

Poboljšanje aktivnosti heterogenih fotokatalizatora

Kišić, Andreja

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:464816>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2022-10-07**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andreja Kišić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andreja Kišić

**POBOLJŠANJE AKTIVNOSTI HETEROGENIH
FOTOKATALIZATORA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof.dr.sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2018.

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD	2
2.1. Teorijske osnove fotokatalize	2
2.2. Mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize	2
2.2.1. Mehanizam heterogene fotokatalize	2
2.2.2. Kinetika fotokatalize	5
2.2.3. Heterogeni (foto)katalizatori	6
2.3. Utjecaj procesnih varijabli na aktivnost heterogenih fotokatalizatora	9
2.3.1. Izvedba fotokatalizatora	9
2.3.3. Utjecaj temperature	11
2.3.4. Utjecaj koncentracije kisika	12
2.3.5. Značajke reaktanata	12
2.3.6. Dopiranje fotokatalizatora	13
2.4. Izvedbe fotokatalitičkih reaktora	14
2.4.2. Posebne izvedbe fotoreaktora	15
2.5. Pesticidi	16
2.6.1. Podjela pesticida	17
2.6.2. Neonikotinoidni pesticidi	18
2.6.3. Utjecaj pesticida na čovjeka i okoliš	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Priprema fotokatalizatora	22
3.1.1. Postupak imobilizacije TiO ₂ na nosaču	22
3.2. Opis eksperimentalnog sustava	23
3.2.1. Izvedba fotoreaktora	24
3.2.3. Izvedba mjerenja	24
4. REZULTATI	27
5. RASPRAVA	31
6. ZAKLJUČAK	42
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	43
7. LITERATURA	45
8. ŽIVOTOPIS	47

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomasić, na njenom stručnom vodstvu i pomoći tijekom izrade ovog rada. Osobito se zahvaljujem na strpljenju.

Puno hvala Kristini Babić, mag. ing. cheming. na mnogobrojnim savjetima i vremenu uloženom u eksperimentalni dio rada.

Veliko hvala i mojim roditeljima te prijateljima na pružanju podrške.

SAŽETAK

POBOLJŠANJE AKTIVNOSTI HETEROGENIH FOTOKATALIZATORA

Fotokatalitički procesi u današnje vrijeme pronalaze sve veću primjenu u zaštiti okoliša i industriji. Znanstvenici istražuju i razvijaju nove metode razgradnje štetnih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u vodi, zraku, tlu i različitim industrijskim otpadnim tokovima, a pritom heterogeno-katalitički procesi imaju sve veću primjenu. Cilj ovog rada bio je analizirati proces fotokatalitičke razgradnje te ispitati mogućnosti potencijalnog poboljšanja rada fotokatalizatora pri fotokatalitičkoj razgradnji acetamiprida.

Fotokatalitička razgradnja acetamiprida provedena je u anularnom fotoreaktoru na imobiliziranom sloju TiO_2 te primjenom TiO_2 u obliku suspenzije. Ispitan je utjecaj različitih radnih uvjeta, kao što su izvor i intenzitet zračenja te masa fotokatalizatora na brzinu razgradnje. Nađeno je da je razgradnja acetamiprida najučinkovitija uz djelovanje UV-C izvora zračenja. S porastom mase fotokatalizatora do optimalne vrijednosti raste brzina razgradnje, što je u skladu s očekivanjima. U realnim sustavima prednost imaju fotokatalizatori s imobiliziranim slojem fotokatalizatora.

Za daljnji razvoj i primjenu fotokatalitičkih procesa potrebno je dodatno poboljšanje postojećih i razvoj novih fotokatalizatora što je moguće postići postupcima dopiranja.

Ključne riječi: acetamiprid, heterogena fotokataliza, fotokatalizator, napredni oksidacijski procesi, fotoreaktor

SUMMARY

ACTIVITY ENHANCEMENT OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYST

Photocatalytic processes are becoming more and more widely used in environmental protection and industry today. Scientists are investigating and developing new methods of degradation of harmful organic and inorganic compounds present in water, air, soil and various industrial waste streams, while heterogeneous catalytic processes are increasingly being used. The aim of this paper was to analyze the process of photocatalytic degradation and to examine the potential of photocatalyst enhancement of photocatalytic degradation of acetamiprid.

The photocatalytic degradation of acetamiprid was performed in anular photoreactor on immobilized TiO_2 layer and using TiO_2 in suspension form. The impact of different conditions, such as the source and intensity of the radiation and the mass of the photocatalyst at the rate of degradation, is studied. It was found that the degradation of acetamiprid is most effective with the action of UV-C radiation sources. With the growth of photocatalyst mass up to optimum value, the rate of degradation increases, which is in line with expectations. In real systems, photocatalyzers with an immobilized photocatalytic layer are preferred.

For further development and application of photocatalytic processes, further improvement of the existing and development of new photocatalysts is needed, as can be achieved by doping methods.

Key words: acetamiprid, heterogeneous photocatalysis, photocatalyst, advanced oxidation processes, photoreactor

1. UVOD

Tijekom posljednjih desetljeća proširilo se područje primjene heterogene fotokatalize i fotokatalitičkih procesa te se danas primjenjuju kako u zaštiti okoliša i industriji, tako i u energetske procesima. Zbog sve većeg utjecaja čovjeka na okoliš, stanje u kojem se okoliš danas nalazi iznimno je zabrinjavajuće te je potrebno poduzeti određene mjere prevencije i sanacije postojećeg onečišćenja. Najznačajnije primjene heterogene fotokatalize odnose se na obradu otpadnih plinova te na razgradnju štetnih organskih i anorganskih tvari prisutnih u vodenim tokovima. Heterogena fotokataliza definira se kao proces ubrzanja fotokemijske reakcije u prisutnosti odgovarajućeg (foto)- katalizatora. Fotokatalizatori se uglavnom sastoje od uobičajenih poluvodičkih materijala, a u cilju poboljšanja njihove fotoaktivnosti najčešće se provode odgovarajuće promjene njihovih kemijskih i fizičkih značajki. Prva istraživanja fotokatalize vežu se još uz dvadeseto stoljeće, tj. 1972. godinu kada Fujishima proučava fotokatalitičku razgradnju vode na vodik i kisik u prisutnosti TiO_2 katalizatora. Od tada do danas istraživani su i otkriveni brojni poluvodički materijali, pored TiO_2 , koji služe kao potencijalni fotokatalizatori.

Posljednjih godina uporaba fotokatalizatora usmjerena je na razgradnju štetnih organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama i plinovima, kako u okolišu, tako i u industrijskim postrojenjima. Brojni pesticidi, uključujući insekticide/herbicide, sadrže u određenim koncentracijama tvari koje predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje. Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes, AOPs*) temelje se na reakcijama oksidacije i redukcije. Takvi procesi razvijaju se s ciljem nastajanja neznatnih količina sekundarnog otpada uz što veću ukupnu učinkovitost procesa. Prednost fotokatalize nalazi se u njezinoj velikoj fleksibilnosti koja se očituje u brojnim poboljšanja osnovnih značajki fotokatalizatora i fotoreaktora te ekonomičnosti samog procesa koja proizlazi iz niske cijene fotokatalizatora i jednostavnog vođenja procesa.

