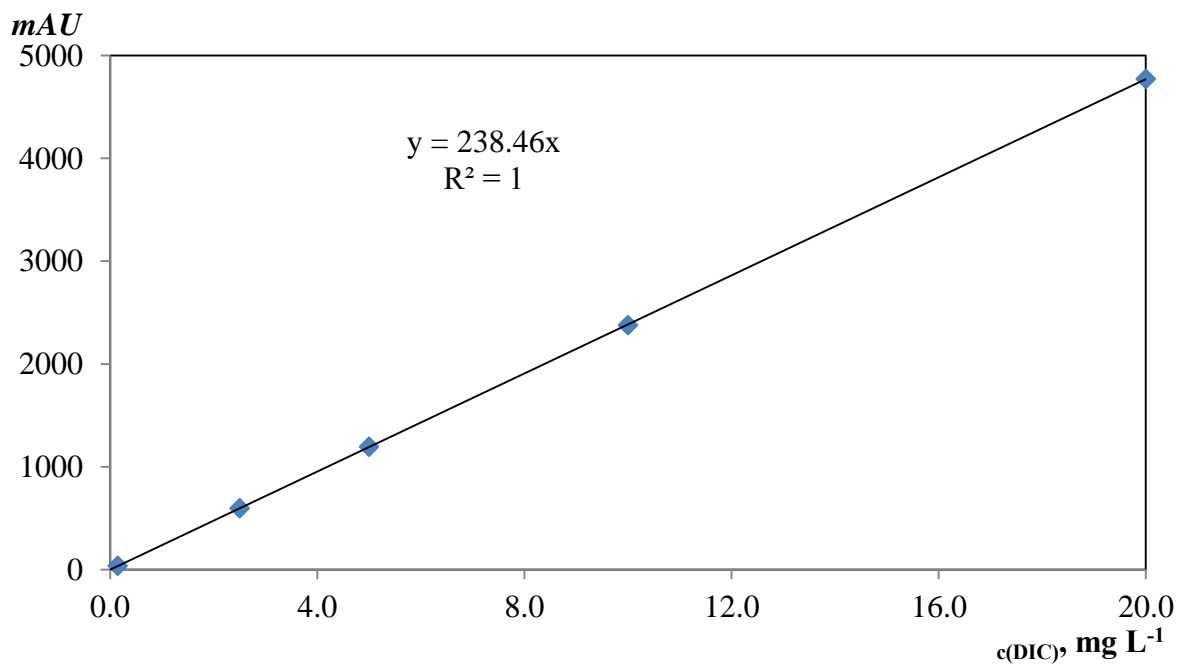
Slika 7.9. Apsorpcijski spektar dikambe s maksimumom apsorpcije na 207, 275 nm



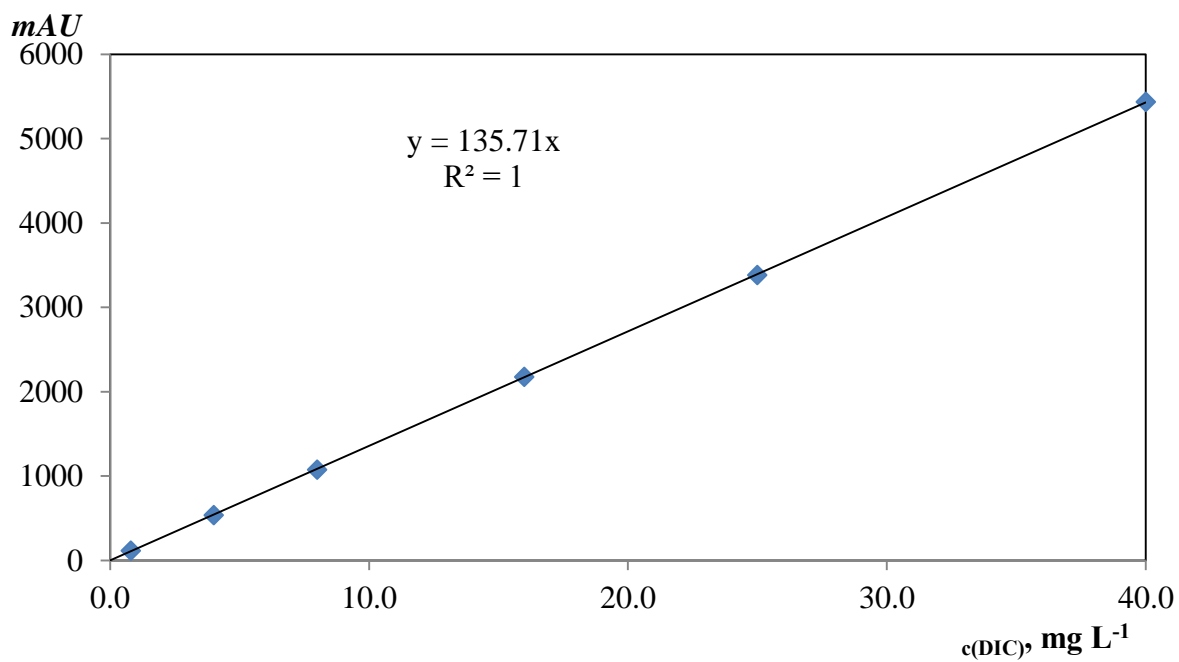
Slika 7.10. Kalibracijska krivulja za određivanje terbutilazina prema HPLC metodi pri 222 nm



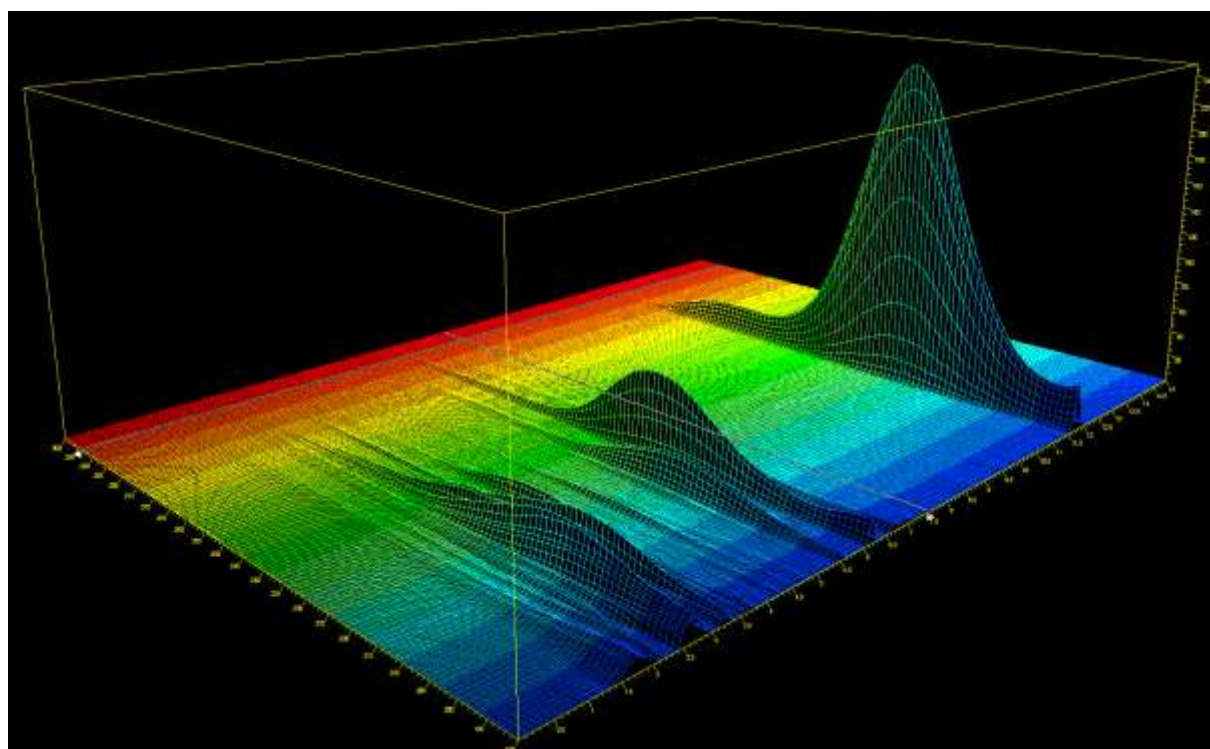
**Slika 7.11.** Kalibracijska krivulja za određivanje cijanurne kiseline prema HPLC metodi pri 214 nm



**Slika 7.12.** Kalibracijska krivulja za određivanje acetoklora prema HPLC metodi pri 205 nm

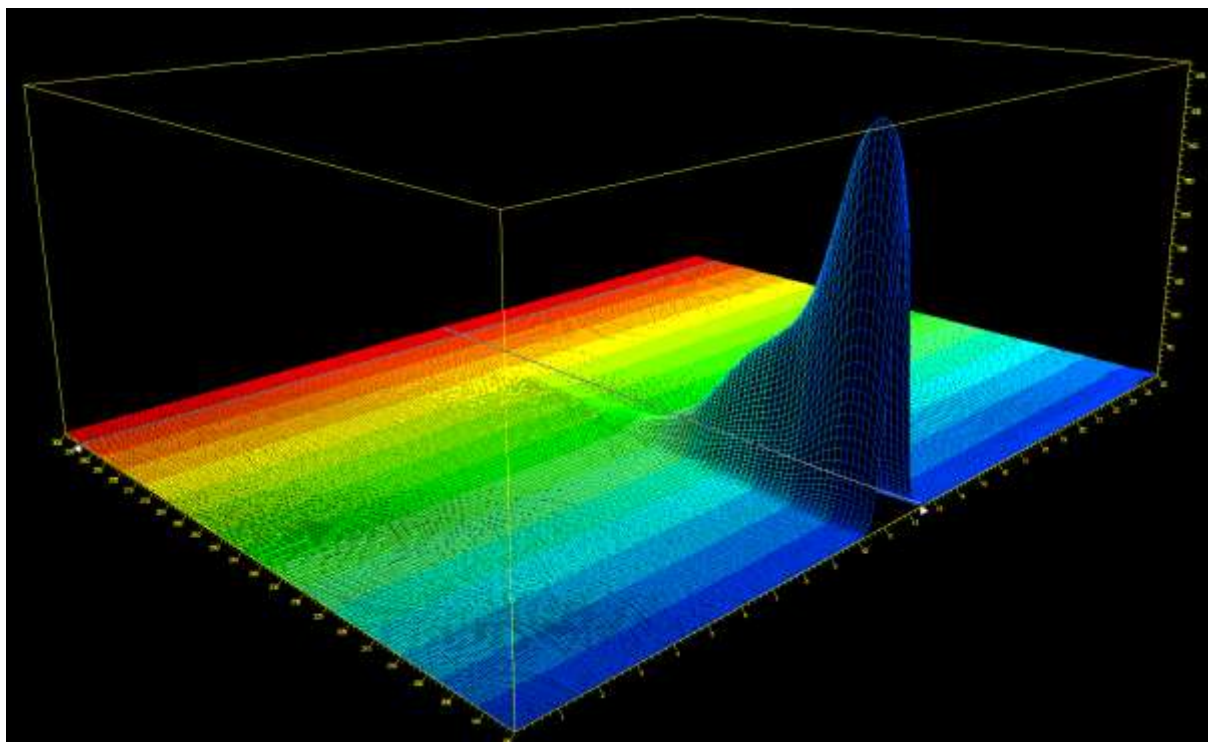


Slika 7.13. Kalibracijska krivulja za određivanje dikambe prema HPLC metodi pri 207 nm

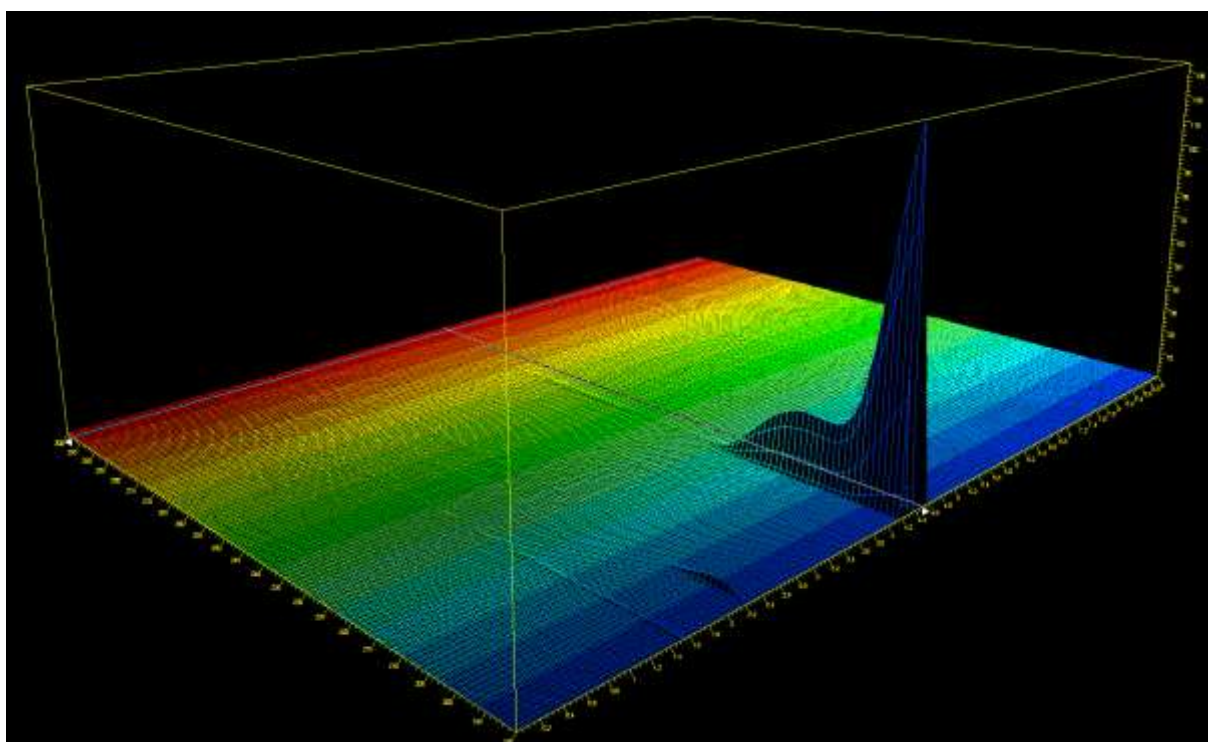


Slika 7.14. 3D spektar kromatograma terbutilazina pri završetku fotolitičke razgradnje; odabir valnih duljina cijanurne kiseline i međuprodukata reakcije

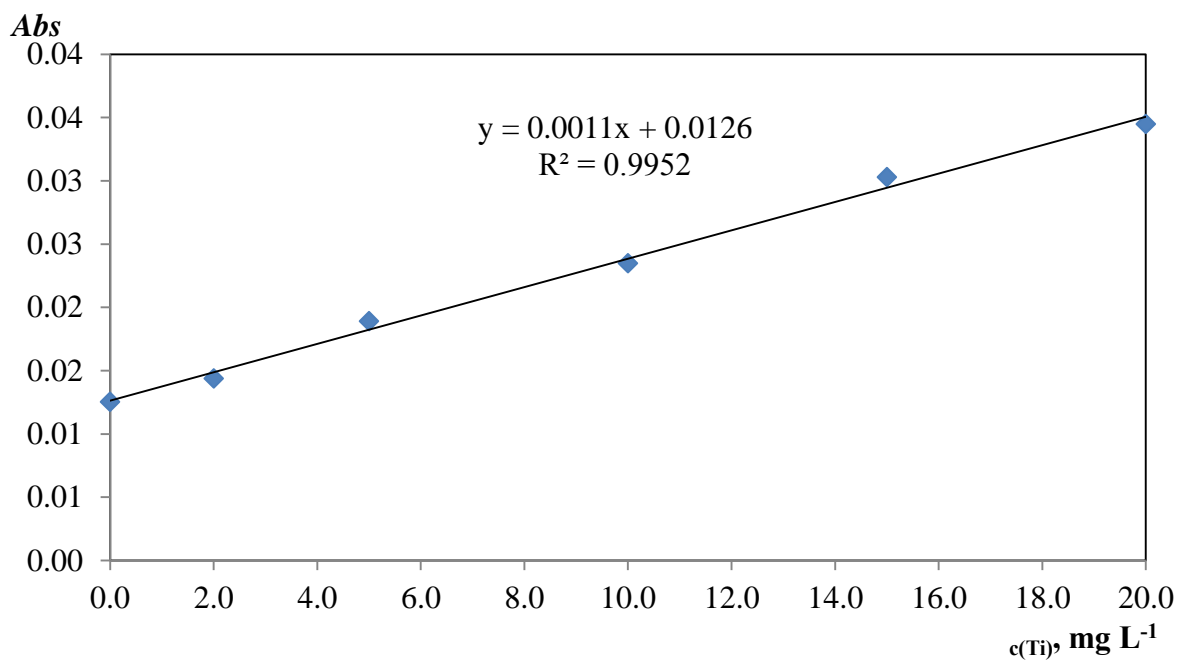




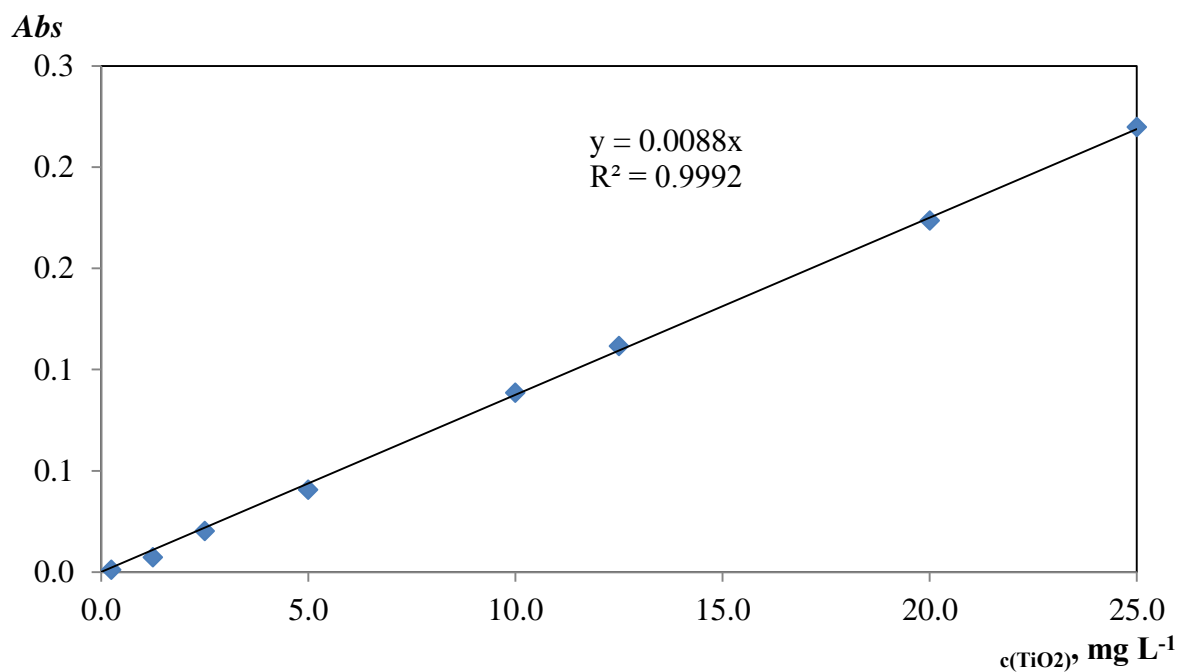
Slika 7.15. 3D spektar kromatograma acetoklora



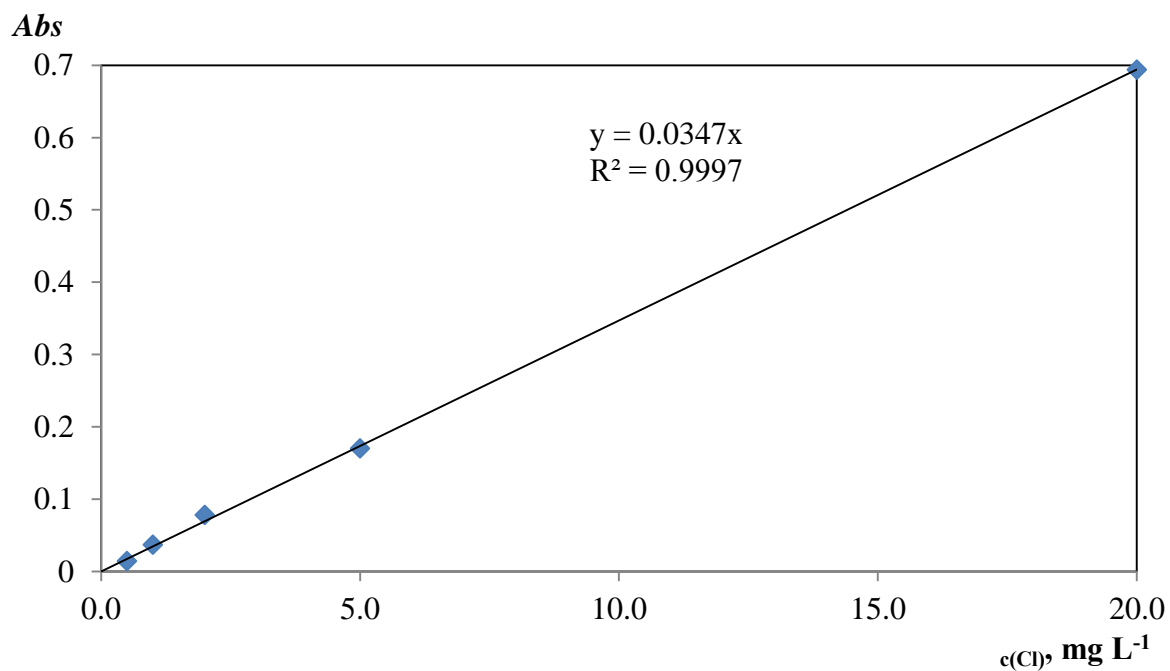
Slika 7.16. 3D spektar kromatograma dikambe



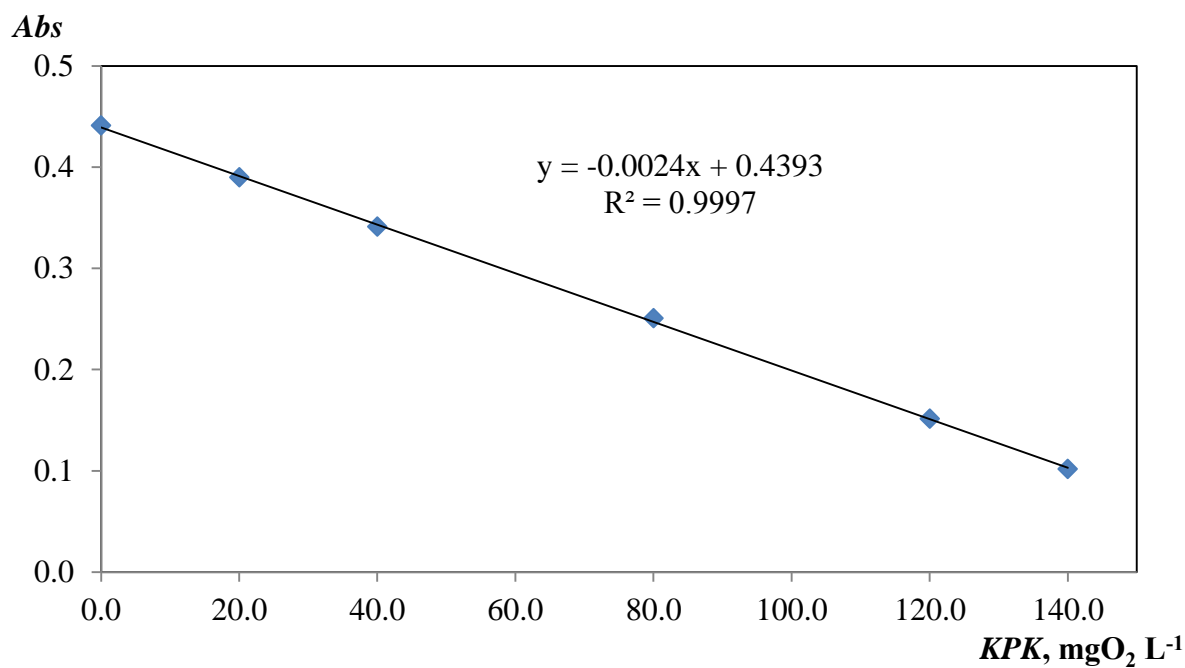
Slika 7.17. Kalibracijska krivulja za određivanje titanija pomoću AAS metode