Acetamiprid se ubraja u skupinu neonikotinoidnih insekticida te se zasad nalazi na listi potencijalnih toksina. Zbog toga je u ovom radu acetamiprid izabran kao modelna komponenta za fotokatalitičku razgradnju.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Teorijske osnove fotokatalize

Fotokataliza je proces ubrzanja fotokemijske reakcije uvjetovan prisutnošću (foto)katalizatora. Općenito, moguće je razlikovati fotokemijsku reakciju ili fotolizu i fotokatalitičku reakciju. Fotokemijska reakcija ili fotoliza odnosi se na razgradnju tvari uvjetovanu djelovanjem energije zračenja. Fotokatalizator apsorbira fotone svjetlosti određene valne duljine i energije, pri čemu nastaju parovi elektrona i pozitivno nabijenih šupljina koji sudjeluju u procesima oksidacije i redukcije i na taj način dodatno ubrzavaju proces razgradnje modelne komponente u odnosu na sustav u kojem nije prisutan fotokatalizator. Danas se u praksi najviše primjenjuje TiO_2 kao fotokatalizator koji se fotoaktivira pod djelovanjem UV spektra zračenja [1].

2.2. Mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize

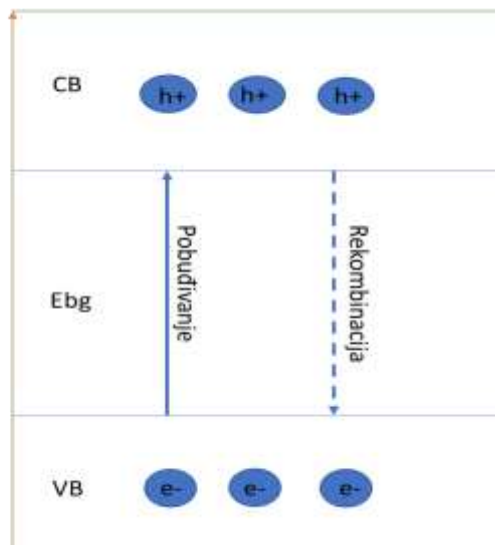
2.2.1. Mehanizam heterogene fotokatalize

Kao što je ranije rečeno, fotokatalizator djeluje na principu apsorpcije fotona svjetlosti određene valne duljine i energije, pri čemu nastaju parovi elektrona i pozitivno nabijenih šupljina. Pritom energija fotona svjetlosti mora biti veća ili jednaka energiji zabranjene vrpce (E_{bg}) odabranog poluvodičkog materijala (npr. TiO_2).

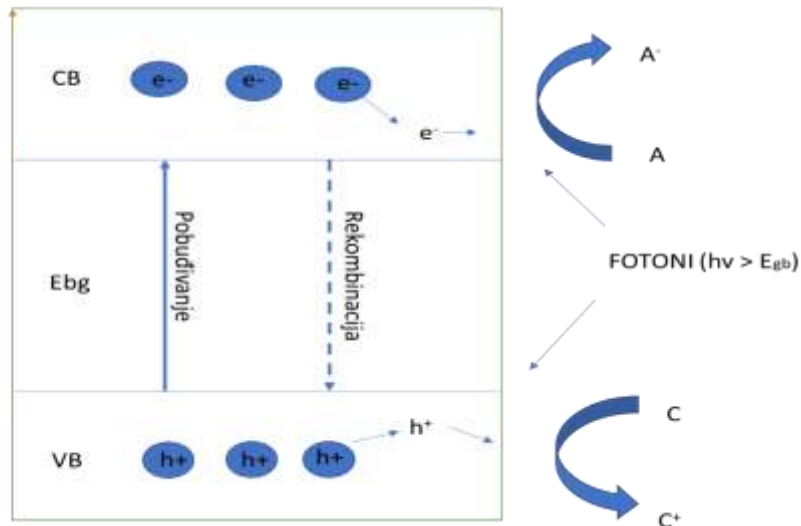
Naime, poluvodički materijali sastoje se od dvije vrpce: valentne vrpce (najviša vrpca zauzeta elektronima, VB) i vodljive vrpce (najniža vrpca sa slobodnim mjestima za elektrone, CB). Između te dvije vrpce nalazi se zabranjena zona. Zabranjena zona je mjesto u kojem nema energetske nivoe. Razlika između energije valentne vrpce i energije vodljive vrpce naziva se energija zabranjene zone (E_{bg}). U prvom stupnju molekule poluvodiča apsorbiraju energiju zračenja te dolazi do prijelaza elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaju parovi elektrona (e^-) i pozitivno nabijenih šupljina (h^+). Valentna vrpca nakon prelaska elektrona u vodljivu vrpcu ostaje kao pozitivno nabijena šupljina, dok se elektroni smještaju u vodljivu vrpcu. Tako nastali elektroni i pozitivno nabijene šupljine mogu u drugom stupnju reagirati s česticama koje su adsorbirane na površini poluvodiča [2]. Zavisno o tome da li je adsorbirana tvar na površini katalizatora elektron donor ili elektron akceptor, u procesu će reagirati elektroni iz vodljive vrpce ili pozitivno nabijene šupljine.. Ako je čestica elektron

donor tada će s njome reagirati pozitivno nabijene šupljine pri čemu nastaje oksidirani produkt (C^+), a ukoliko se radi o čestici koja je elektron akceptor s njom će reagirati elektroni pri čemu nastaje reducirani produkt (A^-).

Istraživanja pokazuju da nabijene čestice na površini poluvodičkog fotokatalizatora mogu izravno reagirati sa onečišćujućim tvarima/modelnim komponentama, a kao primarna reakcija pojavljuje se oksidacija vode uz nastajanje OH^- iona te u konačnici nastaju slobodni $OH\cdot$ radikali. $OH\cdot$ radikali mogu nastati i iz OH skupina koje se nalaze na površini fotokatalizatora. $OH\cdot$ radikali mogu vrlo brzo reagirati s reaktantima na površini poluvodičkog materijala. Druga bitna reakcija koja se događa na površini fotokatalizatora jest redukcija adsorbiranog kisika do kisikovih radikala što sprječava rekombinaciju parova elektron-šupljina. Kisikovi radikali također mogu sudjelovati u procesu razgradnje onečišćujuće komponente. Na slici 2.1. prikazano je stanje valentne i vodljive vrpce prije pobuđivanja elektrona zračenjem (slika 2.1.).



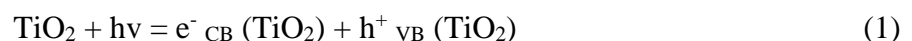
Slika 2.1. Valentna i vodljiva vrpca TiO_2 prije pobuđivanja energijom zračenja [prilagođeno prema referenci [1]]



Slika 2.2. Valentna i vodljiva vrpca TiO₂ nakon pobuđivanja energijom zračenja
[prilagođeno prema referenci [1]]

U sustavima sa prisutnim fotosenzibilnim tvarima može doći do rekombinacije para elektrona i šupljina, pri čemu dolazi do oslobađanja apsorbirane topline bez provođenja same kemijske reakcije. To je najčešće nepovratan proces [2].

TiO₂ je najčešće primjenjivan fotokatalizator. Njegova primjena, osim ekoloških učinaka, pozitivno utječe i na ekonomske zahtjeve procesa, jer smanjuje troškove vezane uz katalitičke procese u industriji i laboratorijima za 50 %. TiO₂ se pojavljuje u industrijskim procesima kao bijela anorganska tvar koja se slabo topi u vodi. Čestice TiO₂ uglavnom se nalaze u rasponu veličina ispod 100 nm. TiO₂ se klasificira kao visoko fotoosjetljiva tvar, koja apsorbira valne duljine svjetlosti koje se nalaze u UV dijelu spektra (240-390 nm). Aktivnost fotokatalizatora potiče se djelovanjem UV zračenja proizašlog iz Sunca kao prirodnog izvora zračenja ili iz odgovarajućeg umjetnog izvora zračenja (komercijalne lampe). Proces koji se pritom provodi istovjetan je ranije opisanom procesu heterogene poluvodičke fotokatalize, a može se opisati izrazom:



Na površini fotokatalizatora provode se dvije vrste fotokemijskih procesa izazvane djelovanjem energije UV zračenja:

a) fotoinducirana redoks reakcija tijekom adsorpcije molekula reaktanta na površinu TiO₂,

b) fotoinducirana hidrofilna konverzija na površini TiO_2 [3].