Slika 7.18. Kalibracijska krivulja za određivanje titanija prema spektrofotometrijskoj metodi



Slika 7.19. Kalibracijska krivulja za određivanje klorida prema spektrofotometrijskoj metodi



Slika 7.20. Kalibracijska krivulja za određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) prema spektrofotometrijskoj metodi

## 7.6. Računalni program za rješavanje diferencijalne jednačbe i procjenu parametara

### Glavni program za procjenu parametra

```

clc;
clear all;

load pod.txt;
podaci.mat=pod;

ctba_mjer = pod(:,2);
ccya_mjer = pod(:,3);

k0 = [0.0004,0.001,0.004];

[k, OD, exitflag]=fminsearch(@stdev, k0, optimset('TolFun',1e-8,'TolX',1e-8, 'maxiter',1000, 'PlotFcns',@optimplotfval),ctba_mjer,ccya_mjer)

konc=parcijalna(k);
format long
k
exitflag

OD
plot(pod(:,1),konc(:,3),pod(:,1),ccya_mjer,'o',pod(:,1),konc(:,2),pod(:,1),ctba_mjer,'o',pod(:,1),konc(:,5))
xlabel('t min-1'),ylabel('c/mg*L-1')
format short
konc(:,2)
konc(:,3)

```

### Potprogram za procjenu parametara Nelder-Mead metodom

```

function dev = stdev( k, ctba_mjer, ccya_mjer )
%Nelder Mead metoda

rezultatiM=parcijalna(k)

ctba_teor = rezultatiM(:,2);
ccya_teor = rezultatiM(:,3);

N = length (ctba_teor);

y=0;
for i=1:N
    y=y+(ctba_mjer(i)-ctba_teor(i)).^2;
    y=y+(ccya_mjer(i)-ccya_teor(i)).^2;
end

dev=sqrt(y)/(2*(N));
save('SD.mat','dev')

```

**Potprogram za rješavanje diferencijalnih jednadžbi, odnosno izračun koncentracija u sustavu**

```

function konc = parcijalna(k)

load pod.txt;
podaci.mat=pod;
vrijeme_mjer=pod(:,1);
ctba_mjer = pod(:,2);
ccya_mjer = pod(:,3);

M = 10; %broj iteracija po dužini (vremenu zadržavanja)
Vm = 150; %volumen aeratora
cTBA0 = ctba_mjer(1); %početna koncentracija terbutilazina
cM0 = 0; %početna koncentracija međuprodukata
cCYA0 = ccya_mjer(1); %početna koncentracija cijanurne kiseline

NT = 120; %vrijeme reakcije
LL = 40; %dužina reaktora
Vr = 450; %volumen reaktora
V0 = 300; %volumni protok

%Izračunavanje početnih veličina za model

Tau=Vr/V0; %vrijeme zadržavanja reaktoru
Taum=Vm/V0; %vrijeme zadržavanja u aeratoru
dz=Tau/M; %korak po vremenu zadržavanja u reaktoru
dt=dz; %korak po vremenu ako je Courant-ov broj = 1
N=ceil(NT/dt/10)*10; %ukupni broj iteracija po vremenu

z=0;
for cnt=1:M+1
    Vz(cnt)=dz*z; %skup vremena zadržavanja u reaktoru
    z=z+1;
end

s=0;
for cnt=1:N+1
    Z(cnt)=dt*s; %skup tekućeg vremena
    s=s+1;
end
vrijeme=transpose(Z);

%početni uvjeti u sustavu
%i je oznaka iteracije po vremenu
%j je oznaka iteracije po vremenu zadržavanja (dužini) reaktora
%Cm(i) su koncentracije u aeratoru u vremenu
%Cr(i,j) su koncentracije u reaktoru po vremenu i vremenu
%zadržavanja (dužini)
CmTBA(:,1)=cTBA0; %početna koncentracija TBA u aeratoru
CmCYA(:,1)=cCYA0; %početna koncentracija CYA u aeratoru
CmM(:,1)=cM0;

for cnt=1:M+1

```

```

CrTBA(1,cnt)=cTBA0;
CrM(1,cnt)=cM0;
CrCYA(1,cnt)=cCYA0;
%početna koncentracija TBA i CYA u vremenu nula ista je po cijeloj
%dužini reaktora, prije paljenja lampe
end

for i=1:N
CrTBA(i,1)=CmTBA(i);
CrM(i,1)=CmM(i);
CrCYA(i,1)=CmCYA(i);
for j=2:M+1
%Runge Kutta petlja, proračun TBA, međuprodukata, cijanurne
a1 = dCTBA(CrTBA(i,j),k(:,1), Tau);
b1 = dCM(CrTBA(i,j), CrM(i,j), k(:,1),k(:,2), Tau);
c1 = dCCya(CrM(i,j), k(:,2), Tau);

a2 = dCTBA(CrTBA(i,j)+a1*dz/2, k(:,1), Tau);
b2 = dCM(CrTBA(i,j)+a1*dz/2, CrM(i,j)+b1*dz/2, k(:,1),k(:,2), Tau);
c2 = dCCya(CrM(i,j)+b1*dz/2, k(:,2), Tau);

a3 = dCTBA(CrTBA(i,j)+a2*dz/2, k(:,1), Tau);
b3 = dCM(CrTBA(i,j)+a2*dz/2, CrM(i,j)+b2*dz/2, k(:,1),k(:,2), Tau);
c3 = dCCya(CrM(i,j)+b2*dz/2, k(:,2), Tau);

a4 = dCTBA(CrTBA(i,j)+a3*dz, k(:,1), Tau);
b4 = dCM(CrTBA(i,j)+a3*dz, CrM(i,j)+b3*dz, k(:,1),k(:,2), Tau);
c4 = dCCya(CrM(i,j)+b3*dz, k(:,2), Tau);

CrTBA(i+1,j) = CrTBA(i,j) + (a1+2*a2+2*a3+a4)*dz/6;
CrM(i+1,j) = CrM(i,j) + (b1+2*b2+2*b3+b4)*dz/6;
CrCYA(i+1,j) = CrCYA(i,j) + (c1+2*c2+2*c3+c4)*dz/6;

end
CmTBA(i+1)=CrTBA(i+1,M+1)+(CmTBA(i)-CrTBA(i+1,M+1))*exp(-dt/Taum);
CmM(i+1)=CrM(i+1,M+1)+(CmM(i)-CrM(i+1,M+1))*exp(-dt/Taum);
CmCYA(i+1)=CrCYA(i+1,M+1)+(CmCYA(i)-CrCYA(i+1,M+1))*exp(-dt/Taum);
end
%sastavljanje baze rezultata sa koncentracijama na izlazu reaktora koje se
%procjenjuju i koncentracijama na izlazu iz aeratora
%koje se samo izračunavaju s obzirom da nema mjernih podataka
vrijeme=transpose(Z); %vremenski koraci
koncTBA=CrTBA(:,M+1); %koncentracija TBA na izlazu iz reaktora
koncM=CrM(:,M+1); %koncentracija M na izlazu iz reaktora
koncCYA=CrCYA(:,M+1); %koncentracija CYA na izlazu iz reaktora
koncTBAm=transpose(CmTBA); %koncentracija TBA na izlazu iz aeratora
koncMm=transpose(CmM); %koncentracija M na izlazu iz aeratora
koncCYAm=transpose(CmCYA); %koncentracija CYA na izlazu iz aeratora
konvTBA=CrTBA(end)/cTBA0; %konverzija TBA
iskoCYA=(1.7797*CrCYA(end))/cTBA0;%iskorištenje CYA u odnosu na TBA

%teoretski podaci prema svim vremenskim koracima
konc=horzcat(vrijeme, koncTBA, koncCYA, koncM);

ctba_teor=interp1(vrijeme, koncTBA, pod(:,1), 'spline');
cm_teor=interp1(vrijeme, koncM, pod(:,1));
ccya_teor=interp1(vrijeme, koncCYA, pod(:,1), 'spline');
ctbam_teor=interp1(vrijeme, koncTBAm, pod(:,1), 'spline');

```

```

cMm_teor=interp1(vrijeme,koncMm,pod(:,1));
ccyam_teor=interp1(vrijeme,koncCYAm,pod(:,1),'spline');

save('rezultati.mat','vrijeme','koncTBA','koncTBAm','koncCYA','koncCYAm','konvTBA','iskoCYA','koncM','koncMm');

konc=horzcat(pod(:,1),ctba_teor,ccya_teor,ctbam_teor,ccyam_teor,cM_teor,cMm_teor);

```

### ***Diferencijalne jednadžbe kinetičkih modela***

```

function y = dCTBA( cTBA, k1, tau )
y = -tau*k1*cTBA^1.5;
end

function y = dCCya( cM, k2, tau )
y = tau*k2*cM;
end

function y = dCM(cTBA, cM, k1, k2, tau)
y = tau*k1*cTBA^1.5 - tau*k2*cM;
end

```

## 7.7. Objavljeni radovi

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 309 (2015) 22–29



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A:  
Chemistryjournal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)Photocatalytic degradation of the herbicide terbuthylazine:  
Preparation, characterization and photoactivity of the immobilized  
thin layer of TiO<sub>2</sub>/chitosanJérôme Le Cunff<sup>a,\*</sup>, Vesna Tomašić<sup>b</sup>, Ozren Wittine<sup>b</sup><sup>a</sup> Xellia d.o.o., Slavenska avenija 24/8, 10000 Zagreb, Croatia<sup>b</sup> University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb, Croatia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 28 January 2015

Received in revised form 22 April 2015

Accepted 25 April 2015

Available online 29 April 2015

## Keywords:

Herbicides

Photolytic/photocatalytic degradation

Terbuthylazine

TiO<sub>2</sub>/chitosan

Photoreactor

Triazines

## ABSTRACT

The aim of this study was to immobilize a photocatalytic TiO<sub>2</sub> layer on a suitable support material for potential use in a variety of photoreactor designs. The immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan thin film was used for the photocatalytic treatment of a triazine herbicide, terbuthylazine as representative agrochemical pollutant in the wastewater. The method of preparation was based on the use of a chitosan as binder and glass fiber woven roving material as a support. The employed method was found to be very simple, low cost and quite effective. Several methods of the photocatalyst characterization, such as FE-SEM/EDX, AAS, ICP-MS, TOC and nitrogen adsorption/desorption at 77 K were employed to correlate structural and morphological properties of immobilized TiO<sub>2</sub>-chitosan/glass fiber woven roving and its photocatalytic properties under UV irradiation. Reaction was performed in a self-constructed batch mode and annular type of the photoreactor. Comparison of thermal, photolytic and photocatalytic degradation of treated terbuthylazine at different reaction conditions was performed in order to get more insight into the photocatalytic performance and reaction mechanism. It was observed that there is no decay in photocatalytic efficiency over a long period of reaction time using for the photocatalytic degradation of terbuthylazine.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Photocatalytic treatment of wastewater has been recently focused on the degradation of persistent organic pollutants (POPs) which are not readily destroyed by conventional degradation methods. Among the various groups of POPs, pesticides and endocrine disrupting chemicals (EDCs) are important examples [1–6].

In the most cases the research in the TiO<sub>2</sub> photocatalysis is based on using suspended particles of the photocatalyst in water, due to the largest possible specific surface. The possible applications are very wide when it comes to the oxidation of organic compounds, due to the high efficiency and lack of selectivity [7–12]. The major drawback of this process is the final recovery step, which is why new separation techniques are being researched [13–16], as well as photocatalyst poisoning and regeneration [17]. Recovery is not only a problem caused by the

cost of the catalyst, but also because of issues regarding the release of nanoparticles in the environment [18–21], even are more dangerous when combined with expensive metals or other potentially dangerous substances.