Pritom o širini zabranjene zone ovisi kolika će energija biti potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu[3].

2.2.2. Kinetika fotokatalize

Kinetički model fotokatalitičke reakcije podrazumijeva odgovarajuće matematičke jednadžbe kojima se izrazi za brzinu reakcije povezuju sa parametrima reakcijskog sustava i određenim veličinama stanja. Kinetički model reakcije obično se predlaže uzimajući u obzir određene pretpostavke, a pri predlaganju ukupnog modela reaktora važnu ulogu imaju fizički procesi prijenosa tvari i energije [4].

Prilikom opisivanja procesa fotokatalitičke razgradnje potrebno je poznavati brzinu adsorpcije tvari/reaktanta na površinu fotokatalizatora, brzinu površinske reakcije između adsorbiranih molekula te brzinu desorpcije produkta s površine fotokatalizatora. Priroda reaktanata i radnog fluida, način prijenosa tvari kroz sloj fotokatalizatora, temperatura, pad tlaka u sustavu, hidrodinamički uvjeti, nastajanje međufaznog ili graničnog sloja – čimbenici su koji utječu na kinetiku reakcije u takvim sustavima [5]. Da bi se mogla odrediti ukupna brzina reakcije i učinkovitost procesa potrebno je definirati i reaktorski model. Kao i kinetički model, reaktorski se model uvodi uz određene pretpostavke o sustavu koji se izučava. Fotoreaktori, za razliku od uobičajenih katalitičkih reaktora, uključuju i dodatne specifičnosti vezane uz uvođenje odgovarajućeg izvora zračenja koji aktivira fotokatalizator.

Langmuir- Hinshelwoodov model je jednostavan model koji se uglavnom koristi za opisivanje reakcija prvog reda. S porastom koncentracije adsorbirane tvari na površini fotokatalizatora raste intenzitet površinske reakcije sve do postizanja zasićenja površine fotokatalizatora i nastajanja monomolekularnog sloja reaktanta na površini fotokatalizatora. Reakcija će biti definirana kao reakcija prvog reda ako ovisi samo o jednoj varijabli odnosno koncentraciji jedne tvari adsorbirane na površini fotokatalizatora [1]. Uz navedene pretpostavke jednadžba modela dana je izrazom (4).

$$r_i = \frac{kK_{ad}c_i}{1+K_{ad}c_i} \quad (4)$$

Uz pretpostavkom da adsorpcija reaktanta ne utječe značajno na ukupnu brzinu reakcije moguće je uvesti tzv. prividnu konstantu reakcije, k_{app} koja zamjenjuje konstantu brzine reakcije, k i ravnotežnu konstantu adsorpcije, K_{ad} u izazu (4):

$$K_{ad}c_i \ll 1 \quad (5)$$

$$R_i = k_{app}c_i \quad (6)$$

2.2.3. Heterogeni (foto)katalizatori

Svaki (foto)katalitički proces podrazumijeva određene zahtjeve vezane uz samu izvedbu i sastav katalizatora. Kod optimiranja aktivnosti (foto)katalizatora namijenjenog za određeni industrijski ili istraživački proces, potrebno je poznavati i osnovne značajke vezane uz procese prijenosa tvari i energije.

Heterogeni katalizatori koji se koriste u industriji različitog su oblika i poroznosti te njihova zrna mogu biti različitih dimenzija. Jedan od glavnih zahtjeva odnosi se na osiguravanje dovoljno velike specifične površine da bi se osigurao dobar kontakt između reaktanata i katalizatora te da bi procesi prijenosa tvari i energije u sustavu bili u skladu sa zahtjevima procesa u cjelini. Katalizator djeluje na reakciju tako da usmjeravanjem reakcije na određeni alternativni put omogućava smanjenje energetske barijere. Kod optimiranja (foto)katalitičkog procesa često se provode izmjene fizičko-kemijskih, mehaničkih, toplinskih i ostalih značajki o kojima zavisi njihova primjena u realnim sustavima.

Različitim modifikacijama katalizatora utječemo na njegovu:

1. aktivnost i selektivnost,
2. otpornost na trovanje i prljanje,
3. mogućnost reaktivacije i regeneracije,
4. zahtjeve vezane uz odlaganje nakon primjene,
5. toplinsku stabilnost,
6. mehaničku stabilnost,
7. stabilnost strukture,

8. ekonomsku prihvatljivost,
9. ekološku prihvatljivost [1].

Idealan fotokatalizator treba posjedovati sljedeće značajke: visoku fotoaktivnost, biološku i kemijsku inertnost, otpornost na koroziju, treba biti pogodan za aktiviranje pomoću energije vidljivog svjetla ili UV zračenja, treba imati nisku cijenu koštanja, mora biti netoksičan, mehanički i toplinski stabilan i prihvatljiv za okoliš. Prema tome, izborom optimalne izvedbe (foto)reaktora i (foto)katalizatora, dopiranjem fotokatalizatora, optimiranjem fizičkih i kemijskih značajki katalizatora, optimiranjem radnih uvjeta te pažljivim vođenjem procesa postiže se maksimalno iskorištenje i očekivani rezultati [5].

Od „dobrog“ fotokatalizatora očekuje se uspješna fotoaktivacija primjenom vidljivog ili UV dijela spektra. Da bi taj uvjet mogao biti zadovoljen fotokatalizator mora posjedovati određene energetske značajke. Razlika između energije valentne vrpce i vodljive vrpce poluvodičkog materijala/fotokatalizatora mora biti veća ili jednaka energiji fotona kojima je izložen fotokatalizator. TiO_2 zadovoljava neke od navedenih energetske uvjeta. Općenito, TiO_2 pojavljuje se u tri alotropske modifikacije koje se razlikuju po vrijednostima energije zabranjene zone (Tablica 2.1.).

Tablica 2.1. Alotropske modifikacije TiO_2 i njihova primjena

Rutil	Oblik koji se koristi kao pigment; vrijednost energije zabranjene zone iznosi $E_{bg}=3,02$ eV ($\lambda=400$ nm).
Anataz	Oblik koji se koristi u fotokatalitičkim procesima; mali i transparentni kristali; vrijednost energije zabranjene zone iznosi $E_{bg}=3,23$ eV ($\lambda=380$ nm); fotokatalitički je najaktivniji.
Brukrit	Ne pokazuje fotokatalitičku aktivnost; kristalizira u romboedarskoj strukturi.

Termodinamički najstabilnija faza, rutil, pri temperaturi od 700-1000 °C prelazi u katalitički najaktivniju anataznu fazu. Prema vrijednosti energije zabranjene zone zračenje koje adsorbira nalazi se u UV dijelu spektra. Komercijalni P-25 TiO_2 (*Degusa*, oznaka proizvoda: P-25) najčešće se koristi pri istraživanjima. Sastoji se od približno 25% rutilne i 75% anatazne faze. Zbog stabilnosti, dostupnosti i velike aktivnosti koristi se u brojnim oksidacijskim

procesima. Elektroni i pozitivno nabijene šupljine TiO_2 fotokatalizatora mogu izravno reagirati s molekulama adsorbiranim na površini fotokatalizatora ili s vodom te tako nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali.

Poznato je da su metalni oksidi manje aktivni katalizatori u usporedbi sa plemenitim metalima, ali njihova češća uporaba polazi od činjenice da su plemeniti metali skloni trovanju i deaktivaciji. Kombinacijom više metalnih oksida moguće je povećati i unaprijediti aktivnost takvih katalizatora. Osim TiO_2 , koji se najčešće koristi u industrijskim i laboratorijskim procesima, često se primjenjuju i WO_3 , CdS , PbS i ZnO . CdS i PbS , sulfidni poluvodički oksidi, dokazano nisu dovoljno stabilni za određene procese te su toksični. ZnO je također vrlo nestabilan u vodenim otopinama, dok WO_3 u usporedbi sa TiO_2 ima mnogo manju aktivnost. Danas se u fotokatalitičkim sustavima sve više primjenjuju složeni metalni oksidi. Brojna istraživanja usmjerena su na usporedbu učinkovitosti TiO_2 i ZnO zbog njihovih sličnih energetske značajki. Problem vezan uz primjenu ZnO nalazi se u njegovoj sklonosti koroziji u vodenim otopinama [6].

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), vrlo jeftin katalizator sa uskom zabranjenom zonom, često se izvrgava procesima dopiranja u cilju poboljšanja njegove aktivnosti. Naime, kod hematita često dolazi do brze rekombinacije parova elektrona i šupljina. Zbog toga se hematit često dopira metalnim kationima (Cr , Mo), jer se na taj način utječe na prijenos naboja. S druge strane, dopiranjem hematita silicijem (Si) dolazi do smanjenja puta difuzije naboja [7].

Osnovna izvedba fotokatalizatora uključuje: a) suspendirani oblik ili b) imobilizirani oblik na prikladnom nosaču. Kod AOP-a se najčešće primjenjuje u obliku suspenzije, jer se tako postiže veća slobodna površina na kojoj se mogu provoditi reakcije oksidacije i redukcije. Problem ovakve izvedbe katalizatora vezan je uz dugotrajnu i skupu regeneraciju. Kod izvedbe katalizatora u obliku imobiliziranog sloja, slojevi se nanose na odgovarajuće nosače koji mogu biti izrađeni iz različitih materijala. Prema kemijskom sastavu dijele se na organske i anorganske nosače. Općenito, nosači osiguravaju veću aktivnu površinu fotokatalizatora te bolju toplinsku i kemijsku stabilnost. Primjeri često korištenih materijala od kojih su načinjeni nosači su: staklo, aktivni ugljen, SiO_2 te različita vlakna. Kod uporabe stakla najveća prednost je u njegovoj transparentnosti, što podrazumijeva da propušta valne duljine UV zračenja neophodne za fotoaktivaciju. Odabir nosača ovisi i o vrsti veze koju stvara sa pripremljenim fotokatalizatorom/fotokatalitičkim slojem. Veza između nosača i katalizatora mora biti što čvršća da bi se takav imobilizirani sustav mogao učestalo koristiti pri uvjetima koji vladaju u realnim sustavima.

2.3. Utjecaj procesnih varijabli na aktivnost heterogenih fotokatalizatora

Promjenom procesnih varijabli u fotokatalitičkom sustavu moguće je utjecati na brzinu provođenja reakcija odnosno na brzinu prijenosa tvari i energije. Kao što je ranije istaknuto, izuzetno važan utjecaj na učinkovitost fotokatalitičkog procesa ima odabir poluvodičkog materijala odnosno prikladnog fotokatalizatora. Međutim, na daljnje poboljšanje njegove aktivnosti može se utjecati promjenom načina izvedbe fotokatalizatora, izborom radne temperature, promjenom fizičko-kemijskih značajki reaktanata i izborom početne koncentracije reaktanta/reaktanata, izborom odgovarajuće izvedbe fotoreaktora te izborom optimalnih vanjskih uvjeta i koncentracije oksidansa/ kisika [7].

2.3.1. Izvedba fotokatalizatora

Osnovno pravilo kod aktiviranja poluvodičkih fotokatalizatora glasi: što je veća osvijetljena površina to je veća aktivnost fotokatalizatora [8]. Najčešće izvedbe fotokatalizatora, kao što je već spomenuto, odnose se na suspendirani oblik i imobilizirani sloj na nosaču. U sustavima sa imobiliziranim slojem potrebno je osigurati određenu, optimalnu debljinu sloja nanesenog na nosač katalizatora. Metodom impregnacije na nosač katalizatora nanosi se sloj po sloj katalizatora u tekućoj fazi. Debljina sloja katalizatora mora biti dovoljno mala da bi svjetlost mogla doprijeti i osvijetliti ukupnu površinu fotokatalizatora, ali i dovoljno velika da omogući uspješnu oksidaciju. Debljina sloja katalizatora na nosaču ovisi i o broju slojeva koji se nanose. Primjerice, može se nanesti jedan ili više slojeva na površinu odgovarajućeg nosača. Nadalje, u fotoreaktoru je potrebno osigurati mjesto i odgovarajući način uvođenja fotokatalizatora u sam fotoreaktor. Pozitivna strana ovakve vrste fotoreaktora jeste u tome što se nakon primjene fotokatalizator vrlo lako može odvojiti od reakcijske smjese i ukloniti iz fotoreaktora, čime se izravno utječe na smanjenje gubitaka u sustavu i, samim time, proces se može smatrati ekonomski prihvatljivijim. Negativna strana takve izvedbe nalazi se u nedovoljnoj stabilnosti fotokatalitičkog sloja u sustavu zbog strujanja reakcijske smjese. U sustavima u kojima aktivnost katalizatora vrlo brzo opada izbjegava se primjena imobiliziranog sloja katalizatora, zbog potrebe za regeneracijom ili zamjenom postojećeg fotokatalizatora. TiO_2 najčešće se priprema i nanosi na nosače u obliku filma uporabom sol-gel metode i naknadnom toplinskom obradom tako pripremljenog sloja.

U reaktorima sa suspendiranim slojem čestice katalizatora raspršene su unutar otopine/suspenzije i neprestano se kreću. Pozitivne strane takvog načina izvedbe fotokatalizatora odnose se na mogućnost kontinuiranog dodavanja i miješanja katalizatora i reaktanata. Za razliku od sustava sa imobiliziranim slojem, postiže se veća dodirna površina između čestica fotokatalizatora i reaktanata. Također je moguće bolje miješanje, čime se postiže homogenost smjese odnosno postizanje prosječne koncentracije reaktanata i fotokatalizatora. Karakterizira ih i velika brzina prijenosa topline te manji otpor unutarfaznom prijenosu tvari zbog manje veličine čestica fotokatalizatora. Glavni nedostatak u odnosu na imobiliziranim sloj fotokatalizatora predstavlja otežano uklanjanje fotokatalizatora iz sustava i separacija od reaktanata/produkata reakcije. To može izazvati veće gubitke fotokatalizatora i povećati ukupne troškove procesa.