Immobilization of TiO<sub>2</sub> started in the 1980s [22] and since then a great number of supports are investigated [17] as well as a great number of immobilization procedures [23]. Since TiO<sub>2</sub> coatings are generally very thin, the actual surface area is very small compared to the volume of the reactor, which, along with the mass transfer limitations, can lead to 60–70% reduction in photocatalyst performance compared to the suspension form. On the other hand, the coated photocatalyst may be more easily modified by surface enhancements, new reactor design or secondary surfaces. Regeneration is often needed and also much easier, and most importantly, photocatalyst can be easily reused [17,24–29]. However, immobilization itself is not enough. In order to make photocatalysis viable on an industrial level, preparation of the photocatalyst has to be simple, safe and convenient to use. A solution where the catalyst is immobilized directly on the light source or on the reactor walls is useful in some cases [30], but during water treatment, it is hardly viable, as it would require changing big parts of the reactor systems in industrial installations.

\* Corresponding author. Tel.: +385 915310004.

E-mail addresses: [jerome.le-cunff@xellia.com](mailto:jerome.le-cunff@xellia.com), [jemmeleacunff@gmail.com](mailto:jemmeleacunff@gmail.com) (J. Le Cunff).



There is a need to develop removable, robust photocatalysts that can withstand harsh operating conditions, frequent replacement and off site regeneration in order to achieve efficient and inexpensive systems, suitable for a variety of the photoreactor design and operating conditions.

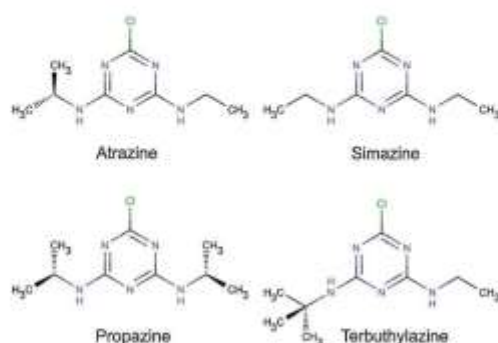
It is favorable to prepare photocatalysts from easily available and cost effective materials, without additional dangerous additives, avoiding new sources of pollution to treated water. The most common and commercially available photocatalyst is the titanium dioxide P25. Apart from price, it is known for its biological and chemical inertness and long term stability against photo and chemical corrosion [22,31–38]. In this work chitosan is used as a binder for the TiO<sub>2</sub> immobilization, because of its excellent film forming ability. Chitosan has excellent properties for the adsorption during photocatalytic processes, due to the presence of hydroxyl (–OH) and amino groups (–NH<sub>2</sub>) inside its structure [39–43]. Obtained by deacetylation of chitin, it is used as a biomaterial for wounds and burns treatments or tissue engineering, as well as in pharmaceutical as a matrix in drug release systems, in the agriculture, food and cosmetic industry [44–51].

In this study a procedure for deposition of a TiO<sub>2</sub> coating having desirable photocatalytic properties on different support materials, such as pure cotton, a mix of cotton flax and polyester and glass fiber woven was developed. The physico-chemical properties of the immobilized photocatalysts, their activity and stability were examined using different methods. The efficiency of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan photocatalytic layer was tested in a batch annular reactor equipped with the UV radiation source (254 nm), using a herbicide terbuthylazine (TBA) as the model component. Terbuthylazine a chloro-triazine herbicide, acts as inhibitor of photosynthesis and is widely used as an alternative for atrazine, restricted in many European countries. The aim of this work was to develop the immobilized layer of the photocatalyst and photocatalytic process for efficient removal of the s-triazine group of herbicides (active ingredients like simazine, atrazine, terbuthylazine, etc.) from the surface- and groundwaters.

## 2. Experimental set up

### 2.1. Preparation of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer

The TiO<sub>2</sub> immobilization procedure consisted of three steps: (i) preparation of suspensions, (ii) coating of a suitable substrates and (iii) drying. The photocatalyst employed was commercial powdered titanium dioxide supplied by Evonik Aeroxide (P25).

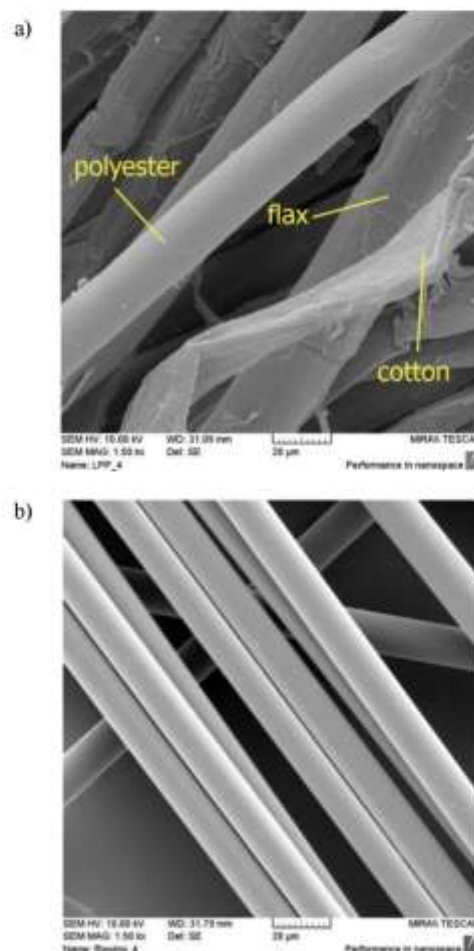


**Fig. 1.** Schematic representation of terbuthylazine structure (*N*-*tert*-butyl-6-chloro-*N*-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) and other representatives of s-triazine herbicides.

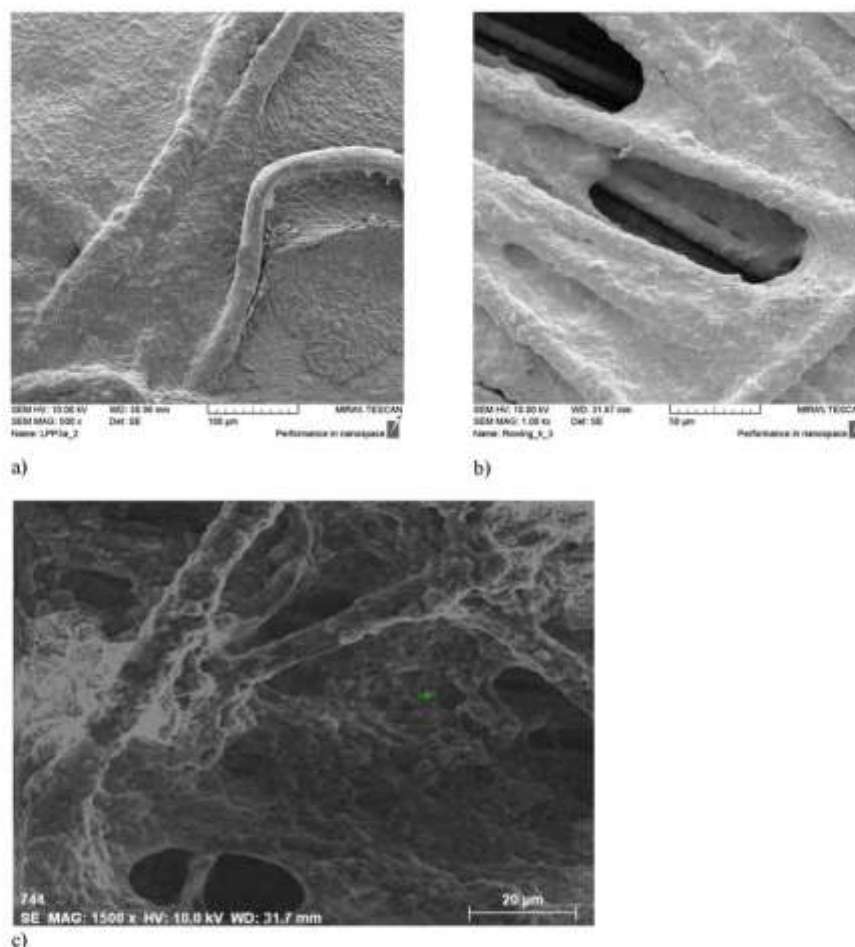
According to the manufacturer's specification, P25 had an elementary particle size of 30 nm, BET surface area of ca. 58.16 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and crystalline mode based on approximately 80% anatase and 20% rutile. The photocatalyst layer was prepared using chitosan [ $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose] (Sigma-Aldrich) as a binder to achieve immobilization/adhesion of TiO<sub>2</sub> on the substrate.

The photocatalyst suspension was prepared by mixing 2.5 g of chitosan in 300 ml of 0.1 mol dm<sup>-3</sup> acetic acid and 40 ml of 0.2 mol dm<sup>-3</sup> NaCl solution. The prepared mixed solution was stirred vigorously overnight to ensure complete dissolution of the chitosan. Subsequently, 25 g of TiO<sub>2</sub> and 50 ml of 0.1 mol dm<sup>-3</sup> acetic acid were added and stirred for additional 24 h, until homogeneous suspension was obtained.

The substrate material was cut into rectangular parts (2 × 4 cm), after being rinsed with water and ethanol. The prepared suspension was applied on the substrate in four thin layers, using



**Fig. 2.** SEM micrograph of support materials without photocatalyst layer. (a) cotton/flax/polyester fabric (1500 ×). (b) glass fiber (1500 ×).



**Fig. 3.** SEM micrograph of fresh  $\text{TiO}_2$ /chitosan layer supported on the appropriate substrate material: (a) cotton/flax polyester fabric (500 $\times$ ); (b) glass fiber with catalyst (1000 $\times$ ); (c) glass fiber with catalyst (1500 $\times$ ).

a silicone brush to avoid contamination of the photocatalyst. Every layer was dried at room temperature for 24 h and for 48 h after deposition of the final layer. The immobilization was performed on different substrates including: (i) a common mixture of flax, cotton and polyester (Pan Prom d.o.o., 230 46H Beige, 22% flax, 38% cotton et 40% polyester) and (ii) a commercial glass fiber woven roving material (KELTEKS, RT 360, 0.37 mm thick and  $360 \text{ g m}^{-2}$  of specific weight). Other materials, like pure cotton and polyester or glass fiber mats were also used as support materials, but they were discarded since it was not possible to obtain a final photocatalytic layer that met the requirements for mechanical stability and adequate adhesion to the substrate. Such immobilized photocatalyst was inserted inside the reactor.

## 2.2. Characterization of the photocatalytic coating

The surface morphologies and physico-chemical properties of the photocatalyst samples were investigated using different

techniques, such as MIRA/TESCAN field emission scanning electron microscopy fitted with FE-SEM, MIRA Tescan microscope and nitrogen adsorption/desorption. Before analysis, all samples were coated in argon with gold-palladium (Au/Pd) standard prior to SEM examination using the SC7620 Mini Sputter coater in order to increase the electrical conductivity of the samples. The chemical composition of the photocatalytic layer was determined using the EDX module on the same instrument.

The specific surface areas, total pore volumes and the pore size distributions of the supports before and after coating with the photocatalyst were investigated using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method with nitrogen on the Micrometrics ASAP 2000.

The stability of the photocatalyst was investigated using total organic carbon (TOC) analysis for measurement of the chitosan stability, as well as by atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for analysis of the Ti leaching.

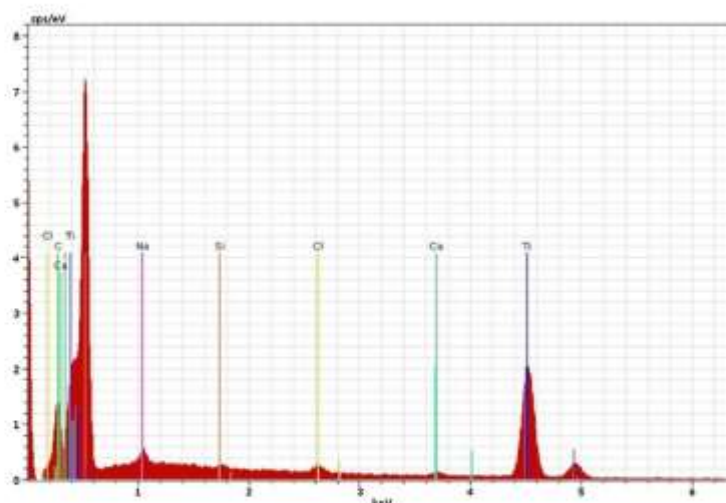


Fig. 4. EDX spectra of glass fibers with  $\text{TiO}_2$ /chitosan layer at the point shown in Fig. 3c.