2.3.2. Intenzitet i vrsta zračenja

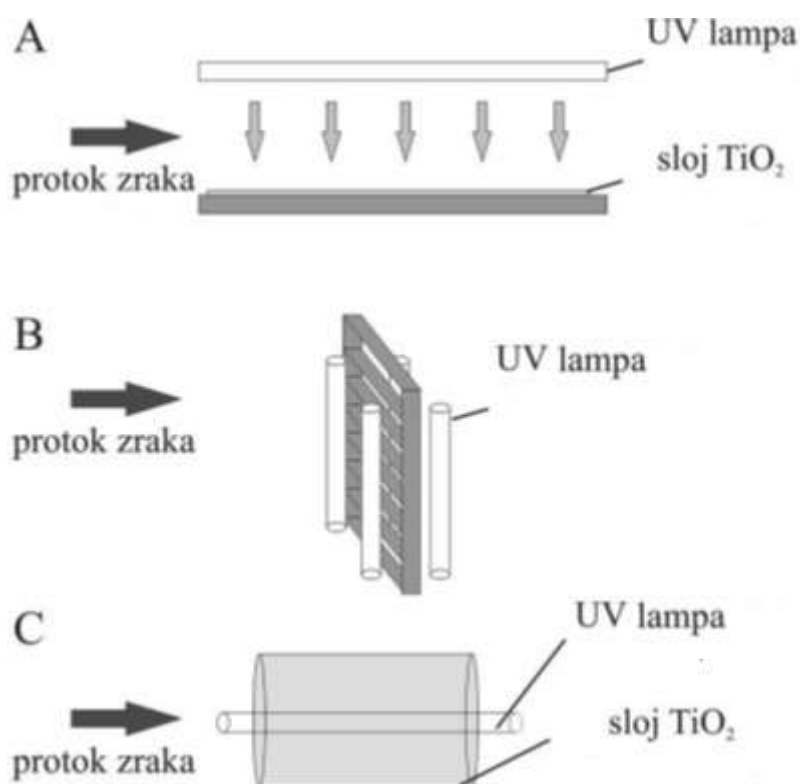
S obzirom na energiju potrebnu da se elektroni pobude iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu definira se optimalna energija zračenja potrebna za učinkovitu pobudu fotokatalizatora. TiO_2 fotokatalizator posjeduje energiju zabranjene zone koja odgovara energiji UV zračenja. S porastom intenziteta zračenja raste i broj fotona koji nastoje pobuditi elektrone te tako raste i brzina razgradnje. Sunce kao prirodan izvor UV zračenja sadrži mali udio energije koji može pobuditi elektrone u TiO_2 fotokatalizatoru, stoga se češće koriste umjetni izvori zračenja, kao što su komercijalne lampe.

Gruba podjela UV zračenja uključuje: UV-A, UV-B i UV-C zračenje (Tablica 2.2.). Najveću energiju po fotonu svjetlosti pokazuje UV-C dio UV zračenja, a najmanju UV-A. Prema tome, UV-C zračenje će izazvati i najbržu fotoindukciju [1].

Način uvođenja umjetnog izvora zračenja odnosno smještaj lampe u okviru fotokatalitičkog sustava također utječe na učinkovitost procesa. Ovisno o smještaju fotokatalizatora u reaktoru postoji i nekoliko različitih smještaja lampe. Na slici 4 prikazani su fotoreaktor s ravnom pločom (A), monolitni tip fotoreaktora (B) i cijevni ili anularni tip fotoreaktora (C) s pripadajućim smještajem lampi.

Tablica 2.2. Podjela UV zračenja prema valnim duljinama i energiji fotona

	Valna duljina/ nm	Energija po fotonu/ eV
Dugovalno područje (UV-A)	400 nm–315 nm	3,10–3,94
Srednjevalno područje (UV-B)	315 nm–280 nm	3,94–4,43
Kratkovalno područje (UV-C)	280 nm–100 nm	4,43–12,4



Slika 2.3. Shematski prikaz načina izvedbe fotoreaktora s obzirom na smještaj izvora zračenja, smještaj katalizatora, protok zraka i reakcijske smjese [prilagođeno prema referenci [1].

2.3.3. Utjecaj temperature

Kod reakcija s velikom energijom aktivacije promjena temperature ubrzava kemijsku reakciju, dok je kod sustava s malom energijom aktivacije utjecaj promjene temperature zanemariv. Fotokatalitički procesi imaju malu energiju aktivacije, stoga je utjecaj temperature

zanemariv. Postoje iznimke u nekim fotokatalitičkim procesima koje se najčešće objašnjavaju nastajanjem produkata na koje promjena temperature pokazuje znatan utjecaj. Tako je pronađeno da se s povećanjem temperature povećava brzina fotokatalitičke oksidacije terbutilazina, tj. raste koncentracija cijanurne kiseline, kao produkta reakcije.

2.3.4. Utjecaj koncentracije kisika

Kisik prisutan u reakcijskoj smjesi tijekom fotokatalitičke razgradnje reagira na površini fotokatalizatora oduzimajući elektrone generirane djelovanjem UV zračenja u fotokatalizatoru. Pritom dolazi do redukcije kisika. Kisik prisutan u reakcijskoj smjesi/otopini omogućuje odgodu rekombinacije elektrona i pozitivno nabijenih šupljina. Kako je proces rekombinacije nepovoljan za fotokatalitičku razgradnju, prisustvo kisika je poželjno. Kisik je često slabo topljiv u vodi u uvjetima provođenja fotokatalitičkih procesa te je proces redukcije vrlo spor i stoga je njegov utjecaj ponekad neznatan. Pri vrlo visokim koncentracijama kisika može doći do smanjenja brzine fotoreakcije, jer dolazi do inhibiranja aktivnih centara za adsorpciju reaktanata [9].

2.3.5. Značajke reaktanata

Većina organskih spojeva u okolišu ima sposobnost adsorbiranja na površinu katalizatora. Postoje različiti načini prijanjanja/adhezije organskih molekula na površinu katalizatora. To ovisi o supstitucijskoj skupini koja se nalazi na jednom od ugljikovih atoma organskog spoja[6]. Ako se spoj sastoji od aromatskog prstena, supstituent koji stupa u reakciju sa katalizatorom mora se nalaziti na jednom od ugljikovih atoma aromatskog prstena. Skupine koje bolje adsorbiraju na površinu katalizatora brže će se i razgraditi. U pravilu skupine koje bolje adsorbiraju na površinu katalizatora su elektron odvlačeće skupine. Acetamidrid sadrži klor kao dobru odlazeću skupinu. Monoklorirani spojevi će se u pravilu razgraditi brže nego poliklorirani spojevi [10]. Postoji i mehanizam umetanja molekula na aktivna mjesta TiO_2 fotokatalizatora gdje su bila dva atoma kisika u obliku polariziranih kovalentnih veza. To se najčešće odnosi na male molekule, kao što su acetilen i etilen [10].

Ukoliko se u sustav uvodi prevelika početna koncentracija reaktanata to može dovesti do usporavanja reakcije. Naime, fotokatalitičkom reakcijom nastaju međuproducti koji se, u uvjetima prevelike koncentracije mogu adsorbirati na površinu fotokatalizatora te tako zauzeti

aktivna mjesta neophodna za adsorpciju reaktanata. Prevelika početna koncentracija reaktanata može izazvati njihovu prebrzu adsorpciju na površinu katalizatora, pri čemu zauzimaju sva aktivna mjesta i time smanjuju mogućnost daljnje adsorpcije reaktanata [11]. U sustavu također treba biti zadovoljena dinamička ravnoteža između nastajanja parova elektron-šupljina i kemijske reakcije sa organskim reaktantom. Najsporiji proces određuje ukupnu brzinu reakcije. Ako je početna koncentracija reaktanta mala, kemijska reakcija sa organskim reaktantom određuje ukupnu brzinu reakcije [12]. Ukoliko je početna koncentracija velika, procesi migracije elektrona i šupljina postaju limitirajući u sustavu te određuju ukupnu brzinu reakcije. Općenito, konverzija je veća kod manjih ulaznih koncentracija.

2.3.6. Dopiranje fotokatalizatora

U svrhu poboljšanja aktivnosti heterogenih fotokatalizatora primjenjuje se dopiranje metalima i nemetalima. Pritom dolazi do dodatnog smanjenja energije aktivacije, povećanja odvajanja fotogeneriranih naboja te pomicanja i time povećanja učinkovitosti međudjelovanja valnih duljina vidljive svjetlosti i poluvodičkog fotokatalizatora.