### 2.3. Testing of the photocatalytic properties

A common herbicide in the Republic of Croatia, was obtained from the producer Herbos d.d. Sisak (Croatia). Pure components, like terbuthylazine and acetochlor, were received as active ingredients of the commercial herbicide Radazin Extra TZ and terbuthylazine was chosen as a model component. Terbuthylazine belongs to the group of the symmetrical *s*-triazine herbicides, which are extensively used both in agriculture and non-agricultural sites. Schematic representations of terbuthylazine structure (*N*-*tert*-butyl-6-chloro-*N*-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) and other representatives of the *s*-triazine herbicides are presented in Fig. 1.

The photocatalytic batch reactor system consisted of the immobilized  $\text{TiO}_2$  layer placed close to the reactor walls using specially designed inert photocatalyst holder and was equipped with a commercial 8W UV lamp ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ). The source of irradiation was placed in the central part of the photoreactor. Intensity of UV lamp ( $8\text{ mW cm}^{-2} \pm 1.5$ ) measured using a radiometer (UVX Radiometer from UVP with the corresponding sensor UVX-25 for UV-C radiation), did not changed significantly during the experiments. The reaction temperature was kept at the desired reaction temperatures (between 25 and 75 °C) using a thermostat (Julabo, Model ED – Heating Immersion Circulator). The initial concentration of terbuthylazine was in the range of 2.5–8  $\text{mg dm}^{-3}$ . The reaction system was oxygenated continuously by the ambient air. After “dark” period (establishing of the adsorption equilibrium) the reactor content was illuminated by the UV lamp. The reaction products were analyzed at different reaction times on a 5  $\mu\text{m}$ , 250 × 4.6 mm Zorbax SB-C18 column by high performance liquid chromatography (HP 1090HPLC) equipped with an autosampler and a diode array detector (DAD).

The immobilized photocatalyst layer was exposed to different operating conditions in order to evaluate its stability in neutral, acidic and basic conditions. All experiments were performed in presence and absence of the UV light. The stability of the photocatalyst layer (with respect to stability of chitosan) was determined using the Shimadzu TOC-V<sub>WS</sub> Total organic carbon analyzer (TOC). The PerkinElmer ELAN DRC-e inductively coupled

plasma mass spectrometry and atomic absorption spectroscopy (AA-6300, Shimadzu) were used for titanium measurements in the water solutions at various reaction time intervals. Additional photocatalyst stability analysis involved thermogravimetric (TG) measurements on the Netzsch STA 409 PC Luxx Simultaneous Thermal Analyzer.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the immobilized $\text{TiO}_2$ /chitosan: textural properties and stability

The first part of this study deals with preparation of the immobilized photocatalyst layer and investigation of the influence of chitosan and different parameters of the photocatalyst preparation on its physico-chemical properties and stability at different operating conditions.

The appropriate method of impregnation and good adhesion of a photocatalyst layer to a substrate is a critical step in the development of a suitable heterogeneous photocatalyst (e.g. immobilized photocatalytic layer). The morphologies of the inert

Table 1  
EDX spectra of glass fibers with  $\text{TiO}_2$ /chitosan layer at the point shown in Fig. 3c.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom C [at.%]	Error [wt.%]
O	8	K-series	113.91	53.13	69.51	12.9
Ti	22	K-series	76.21	35.55	15.54	2.7
C	6	K-series	13.83	6.45	11.24	1.9
Na	11	K-series	4.93	2.30	2.09	0.3
Cl	17	K-series	2.69	1.26	0.74	0.1
Si	14	K-series	1.79	0.83	0.62	0.1
Ca	20	K-series	1.03	0.48	0.25	0.1
Σ		Total	214.40	100	100	

**Table 2**  
Textural properties of the commercial P25 TiO<sub>2</sub> sample and TiO<sub>2</sub> after modification with chitosan.

Sample	Specific surface $S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Pore volume $V_p$ , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	Average pore diameter $d_p$ , nm
TiO <sub>2</sub> /Chitosan	35.44	0.1960	21.19
P25 TiO <sub>2</sub>	58.16	0.1374	23.20

substrate materials employed in this study (without photocatalyst) and an immobilized photocatalytic layers disposed on the substrates were determined using scanning electron microscopy (SEM). The SEM micrographs of substrate materials without photocatalyst layer for cotton/flax/polyester fabric and glass fibers are shown in the Fig. 2, while the SEM micrographs of examined substrate materials with fresh TiO<sub>2</sub>/chitosan layer are displayed on Fig. 3. Within this work successfully immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer with desired morphology and high mechanical stability, especially after drying (final step in the preparation of the immobilized layer) was obtained using only glass fibers as support. Glass fiber was a material with very smooth surface, without any visible imperfections and irregularities (Fig. 2b). As can be seen in Fig. 3(b and c), the photocatalyst covers almost perfectly the surface of the glass fibers, resulting in the very thin immobilized layer.

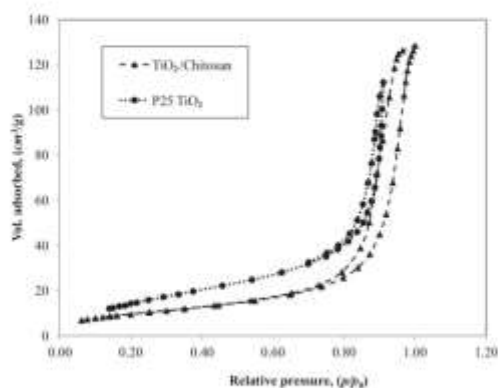
The surface composition of the immobilized photocatalytic layer is further identified by the EDX measurement as shown in Fig. 4 and Table 1. The EDX spectra shows the presence of Ti, O and C with two strong Ti peaks at around 0.4 and 4.5 keV. The intense peak is assigned to the bulk TiO<sub>2</sub> (due to 4 layers) and less intense to the surface TiO<sub>2</sub>. The peaks of Ti, O and C as major elements can be clearly seen in the survey spectrum, while the other elements such as Na, Cl, Si and Ca are probably the components of substrate or come as impurities in chitosan.

Chitosan has important role in ensuring good adherence strength of the immobilized photocatalyst layer to the substrate surface. As known, chitosan contains high amount of both amino (–NH<sub>2</sub>) and hydroxyl (OH) functional groups which can serve as coordination and reactive sites responsible for its use as a binder to anchor the reactive TiO<sub>2</sub> onto the surface of glass fibers. On the other hand, woven roving is a woven glass fiber's fabric consisting of single end glass rovings. Its proprietary sizing allows ease of handling, fast wet out and compatibility with different kind of materials. Besides of its flexibility, chemical and biological inactivity and resistivity to mechanical stress, glass fiber material has additional advantage due to the fact that it is inexpensive. The

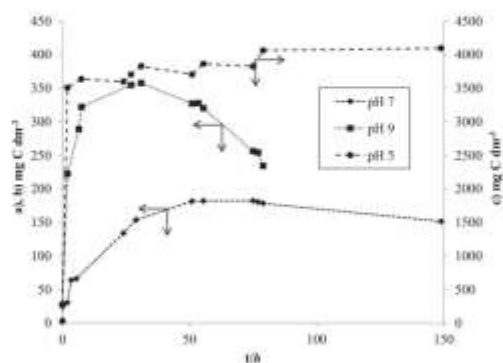
excellent properties of the glass/chitosan composite materials have been described in the literature [38–43]. The growing popularity of this material, especially in marine applications is due to the great strength-to-weight ratio for reinforced plastics and the cost effectiveness, especially in case of high durability solutions. According to our knowledge, glass fiber woven roving (Rovcloth) has never been used as support in the photocatalysis. Therefore, TiO<sub>2</sub>/chitosan layer deposited on the commercial glass fiber woven roving as support material was chosen for further investigation of the stability and evaluation of the photocatalytic performances.

The BET specific surface area, total pore volume and average pore diameter of TiO<sub>2</sub>/chitosan are listed in Table 2. To prepare the sample for BET analysis, a part of the TiO<sub>2</sub>/chitosan suspension, prepared as described above was applied on a glass surface. The layer of the catalyst on the glass surface was dried at room temperature for 36 h until a completely dry layer was obtained. The catalyst was scraped of the glass surface and grinded in a mortar to obtain a homogenous powder, a suitable sample for nitrogen adsorption BET analysis. The sample of the catalyst was compared to the same P25 TiO<sub>2</sub> used to prepare the suspension. Addition of chitosan leads to decreasing of specific surface area of prepared TiO<sub>2</sub>/chitosan sample in comparison to the pure commercial TiO<sub>2</sub>, probably due to partial blocking of pores. As shown in Fig. 5, the samples exhibits isotherms of type IV with a type H3 hysteresis loop according to Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) classification [52], indicating the presence of mesopores (2–50 nm). Moreover, the hysteresis loop of the TiO<sub>2</sub>/chitosan is relatively narrow and located at a high relative pressure range of 0.8–1, which indicates there is less macropores (>50 nm).

The higher values of the pore volume and average pore diameter are also consistent with the corresponding hysteresis loops. The presence of chitosan in amounts less than 10% of the photocatalyst weight probably leads to the modification of the adsorption properties of the TiO<sub>2</sub> catalyst, due to the presence of hydroxyl and amino groups, which can enhance the adsorption of terbuthylazine during the photocatalytic reaction.



**Fig. 5.** Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the commercial P25 TiO<sub>2</sub> compared to the prepared TiO<sub>2</sub>/chitosan photocatalyst.



**Fig. 6.** Stability of the TiO<sub>2</sub>/chitosan in the presence of UV light at different pH values: (a) ● pH 7 ( $c(\text{Ti}) = 32,352 \text{ mg dm}^{-3}$ ); (b) ■ pH 9 ( $c(\text{Ti}) = 16,948 \text{ mg dm}^{-3}$ ); (c) ▲ pH 5 ( $c(\text{Ti}) = 170,468 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

**Table 3**  
Stability of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer at different pH values with respect to chitosan stability and titanium leaching.

pH value	Photocatalyst weight applied, g	Photocatalyst weight loss, g <sup>a</sup>	Percentage of the photocatalyst weight loss, % <sup>a</sup>	Ti leaching, ng dm <sup>-3b</sup>
5	0.1333	0.0328	24.60	170.468
7	0.1108	0.0198	17.87	32.352
9	0.1244	0.0064	5.14	16.948

<sup>a</sup> Measured by TOC-V<sub>560</sub>.

<sup>b</sup> Measured by ICP-MS.

In order to investigate the chemical stability of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer during photocatalysis, the prepared photocatalytic layers are tested at different operating conditions. The first step to evaluate their stability was to measure the total carbon and titanium leaching at different pH values of the herbicide solution (from 5 to 9). The catalyst layer was coated on the surface of 8 cm<sup>2</sup> substrate (i.e. 2 × 4 cm). The resulting photocatalyst layer was dried in a desiccator before and after reaction to determine the overall mass loss of the photocatalyst during the exposure of the reactant solution to the UV light at different pH values. The solutions were prepared using appropriate buffers at pH 5 and pH 9 for acidic and basic conditions and unaltered milliQ water was used for neutral conditions. As shown in Fig. 6 and Table 3 the highest percentage of the photocatalyst weight loss was observed at neutral conditions during the initial period of reaction. The results of total carbon analysis were confirmed by the TG method (not shown in this work). The titanium leaching was more pronounced at the acid conditions, due to the fact that chitosan is more soluble in the acidic solution. However, Ti leaching was still rather small (between 16.95 and 170.47 ng dm<sup>-3</sup>, results confirmed by AAS analysis). Obviously, mass losses of the photocatalyst under irradiation conditions can be attributed to the solubility of chitosan. After initial period of time and establishing equilibrium adsorption, the catalyst remains stable over prolonged period of the reaction. At alkaline conditions, after the initial increase of dissolved carbon concentration, the poor solubility of chitosan at pH 9 causes precipitation. At the acidic condition, after the initial fast dissolution of the catalyst due to irregularities on the photocatalyst surface, the layer becomes very stable with negligible changes over long time period (>150 h).

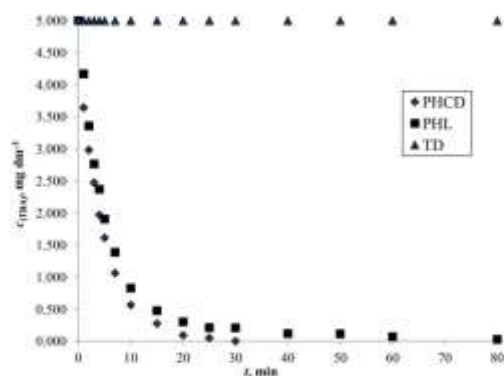
Therefore, the photocatalyst pretreatment should be performed before using in the reaction, which includes conditioning during for 2 h at pH 5. The photocatalyst was washed with pH neutral

purified water afterwards and dried before subsequent use. During the experimental reaction conditions employed in this study this pretreatment resulted in a very stable layer during use at higher pH values, confirmed by TiO<sub>2</sub> measurements. Pretreatment prevented the effect of homogenous photocatalysis from leached TiO<sub>2</sub> during reactions.

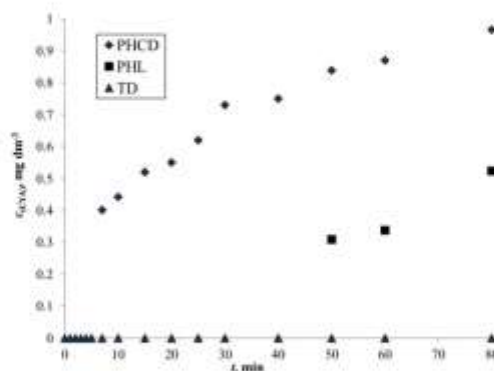
### 3.2. Laboratory degradation experiments: comparison of thermal, photolytic and photocatalytic degradation

The photolytic and photocatalytic activity of the as-prepared immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan is evaluated by photodegradation of terbuthylazine (TBA) under UV light irradiation conditions. As known, in many European countries terbuthylazine replaces the extremely persistent atrazine, although it is still used in most of the countries of the world. Although TBA is less stable than atrazine, due to its versatility and application in enormous quantities the concentration of terbuthylazine and its desethyl-degradation metabolites in groundwater is often higher than 0.1 μg dm<sup>-3</sup>, the maximum admissible concentration under the EC legislation (Directive 98/83/EC). Comparison of thermal, photolytic and photocatalytic degradation of TBA over immobilized layer of TiO<sub>2</sub>/chitosan is illustrated in Figs. 7 and 8. As can be seen, the influence of temperature on the TBA degradation (in the absence of UV lamp and photocatalyst) is insignificant and the change in the TBA concentration due to thermal degradation is negligible. The immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan exhibits very high photocatalytic activity achieving almost 100% of TBA degradation after only 80 min of the photocatalytic reaction.

On the other hand, during the photolytic reaction the conversion of TBA seems also to be very high (Fig. 8). However, the final product of the photocatalytic degradation is only the cyanuric acid, while the photolytic degradation can lead to the



**Fig. 7.** Degradation of terbuthylazine: thermal (TD), photolytic (PHL) and photocatalytic (PHCD). (Conditions:  $c_{0,TBA} = 5 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $t = 80 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ rpm}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , pH 5).



**Fig. 8.** Evolution of the cyanuric acid in the batch reactor during thermal (TD), photolytic (PHL) and photocatalytic (PHCD) degradation. (Reaction conditions:  $c_{0,TBA} = 5 \text{ mg dm}^{-3}$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $t = 80 \text{ min}$ ,  $N = 1000 \text{ rpm}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

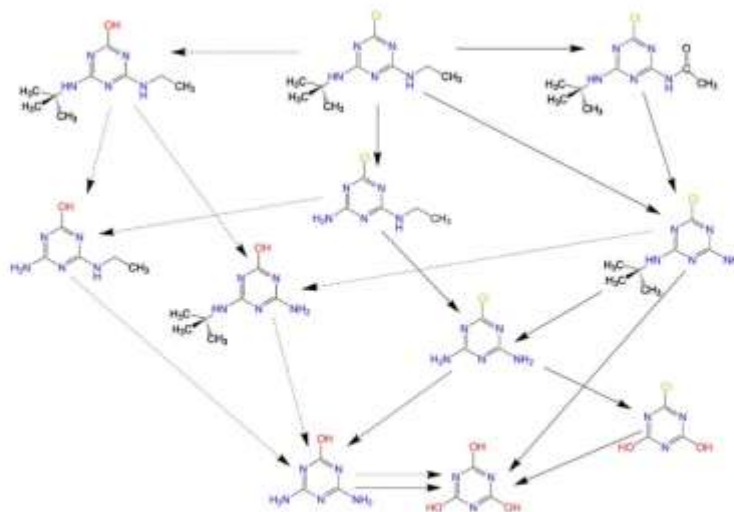


Fig. 9. The possible reaction mechanism of the photolytic (---) and photocatalytic (—) degradation of terbuthylazine.

formation of some other degradation byproducts such as ammeline (2-chloro-4,6-diamino-*s*-triazine), ammelide (2-amino-4,6-dihydroxy-*s*-triazine), etc. According to the literature, the prominent dealkylation product of terbuthylazine is desethyl-terbuthylazine (6-chloro-*N*-isopropyl-(1,3,5)-triazine-2,4-diamine), which has the same toxicity as terbuthylazine. Photolytic and photocatalytic degradation of terbuthylazine occur at the wavelengths below 290 nm, while at the wavelengths above 290 nm degradation occurs only in the presence of the photocatalyst, which can be attributed to generation of the hydroxyl radicals. Degradation of terbuthylazine begins with the *N*-dealkylation of the lateral chain and then continues with hydrolysis of the chlorine and the amino group (Fig. 9) [53–57]. The mechanism involves different reaction pathways without the presence of the photocatalyst and the overall conversion to the desired final product of the reaction (e.g. cyanuric acid) is much smaller in the absence of the hydroxyl radical source, with a 16.08% yield, compared to 37.21% with the photocatalyst. As known, cyanuric acid itself cannot be degraded by either photolysis or photocatalytic degradation [57–58]. However, cyanuric acid is not harmful for the environment, since it can be easily destroyed through microbial degradation.

#### 4. Conclusions

This research was focused on easy preparation of the TiO<sub>2</sub>/chitosan supported photocatalyst on a glass fiber woven rowing resulting in mechanical stability and photocatalytic activity. The specific surface area of the photocatalyst, measured by BET decreased with addition of chitosan from 58.16 to 35.44 m<sup>2</sup>/g, but the pore volume of the photocatalyst increased from 0.1374 to 0.1960 cm<sup>3</sup>/g. Chitosan mixed with TiO<sub>2</sub> covers the glass fibers almost perfectly, allowing resilient immobilization of the TiO<sub>2</sub> on the support material. Moreover, the presence of hydroxyl and amino groups in the chitosan structure enhanced the adsorption of reactant. Total carbon and ICP-MS analysis were carried out to check the stability of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer indicating the need of catalyst pretreatment at pH 5 before

the first use. After initial leaching of the photocatalyst during pretreatment it exhibits good mechanical properties and acceptable stability at different reaction conditions. The resulting photocatalyst proved to be very efficient for the catalytic degradation of terbuthylazine, with the cyanuric acid as the final degradation product. Comparing the degradation of terbuthylazine by the 254 nm light itself cyanuric acid is produced at a much greater yield in the presence of the photocatalyst. The other *s*-triazine herbicides will probably follow similar degradation pathways, leading always to cyanuric acid, one of the rare organic compounds recalcitrant to the degradation due to hydroxyl radicals [57–58].

#### Acknowledgments

The authors highly appreciate the financial support that the Ministry of Science, Education and Sport of the Republic of Croatia has given for this study.

#### References

- [1] L. Rizzo, Biosays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment, *Water Res.* 45 (2011) 4311–4340.
- [2] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.J. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [3] B.K. Awasara, S.R. Tirukkavalluri, S. Bojja, Photocatalytic degradation of monocrotophos pesticide—an endocrine disruptor by magnesium doped titania, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1234–1240.
- [4] C. Chen, S. Yang, Y. Guo, C. Sun, C. Gu, B. Xu, Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 675–684.
- [5] S.G. Botta, D.J. Rodríguez, A.G. Leyva, M.I. Litter, Features of the transformation of Hg(II) by heterogeneous photocatalysis over TiO<sub>2</sub>, *Catal. Today* 76 (2002) 247–258.
- [6] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamohraz, B. Tanhaei, M. Moinfar, M. Sillanpää, A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant, *Chemosphere* 107 (2014) 163–174.
- [7] M.A. Sousa, C. Gonçalves, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, M.F. Apendurada, Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 198–199 (2012) 301–309.