Modificiranje čistih fotokatalizatora sa metalnim ionima, posebice onima iz d vrpce (Fe^{3+} , Cr^{3+}) rezultira promjenama u sustavu između vodljive i valentne vrpce [13]. Tako nastaju dodatni energetske nivoi (dodatne vrpce) iz kojih elektroni mogu biti pobuđeni do vodljive vrpce. Pobuđivanje elektrona također je moguće iz valentne vrpce do uvedene vrpce. Da bi se dogodili takvi prijelazi elektrona, oni sada mogu biti pobuđeni fotonima manje energije odnosno vidljivom svjetlošću. Problem kod ove metode javlja se zbog brze rekombinacije koja se može javiti kada ioni metala mijenjaju svoja redoks stanja (npr. Fe^{3+} ; Fe^{2+}) smanjujući difuziju elektrona i vrijeme njihova života. Modifikacije također uzrokuju strukturne promjene koje mogu biti uzrok rekombinaciji naboja [13].

Osim dopiranja metalima istraživano je i dopiranje poluvodičkih materijala nemetalima. To se najčešće odnosi na: dušik (N), ugljik (C), sumpor (S) i fluor (F). Bolja strana ovog načina modifikacije u odnosu na dopiranje metalima nalazi se u većoj katalitičkoj aktivnosti, stabilnosti i netoksičnosti nemetalnih iona. Proučavajući dušikom dopirani TiO_2 pronađeno je da ne dolazi do nastajanja $\text{OH}\cdot$ radikala u novonastaloj vrpci, već kao dominantan radikal nastaje samo $\text{O}^{2\cdot-}$.

Rezultati brojnih istraživanja pokazali su da dopiranje fotokatalizatora pokazuje brojne pozitivne učinke, stoga se nastavljaju istraživanja koja uključuju dopiranje novih poluvodičkih materijala. Danas se takva tehnologija najčešće primjenjuje u dijelu istraživanja koja se odnose na fotokatalitičko razdvajanje molekula vode na sastavne elemente, iako se istražuju i druge mogućnosti primjene spomenutih procesa dopiranja [14].

2.4. Izvedbe fotokatalitičkih reaktora

2.4.1. Osnovne izvedbe kemijskih reaktora

Kemijski reaktori definiraju se kao procesni uređaji u kojima se svrhovito odvija kemijska reakcija s ciljem dobivanja određenog produkta. Kemijske reaktore možemo podijeliti na nekoliko načina.

- Prva podjela odnosi se na značajke sustava uzimajući u obzir izmjenu tvari i energije s okolinom. Tako postoje reaktori koji su zatvoreni sustavi i reaktori koji su otvoreni sustavi. U reaktorima koji su zatvoreni sustavi ne dolazi do izmjene tvari s okolinom ni u jednoj točki sustava, ali dolazi do izmjene topline s okolinom (npr. kotlasti reaktor). U reaktorima koji su otvoreni sustavi dolazi do izmjene tvari i energije s okolinom (npr. PKR i cijevni reaktor).
- Druga podjela odnosi se na promjenu određene veličine stanja (uglavnom koncentracije) s vremenom. Prema toj podjeli postoje reaktori koji rade u stacionarnom stanju i reaktori koji rade u nestacionarnom stanju. U stacionarnim uvjetima rada promjena koncentracije s vremenom jednaka je nuli.
- Treća podjela reaktora odnosi se na reaktore s idealnim strujanjem i reaktore s idealnim miješanjem. Reaktori s idealnim miješanjem vezani su uz procese sa usredotočenim parametrima. To podrazumijeva da je u svakoj točki unutar reakcijske smjese (odnosno reaktora) koncentracija određene tvari jednaka. Kod reaktora s idealnim strujanjem koncentracija određene tvari mijenja se s položajem unutar reaktora, a takvi procesi poznati su kao procesi s raspodijeljenim parametrima.

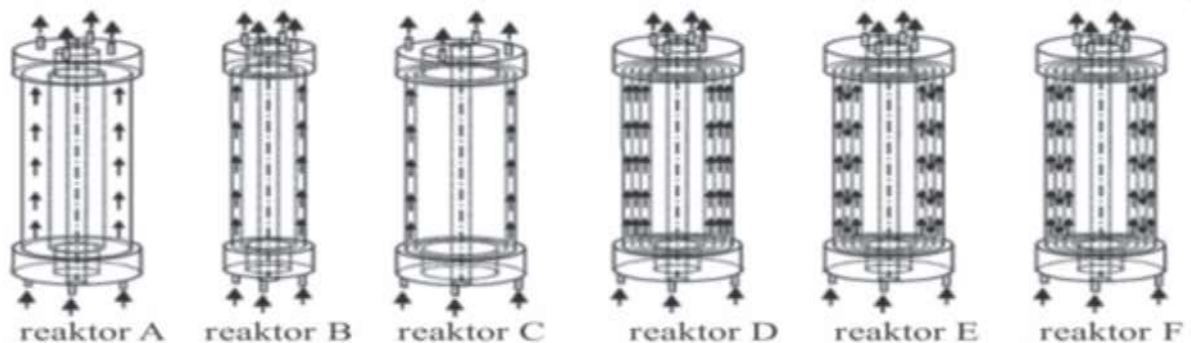
Općenito govoreći, osnovne izvedbe reaktora koji se detaljno izučavaju u kemijskom reakcijskom inženjerstvu su: kotlasti reaktor, protočno kotlasti reaktor (PKR) i cijevni reaktor (CR) te posebne izvedbe koje najčešće uključuju modifikaciju osnovnih izvedbi kemijskih

reaktora i na koje se može primijeniti temeljna metodologija rada koja se odnosi na osnovne izvedbe kemijskih reaktora, uz uvažavanje odgovarajućih specifičnosti [15].

2.4.2. Posebne izvedbe fotoreaktora

2.4.2.1. Anularni cijevni fotoreaktor

Anularni reaktor se sastoji od cilindra sa dvostrukom stijenkom odnosno dva koncentrična cilindra. Prolaz reakcijske smjese provodi se između ta dva cilindra. UV lampa se u takav sustav postavlja centralno i okomito unutar unutarnjeg cilindra, čime se postiže jednolikost ozračivanja reakcijske smjese i fotokatalizatora [16]. Medij za održavanje temperature u sustavu struji kroz plašt. Cilindri su građeni od stakla propusnog na UV zračenje. Anularni fotoreaktori mogu raditi kao cijevni ili kao kotlasti. Postoji nekoliko izvedbi anularnih fotoreaktora. Na slici 2.4. prikazane su neke izvedbe anularnih fotoreaktora ovisno o parametrima procesa. Reaktor A predstavlja anularni fotoreaktor s velikim vremenom zadržavanja, dok B i C predstavljaju fotoreaktore sa malim vremenom zadržavanja. Anularni fotoreaktori razlikuju se i prema načinu toka ulazne reakcijske smjese [17]. Anularni fotoreaktor sa paralelnim tokom je reaktor D, a fotoreaktor E predstavlja serijski tok između nekoliko koncentričnih cilindara koji predstavljaju višecijevni anularni fotoreaktor.