- [18] R. Molinari, A. Carino, P. Argurio, T. Porro, Degradation of the drugs Gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and de-pressurized membrane photoreactors using suspended polycrystalline TiO<sub>2</sub> as catalyst, *J. Membr. Sci.* 319 (2008) 54–61.
- [19] D. Gungy, S.A. Giraldo, J. Rengifo, C. Pulgarin, Effect of suspended TiO<sub>2</sub> physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 19–28.
- [20] M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO<sub>2</sub> and spontaneous sedimentation of the TiO<sub>2</sub> particles, *Chemosphere* 65 (2006) 1976–1982.
- [21] X. Zhang, F. Wu, X. Wu, P. Chen, N. Deng, Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 300–307.
- [22] J. Matos, M. Hofman, R. Pietrak, Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO<sub>2</sub> and N-containing carbons, *Carbon* 54 (2013) 460–471.
- [23] L. Chimici, M. Michlor, Separation of TiO<sub>2</sub> particles from water and water/methanol mixtures by cationic dextran derivatives, *Carbohydr. Polym.* 98 (2013) 1637–1643.
- [24] T. Szabó, Á. Veres, E. Cho, J. Khim, N. Varga, I. Dékány, Photocatalyst separation from aqueous dispersion using graphene-oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 433 (2013) 230–239.
- [25] S. Sakohara, R. Hinaga, H. Ueda, Compaction of TiO<sub>2</sub> suspension by using dual ionic thermosensitive polymers, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 319–323.
- [26] D. Suryaman, K. Hasegawa, S. Kagaya, T. Yoshimura, Continuous flow photocatalytic treatment integrated with separation of titanium dioxide on the removal of phenol in tap water, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 318–322.
- [27] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [28] L. Reijnders, Hazard reduction for the application of titania nanoparticles in environmental technology, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 440–445.
- [29] L. Reijnders, Biological effects of nanoparticles used as glidants in powders, *Powder Technol.* 175 (2007) 142–145.
- [30] D.B. Warheit, R.A. Hoke, C. Finlay, E.M. Donner, K.L. Reed, C.M. Sayes, Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO<sub>2</sub> particles as a component of nanoparticle risk management, *Toxicol. Lett.* 171 (2007) 99–130.
- [31] A. Florence, The oral absorption of micro- and nanoparticulates: neither exceptional nor unusual, *Pharm. Res.* 14 (1997) 259–266.
- [32] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects, *Japanese, J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285.
- [33] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, S.L. In, Comparison of simple and economical photocatalytic immobilisation procedures, *Appl. Catal. A: Gen.* 365 (2009) 214–221.
- [34] H.D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M.I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernández, Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A* 181 (2006) 188–194.
- [35] S. Parra, S. Elena Stancu, I. Guasquilin, K. Ravindranathan Thampi, Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 107–116.
- [36] S. Mozia, A. Heciak, D. Darnow, A.W. Mitranski, A novel suspended/supported photoreactor design for photocatalytic decomposition of acetic acid with simultaneous production of useful hydrocarbons, *J. Photochem. Photobiol. A* 236 (2012) 48–53.
- [37] A. Raché, M. Subrahmanyam, P. Boule, Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 201–208.
- [38] G. Mascio, R. Ceccarelli, M.L. Curri, G. Lovocchio, A. Lopez, A. Agostiano, Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 130–137.
- [39] D. Gungy, A.C. Rincón, R. Hajdu, C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study, *Solar Energy* 80 (2006) 1376–1381.
- [40] T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13 (2012) 247–262.
- [41] D. Gungy, C. Morán, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, Catalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: influence of the isoelectric point, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 76–84.
- [42] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33–177.
- [43] K.I. Zamaraev, et al., in: W. Joe Hightower (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 101, Elsevier, 1990.
- [44] J.-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 461–468.
- [45] S.I.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science* 297 (2002) 2243–2245.
- [46] C. Liu, L. Wang, H.G. Yang, H.-M. Cheng, G.Q. Lu, Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831–843.
- [47] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, E. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production, *Renew. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.
- [48] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev. (Washington, D. C., US)* 107 (2007) 2891–2959.
- [49] Z. Liu, X. Ge, Y. Lu, S. Dong, Y. Zhao, M. Zeng, Effects of chitosan molecular weight and degree of deacetylation on the properties of gelatine-based films, *Food Hydrocolloids* 26 (2012) 311–317.
- [50] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (2009) 26–38.
- [51] W.S.W. Ngah, S.A. Ghani, A. Kamari, Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 443–450.
- [52] M.A. Nawi, S. Sabar, A.H. Jawad, Shellatna, W.S.W. Ngah, Adsorption of Reactive Red 4 by immobilized chitosan on glass plates: towards the design of immobilized TiO<sub>2</sub>-chitosan synergistic photocatalyst-adsorption bilayer system, *Biochem. Eng. J.* 49 (2010) 317–325.
- [53] M.A. Nawi, S. Sabar, Shellatna, Photocatalytic demineralisation of Reactive Red 4 dye by an immobilised TiO<sub>2</sub>/chitosan layer by layer system, *J. Colloid Interface Sci.* 372 (2012) 80–87.
- [54] A.O.M. Abbas, Chitosan for biomedical applications, Ph. D. University of Iowa, Iowa City, 2010.
- [55] M.N.V.R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1–27.
- [56] C. Peniche, W. Argüelles-Monol, F.M. Goycoolea, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, in: Belgacem Mohamed Naceur, Gandini Alessandro (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [57] F. Shahidi, R. Abuzaytoon, Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects, *Adv. Food Nutr. Res.* 49 (2005) 93–135.
- [58] M. Dash, F. Chiellini, R.M. Ottenbrite, E. Chiellini, Chitosan—a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 981–1034.
- [59] K.V. Harish Prashanth, R.N. Tharanathan, Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview, *Trends in Food Sci. Technol.* 18 (2007) 117–131.
- [60] V.K. Murya, N.N. Inamdar, Chitosan-modifications and applications: opportunities galore, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 1013–1051.
- [61] Q. Li, S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunet, M.V. Liga, D. Li, P.J. Alvarez, Antimicrobial nanomaterials for water: disinfection and microbial control: potential applications and implications, *Water Res.* 42 (2008) 4591–4602.
- [62] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [63] K. Lamy, Z. Dinya, Photodegradation study of some triazine-type herbicides, *Microchem. J.* 73 (2003) 1–13.
- [64] Y. Sarlaville, S. Guittanneau, M. Mansour, E.A. Peicht, P. Meallier, A. Ketrup, Photoreduced degradation of terbutylamine in water, *Chemosphere* 33 (1996) 353–362.
- [65] A.J. Cosma, et al., The Triazine Herbicides, in: M. Leffaroni-Homes (Ed.), Elsevier, San Diego, 2008.
- [66] E. Pelizzari, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, M.L. Tosato, E. Pramauro, O. Zerbini, Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1539–1565.
- [67] A. Bozzi, M. Dianzani, J. Guasquilin, S. Parra, C. Pulgarin, C. Weiss, J. Kiwi, Evolution of toxicity during melamine photocatalysis with TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 179–185.
- [68] Y.-C. Oh, W.S. Jenks, Photocatalytic degradation of a cyanuric acid, a teracitam species, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 323–328.



## Preparation and Photoactivity of the Immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan Layer

Jérôme Le Cunff<sup>a,b</sup>, Vesna Tomašić<sup>b</sup>, Zoran Gomzi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Xellia d.o.o., Slavenska avenija 24/6, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup>University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Trg Marka Marulića 19, 10000, Zagreb, Croatia  
[jerome.le-cunff@xellia.com](mailto:jerome.le-cunff@xellia.com)

Heterogeneous photocatalytic oxidation processes employing semiconducting oxides such as TiO<sub>2</sub>, ZnO, etc. and appropriate irradiation sources have demonstrated promising results for the degradation of many persistent organic pollutants, producing more biologically degradable and less toxic substances. Recent advances in photocatalysis have focused on improving current photoreactor performance to make the process economically feasible. The immobilization of the photocatalyst in the form of a thin film significantly reduces some of the drawbacks of practical application of heterogeneous photocatalysis with nanoparticles. The photolytic and photocatalytic activity was investigated in the photocatalytic batch annular reactor system with recirculation, using different sources of irradiation. Terbutylazine (N-tert-butyl-6-chloro-N'-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine), a substitute for atrazine, was used as model pollutant. The influence of various operating conditions on degradation of terbutylazine was investigated and obtained results are discussed. The Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanistic model is employed to describe the overall reaction rate. The results obtained in this study have shown that the delicate balance between excellent mechanical properties of the woven roving glass fibers and satisfactory adhesion of the photocatalytic layer, have important role in preparation of the functional modular photocatalyst easily placed inside the photoreactor. Apparently, the modelling of the photoreactor to optimize its performance will be crucial from the perspective of efficient design and the application of the heterogeneous photocatalytic degradation of herbicides in wastewater.

### 1. Introduction

Modern industrial progress has generated a vast range of toxic, non-biodegradable compounds of synthetic nature, such as pharmaceuticals, personal care products, dyes as well as pest control compounds used in agricultural sector. These compounds can be present in the surrounding soil, leachate and wastewaters (Wilson and Tisdell, 2001) but their removal using conventional wastewater treatment has proven to be expensive and ineffective (Ormad et al., 2008). Photocatalytic oxidation (PCO) proved to be suitable method for purification of waters, especially for very toxic compounds present in small concentrations in wastewater. TiO<sub>2</sub> is the most investigated and used photocatalyst, with main features, such as availability, great catalytic activity and non-toxicity, especially if used in heterogeneous catalysis (Ayati et al., 2014). Although most of the research was performed on suspended particles, the development of thin immobilized photocatalytic layers is becoming more interesting due to the problems with photocatalysis using suspended nanoparticles (Ghimici and Nichifor, 2013). A smaller specific surface and the increased difficulties to irradiate the entire available surface with the optimal light intensity is the new issue, but the photocatalyst applied on a surface can be more easily modified, the reactor design can also contribute to overall efficiency, especially taking regeneration into count (Mozia et al., 2012). The materials and chemicals used in this study needed to be cost effective, environmentally friendly. The P25 titanium dioxide is the most researched and applied semiconductor photocatalyst on the market due to its excellent properties (Herrmann, 2010). Chitosan is a material with wide biomedical and agricultural applications produced from a natural and readily available polymer similar to cellulose, chitin (Dash et al., 2011).



866

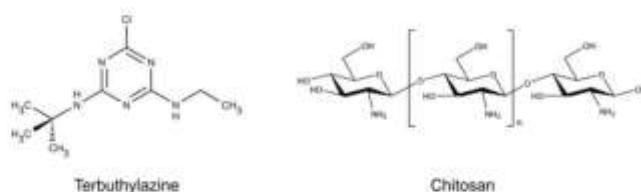


Figure 1. Schematic representation of structure of terbutylazine (*N*-*tert*-butyl-6-chloro-*N*-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) and chitosan ( $[\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose]).

Glass fibre woven roving materials are already extensively used for many industrial applications, usually to increase the stiffness and strength of fiberglass materials. It is a robust material resistant to biological and chemical degradation and often used in very harsh environments, and has excellent binding properties with chitosan (Dwight, 2000). Photolytic and photocatalytic degradation of the model component terbutylazine was investigated in the photocatalytic batch annular reactor system with recirculation, using different sources of irradiation, placed in the central part of the photoreactor. The influence of various operating conditions (temperature, pH, recirculation flow, radiation intensity and wavelength, aeration flow) on the photolytic and photocatalytic degradation of terbutylazine was investigated and obtained results are discussed. The structure of terbutylazine is presented on Figure 1. The Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanistic model is employed to describe the overall reaction rate.

## 2. Experimental set up

The photocatalyst employed was commercial titanium dioxide supplied by Degussa/Evonik (P25). The photocatalyst layer was prepared using chitosan [ $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose] (Figure 1) for  $\text{TiO}_2$  immobilization on glass fibre woven roving. Pure terbutylazine (99.6 %), an active ingredient of common herbicides, was chosen as a model component and obtained from a local producer Herbos d.d. Sisak. Terbutylazine belongs to the group of symmetrical triazine herbicides which are used extensively in agriculture and non-agricultural sites. The physico-chemical properties of the photocatalyst were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) on the Bruker Vertex 70 with a diamond ATR sampling accessory and nitrogen absorption/desorption and powder X-ray diffraction (XRD) on a Shimadzu XRD 6000. The experiments were conducted in a batch reactor with recirculation, with an immobilized  $\text{TiO}_2$  layer and equipped with a commercial 8 W UV-C lamp ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ;  $I = 12 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Intensity of UV lamp, measured using a radiometer, did not change significantly during the experiments. A UV-A 8 W lamp ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) and a UV LED 7.2 W waterproof strip ( $\lambda = 395 \text{ nm}$ ) were used for comparison to the UV-C germicidal lamp. The influence of various operating conditions, such as temperature, pH values, flow rate of recirculation, irradiation time was investigated. The source of irradiation was placed in the central part of the photoreactor. The reaction temperature was kept at selected temperature (25 – 70 °C) using a thermostat. Samples from the reactor were analysed using HP 1090 HPLC using a 5  $\mu\text{m}$ , 250x4.6 mm SB-C18 column and a DAD detector.

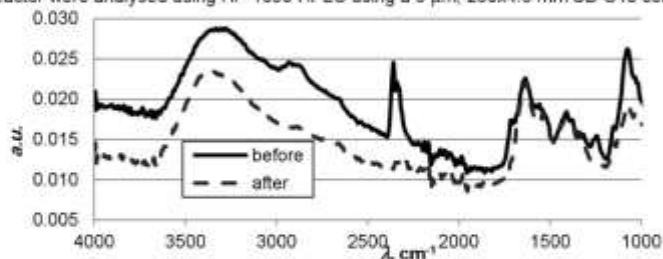


Figure 2. FT-IR analysis of the  $\text{TiO}_2$ /chitosan photocatalyst before and after photocatalytic reaction in the reactor.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Investigation of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer

FT-IR and XRD analysis were performed before and after the degradation experiments in order to determine changes in the two main components of the photocatalyst. The FT-IR analysis as presented on Figure 2 is used to determine whether chitosan goes through chemical transformation during the photocatalytic reactions, and the XRD analysis provides information of possible crystalline changes on the TiO<sub>2</sub> part of the photocatalyst. The peak at 2360 cm<sup>-1</sup> does not come from chitosan (Kasaai, 2008) and it cannot be from TiO<sub>2</sub>, so it must be some impurity present in the catalyst that got washed out after. Other peaks show only smaller intensity, due to the dissolution of chitosan during degradation experiments, and no new peaks appeared after the reactions indicating that no chemical changes occurred on the chitosan molecule forming new bonds. The XRD analysis, as presented on Figure 3, confirms the dissolution of chitosan, the higher intensity of the major peak attributed to TiO<sub>2</sub> only occur due to the higher mass fraction of the semiconductor. The ratio of the peaks remains the same, showing an absence of crystalline transformations. The two peaks at 31.58 and 45.32 ° indicate the presence of NaCl used in the suspension, which dissolves during the final preparation step of the photocatalyst, which was confirmed by high concentration of Cl<sup>-</sup> ions in the water used for conditioning.

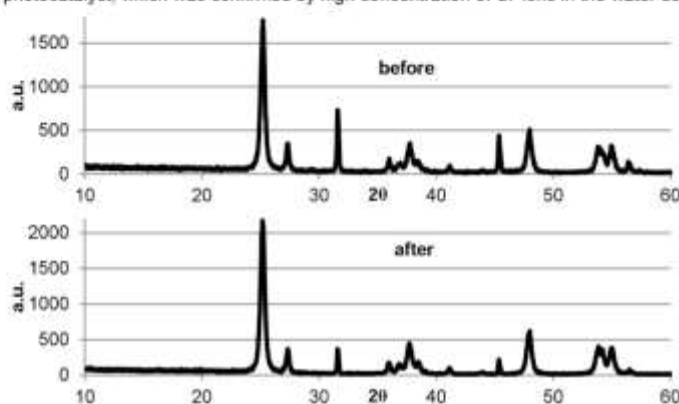


Figure 3. XRD analysis of the TiO<sub>2</sub>/chitosan photocatalyst before and after photocatalytic reaction in the reactor.

#### 3.2 Degradation experiments

The photocatalytic activity of the prepared immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan is evaluated by photodegradation of terbuthylazine (TBA) under UV light irradiation conditions and the results are compared to photolytic degradation under same conditions. TBA strongly absorbs UV light at 254 nm, and therefore photolytic degradation is expected. The results on the degradation part of TBA show that there are no major differences when photolytic degradation is compared to photocatalytic degradation (Figure 4). However the efficiency of the degradation reaction of terbuthylazine or other s-triazine herbicides is evaluated using the final product of the photolytic or photocatalytic reaction, cyanuric acid (Oh and Jenks, 2004). The evolution of the cyanuric acid (CYA) proves a different reaction pathway and a much bigger overall conversion to the final product in the presence of a source of hydroxyl radicals. The evolution of the cyanuric acid (CYA) proves a different reaction pathway and a much bigger overall conversion to the final product in the presence of a source of hydroxyl radicals. The different operating conditions were then evaluated for the photocatalytic reactions. Figure 5 shows the effect of the starting pH of the solution of the photocatalytic degradation of terbuthylazine (the initial concentration  $c_{(TBA,0)}$ ) as well as the effect on the production of the desired product, the cyanuric acid. Due to the contribution of the photolytic degradation, there is no discernable difference in the degradation rate, the difference is only visible on the product. Under basic conditions, at pH 10.71, considerably lower concentrations of cyanuric acid are being created, while there is only a slight difference in its concentration when comparing neutral to acidic conditions.

868

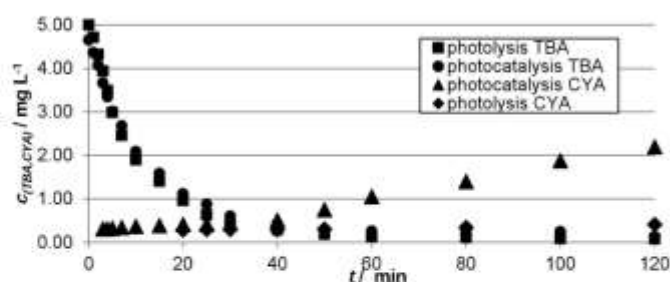


Figure 4. Comparison of photolytic and photocatalytic degradation of terbuthylazine and evolution of the cyanuric acid (Conditions:  $c_{(TBA,0)} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

The difference in the results can be explained by different effect of pH on the adsorption properties of the photocatalyst and the efficiency of the hydroxyl radicals formation. Since the pH of the terbuthylazine solution was between pH values of 5 and 6, there was no need to adjust the pH for the other experiments. The temperatures between 25 and 70  $^\circ\text{C}$  (Figure 6) were chosen according to the limits of the experimental system, knowing that we were using a glass reactor and rubber tubing, and the limits of industrial processes considering the cost and complexity of temperature regulation. Compared to other experiments the temperature does slightly affect the degradation regardless of the photolytic degradation rate, but the differences are again too small to be significant. The profile of the cyanuric effect, on the other hand, shows that temperature increases the overall degradation of the intermediate products of terbuthylazine. The profile of the cyanuric effect, on the other hand, shows that temperature increases the overall degradation of the intermediate products of terbuthylazine.

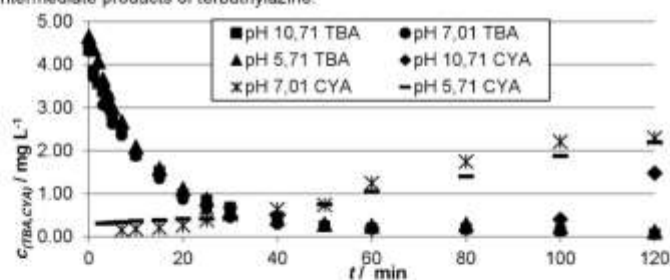


Figure 5. Photocatalytic degradation of terbuthylazine and evolution of cyanuric acid at different pH values (Conditions:  $c_{(TBA,0)} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ )

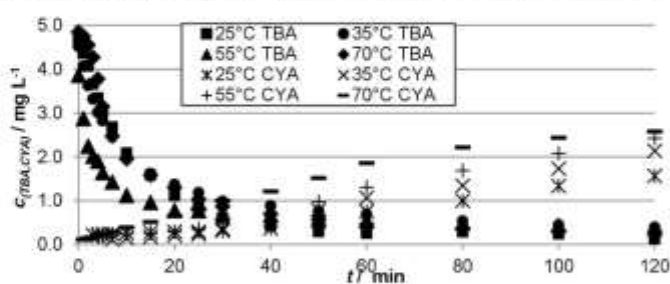


Figure 6. Photocatalytic degradation of terbuthylazine and evolution of cyanuric acid at different temperatures (Conditions:  $c_{(TBA,0)} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

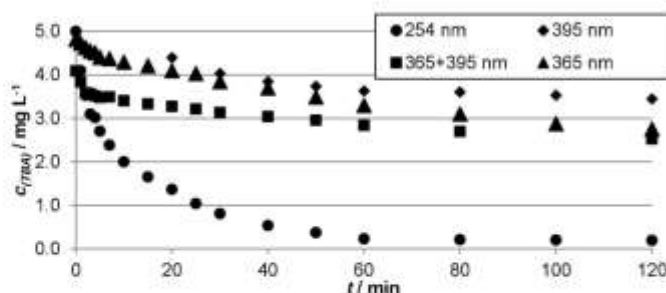


Figure 7. Photocatalytic degradation of terbuthylazine: ● 8 W 254 nm, ◆ a 7.2 W 395 nm LED strip placed close to the catalyst, ■ 8 W 360 nm lamp and 7.2 W 395 nm LED strip placed close to the catalyst ▲ 8 W 360 nm (Conditions:  $c_{TBA,0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

The profile of the cyanuric effect, on the other hand, shows that temperature increases the overall degradation of the intermediate products of terbuthylazine. The increase in temperature negatively affects the adsorption properties of the photocatalyst, as well as the recombination speed of the semiconductor in the photocatalyst. Higher temperature also affect the solubility of oxygen in water, known to slow down the recombination speed of  $\text{TiO}_2$  by absorbing electrons on the surface of the photocatalyst. Despite all that the degradation reaction rate at higher temperature compensates all those negative effects. Other radiation sources were tested to compare the overall degradation rate of terbuthylazine. Above 290 nm, degradation of terbuthylazine occurs only in the presence of the photocatalyst (Figure 7). The simplified Langmuir-Hinshelwood kinetic model was used to describe the photocatalytic degradation. This mathematical model is based on the supposition that the reaction occurs on the surface of the photocatalyst. The simple model used for this study uses the following assumptions of ideal mixing, negligible internal mass transfer resistance due to the very thin photocatalyst layer, isotherm conditions inside the reactor, time dependence of all variables inside the reactor and that the volume of the reaction solution is constant over time. The following reactor model (Eq. 1) can then be used:

$$r_A = f(C_{TBA}, T) = -\frac{dC_{TBA}}{dt} \quad (1)$$

This model can be used under the assumptions described above and considering that the chemical reaction can be described using a simple empirical kinetic model for a first order reaction (Eq. 2):

$$r_{TBA} = kC_{TBA} \quad (2)$$

The analytical solution is obtained combining both equations (Eq. 3):

$$kt = -\ln\left(\frac{C_{TBA}}{C_{TBA,0}}\right) \quad (3)$$

The example of the fit of the model for is given in Figure 8 representing the influence of temperature on the photocatalytic degradation of terbuthylazine. As it can be seen from the figure, the simple kinetic model is able to describe the main trend of the experimental data.

#### 4. Conclusion

The objective of this study was to prepare a stable and robust photocatalyst for photocatalytic degradation of terbuthylazine. The catalyst was prepared using easily available materials proven to be also safe for the environment, resulting in a thin and stable layer of the  $\text{TiO}_2$ /chitosan photocatalyst. Photolytic and photocatalytic degradation of terbuthylazine was performed to evaluate the contribution of the photocatalyst in degradation experiments at a wavelength below 290 nm, and to confirm the different reaction pathway. Photocatalytic degradation was performed under different operating conditions to find the optimal reaction conditions for photocatalytic degradation, the unaltered pH of the terbuthylazine solution proved to be effective enough and pH of the solution did not change more than 1 pH unit during all the reactions, proving a buffer

870

was not needed to control the reaction. Higher reaction temperature increases the degradation rate, but the temperature for a great number of experiments is limited by the actual reactor design and, for later use, by industrial operating conditions in water treatment plants. A simplified Langmuir-Hinshelwood kinetic model is able to describe the degradation of terbuthylazine (Figure 8), with more data available a more complex mechanistic model will be developed. Other radiation sources, more convenient for industrial application, were tested in comparison to the 254 nm lamp to be tested in subsequent research.

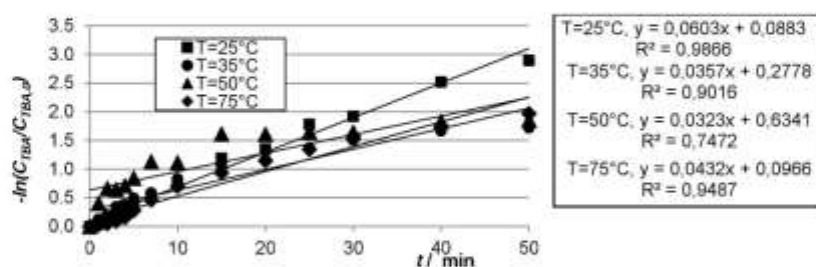


Figure 8. Photocatalytic degradation of terbuthylazine at different temperatures (■●▲◆ - experimental data, line - theoretical data, conditions:  $c_{(TBZ)_0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $P = 8 \text{ W}$ ,  $R = 300 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ )

#### References

- Ayati, A., Ahmadpour, A., Bamoharram, F. F., Tanhaei, B., Mänttari, M. & Sillanpää, M. 2014. A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, 107, 163-174.
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M. & Chiellini, E. 2011. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 981-1014.
- Dwight, D. W. 2000. 1.08 - Glass Fiber Reinforcements. In: ZWEBEN, A. K. (ed.) *Comprehensive Composite Materials*. Oxford: Pergamon.
- Ghimici, L. & Nichifor, M. 2013. Separation of TiO<sub>2</sub> particles from water and water/methanol mixtures by cationic dextran derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 98, 1637-1643.
- Herrmann, J.-M. 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461-468.
- Kasaai, M. R. 2008. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 71, 497-508.
- Lin, C.-H., Lee, J.-W., Chang, C.-Y., Chang, Y.-J., Lee, Y.-C. & Hwa, M.-Y. 2010. Novel TiO<sub>2</sub> thin films/glass fiber photocatalytic reactors in the removal of bioaerosols. *Surface & Coatings Technology*, 205, 5341-5344.
- Mozia, S., Heclak, A., Darowna, D. & Morawski, A. W. 2012. A novel suspended/supported photoreactor design for photocatalytic decomposition of acetic acid with simultaneous production of useful hydrocarbons. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 236, 48-53.
- Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M. & Ovelleiro, J. L. 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71, 97-106.
- Tetzlaff, T. A. & Jenks, W. S. 1999. Stability of Cyanuric Acid to Photocatalytic Degradation. *Organic Letters*, 1, 463-465.
- Wilson, C. & Tisdell, C. 2001. Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs. *Ecological Economics*, 39, 449-462.