Slika 2.4. Različite izvedbe anularnih fotoreaktora[1]

2.4.2.2. Monolitni reaktori

U odnosu na osnovne izvedbe reaktora monolitni reaktori imaju svoje prednosti i nedostatke. Prednosti monolitnih reaktora su: velika specifična površina katalizatora, jednostavnost prenošenja na veće mjerilo, dobra toplinska i mehanička vodljivost, mali otpor prijenosu tvari

kroz katalitički sloj, malen otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom, malen pad tlaka [18]. Primjena monolitnih reaktora nije toliko raširena, jer je potrebno dodatno iskustvo i edukacija pri radu sa takvom vrstom reaktora. Problemi kod takve vrste reaktora vezani su uz održavanje temperature katalitičkog sloja zbog male brzine radijalnog prijenosa topline. Priprema monolitnih reaktora uključuje ekstruziju i naknadno nanošenje aktivne komponente (npr. impregnacijom ili metodom uranjanja) što dovodi do velikih troškova proizvodnje. Najčešće se primjenjuju kod pročišćavanja ispušnih plinova iz automobilskih motora, ali sve češće se izučavaju s obzirom na potencijalnu primjenu u zaštiti okoliša, u biokemijskim procesima te kao potencijalna zamjena za različite višefazne reaktore u složenim reakcijskim sustavima [19].

2.5. Pesticidi

Kao što je navedeno u uvodnom dijelu, cilj ovog rada je fotokatalitička razgradnja neonikotinooidnih inestkicida koji se ubrajaju u širu skupinu spojeva, tj. u pesticide. Pesticidom se smatra kemijska tvar koja služi za ubijanje, suzbijanje ili bilo kakvu vrstu kontrole nad štetočinama koje napadaju biljke. Štetočinama se smatraju glodavci, kukci, gljivice, korov i drugi. Uglavnom mirisom pesticidi privlače ili odbijaju štetočine i djeluju na smanjenje njihova djelovanja.

Uporaba prirodnih pesticida bila je zastupljena još u doba starih Rimljana, dok se danas primjenjuju uglavnom sintetski pesticidi. Sintetski pesticidi dijele se na organske i anorganske. Anorganski pesticidi svoju najveću uporabu doživljavaju u 19. stoljeću, dok se danas uglavnom koriste organski sintetski pesticidi. Provedbom većeg broja istraživanja pronađene su komponente pesticida koje nepovoljno djeluju na ljudsko zdravlje i okoliš. Povećana svijest ljudi o problemima onečišćenja okoliša i primjena zakonskih propisa rezultira i donošenjem liste toksičnih komponenata prisutnih u postojećim pesticidima koji se u novije vrijeme pojavljuju u okolišu u sve većim koncentracijama. Postoji i tzv. „*watch*“ lista potencijalnih toksičnih komponenata na kojoj se nalaze spojevi čija toksičnost se još uvijek intenzivno istražuje. Uporaba pesticida postala je svakodnevna praksa, kako u agronomiji tako i u kućanstvima i industriji. Pronalazimo ih u obliku prašaka, sprejeva, tekućina i drugih suvremenih oblika (spirale, štapići, punjenja...) [20].

Osim što izazivaju neželjeni učinak na okoliš, nepovoljan utjecaj imaju i na zdravlje ljudi kao i na društveno-ekonomske aspekte. Poznato je da se danas troši jako puno financijskih

sredstava, kako za nabavu novih pesticida, tako i za sanaciju posljedica izazvanih učestalom upotrebom pesticida [21].

2.6.1. Podjela pesticida

Prema namjeni pesticidi se mogu podijeliti na akaricide, algicide, avicide, baktericide, fungicide, herbicide, insekticide, limacide, nematocide, okvašivače, rodenticide, repelente, regulatore rasta (Tablica 2.3.).

Tablica 2.3. Podjela pesticida prema namjeni

PESTICID	NAMJENA PESTICIDA
Akaricid	Sredstva za suzbijanje grinja
Algicid	Sredstva za suzbijanje algi
Baktericid	Sredstva za suzbijanje bakterija
Fungicid	Sredstva za suzbijanje gljiva
Herbicid	Sredstva za suzbijanje korova
Insekticid	Sredstva za suzbijanje insekata
Limacid	Sredstva za suzbijanje puževa
Nematocid	Sredstva za suzbijanje nematoda
Okvašivači	Sredstva za poboljšanje kvašljivosti i ljepljivosti
Rodenticidi	Sredstva za suzbijanje glodara
Repelenti	Sredstva za odbijanje divljači
Regulatori rasta	Sredstva za regulaciju rasta bilja

Organo-sintetski pesticidi dijele se prema kemijskom sastavu na: organofosfate, karbamate, klorirane ugljikovodike, klorofenoksi kiseline, sintetske piretroide (Tablica 4.) [20].

Tablica 2.4. Podjela pesticida prema kemijskom sastavu

PESTICID	DJELOVANJE
Organofosfati	koriste se kao insekticidi i akaricidi; esteri fosforne kiseline; toksični
Karbamati	koriste se kao insekticidi, fungicidi, herbicidi i nematocidi; esteri karbaminske kiseline; slabo postojani
Klorirani ugljikovodici	koriste se uglavnom kao insekticidi; vrlo postojani
Klorofenoksi kiseline	koriste se kao herbicidi; toksični samo za biljke
Sintetski piretroidi	koriste se kao insekticidi; umjereno postojani
Dietiltoluamidi	koriste se kao repelenti; umjereno postojani

Prema mehanizmu djelovanja dijele se na: feromone, atraktante, sterilante, sinergiste, repelente, desikante, inhibitore, retardante (tablica 2.5.).

Tablica 2.5. Podjela pesticida prema mehanizmu djelovanja

PESTICIDI	MEHANIZAM DJELOVANJA
fermoni	kemijske supstance za komunikaciju istih vrsta
atraktanti	privlačenje štetnika mirisom
sterilanti	uzrokuju sterilnost organizma
sinergisti	pojačavanje djelovanja ostalih pesticida
repelenti	obijanje štetnika mirisom
desikanti	ubrzavanje sušenja biljaka
inhibitori	usporavanje rasta
retardanti	regulacija rasta

2.6.2. Neonikotinoidni pesticidi

Razvoj neonikotinoidnih insekticida polazi od istraživanja prirodnog spoja nikotina. Prvi otkriveni neonikotinoid bio je imidakloprid. Spojevi iz ove skupine sadrže nitroiminsku, nitrometilnu ili cijanoiminsku skupinu. Slika 2.5. prikazuje podjelu neonikotinoidnih spojeva.

Klotianidin

Imidakloprid

Tiakloprid

Neonikotinoidni spojevi

Acetamiprid

Tiametoksam

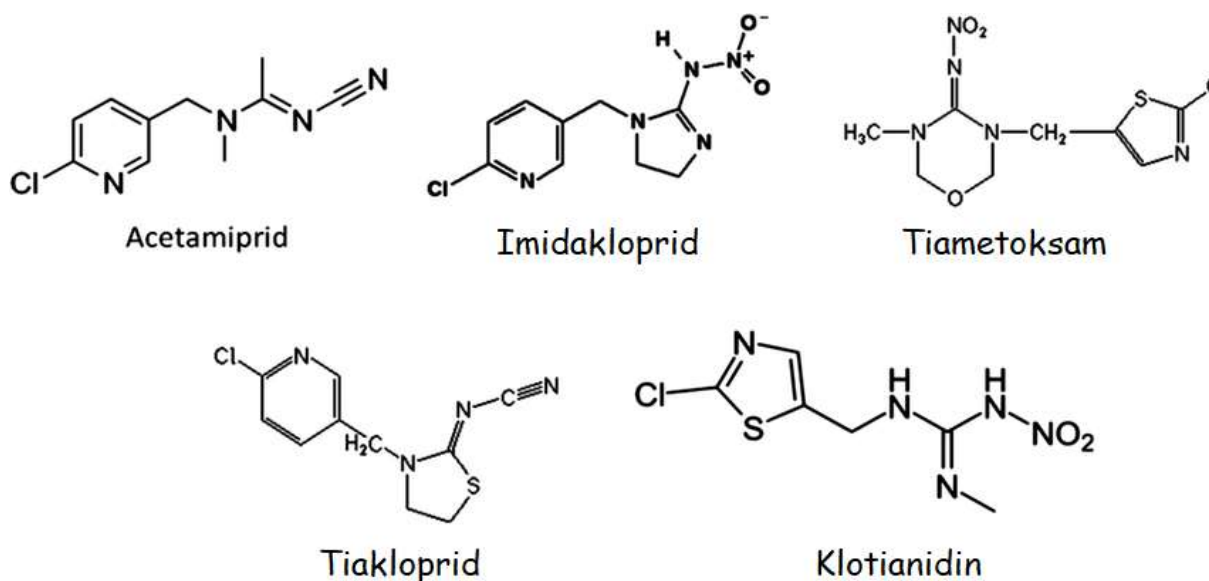
Dinotefuran

Slika 2.5. Podjela neonikotinoidnih spojeva

Neonikotinoidni spojevi prema kemijskom sastavu slični su nikotinu. Spadaju u vrstu sistemskih pesticida koji dopiru u unutrašnjost biljke. Toksični su za insekte, dok na ptice i sisavce imaju slabije djelovanje.

Acetamiprid jedan je od važnih aktivnih sastojaka pesticida koji se koristi u agrokulturi pri rastu bilja. Ubraja se u neonikotinoide koji sadrže nikotinoidne receptore. Nikotinoidni receptori ukoliko se aktiviraju postaju štetni te tako izazivaju negativne reakcije na žive organizme. Acetamiprid prema toksočnosti još nije svrstan u izrazito toksične tvari, ali se nalazi na listi čekanja. Istražuje se djelovanje te se pronalaze nove metode razgradnje i uklanjanja acetamiprida iz vodenih medija. Ranija istraživanja uključivala su dodavanje odgovarajućih spojeva u promatrani medij koje mogu potencijalno ubrzati razgradnju acetamiprida. Međutim, kako svaka nova supstanca uzrokuje i neželjene sporedne pojave, poželjan je pronalazak odgovarajuće metode razgradnje koja se zasniva na što manjem dodavanju stranih supstanci koje mogu reagirati u sustavu. Fotokatalitička metoda uz TiO_2 kao fotokatalizator jedna je od takvih metoda.

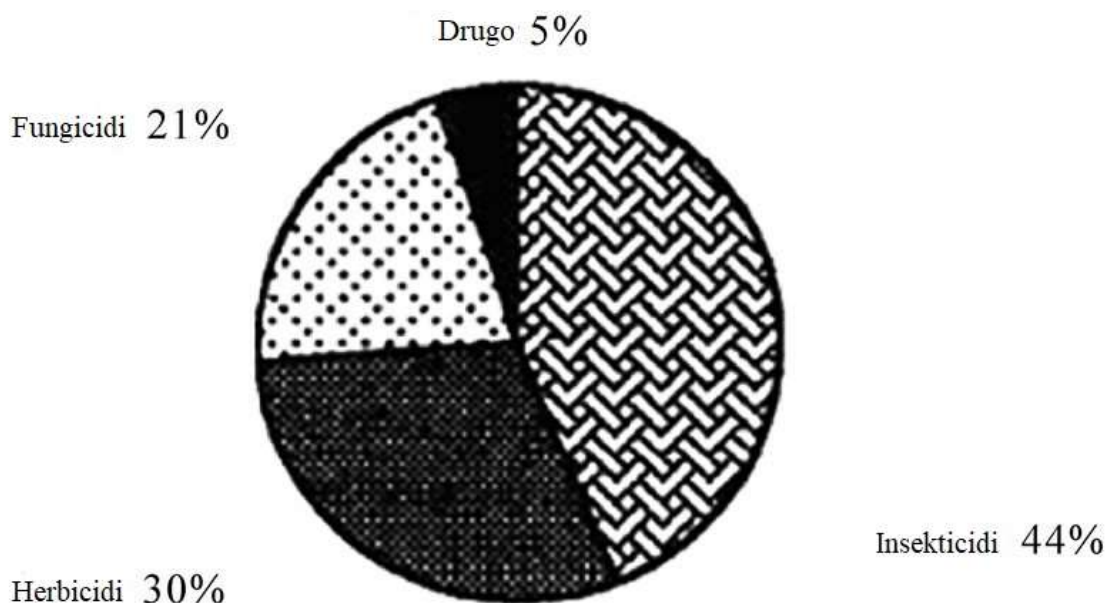
Imidakloprid je sistemski insekticid koji se također ubraja u neonikotinoidne spojeve. Djeluje kao neurotoksin na insekte odnosno na njihov živčani sustav. Imidakloprid se intenzivnije veže za neuroreceptore insekata nego sisavaca, stoga je za sisavce mnogo manje toksičan. Danas pronalazi široku i čestu primjenu u svijetu. Slika 2.6. prikazuje razlike u strukturi pojedinih neonikotinoidnih spojeva [20].



Slika 2.6. Strukturne formule nekih neonikotinoidnih spojeva [18]

2.6.3. Utjecaj pesticida na čovjeka i okoliš

Sve je već primjena sintetskih pesticida kako u okolišu tako i u industriji i kućanstvu (Slika 9.). Pesticidi kao skupina kemikalija primjenjuju se u okolišu na način da utječu na ciljane vrste štetočina u okolišu. Međutim, često osim ciljane vrste pod utjecajem pesticida stradaju i druge vrste kao neželjena posljedica. Takve neželjene posljedice dovode do utjecaja pesticida na biološku raznolikost. Pesticidi uzrokuju onečišćenje okoliša, a njihova spora razgradnja dovodi do njihove bioakumulacije. Insekticidi se zajedno sa herbicidima smatraju najtoksičnijim pesticidima. Pesticidi utječu na okoliš preko tla, vode i zraka kao medija. Kada je tlo kontaminirano pesticidima dolazi do odumiranja nekih vrsta mikroorganizama koji su potrebni za održavanje plodnosti tla. Također može doći do razgradnje organske tvari prisutne u tlu koja je potrebna za održavanje vlage u zemlji u sušnim razdobljima, što negativno utječe na poljoprivredu. Preko tla kontaminiranog pesticidima, pesticidi dospjevaju i u podzemne vode. Istraživanja pokazuju da 90% vode u Sjedinjenim Američkim Državama sadrži određenu količinu pesticida. U vodu pesticidi mogu dospjeti i ispiranjem kontaminiranog tla u obližnje rijeke, vodotoke i kanalizacijske sustave. Što je veća topljivost pesticida u vodi to će njihov transport biti brži, a kontaminacija vode veća.



Slika 2.7. Statistika uporabe pojedini vrsta pesticida u svijetu [prilagođeno prema referenci [22]]

Osim u tlo i vodu pesticidi zbog svoje hlapljivosti mogu dospjeti i u zrak. Što je veća hlapljivost pesticida to će biti veća njegova koncentracija u zraku. Mogu se prenositi vjetrom na velike udaljenosti te tako nanositi štetu brojnim biljkama i životinjama.

Putem vode, tla, zraka, hrane i sl. pesticidi dopijevaju i u organizam čovjeka. Već male koncentracije dospjele u ljudski organizam mogu uzrokovati brojne zdravstvene probleme. Problemi se odnose na dišne puteve, alergijske reakcije koje uzrokuju iritaciju očiju i grla, slabost, povraćanje, glavobolje, a pri većim koncentracijama izazivaju nesvjesticu i smrt.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je reakcija fotokatalitičke razgradnje acetamiprida primjenom TiO_2 fotokatalizatora. Reakcija je provedena primjenom imobiliziranog sloja fotokatalizatora te primjenom fotokatalizatora u obliku suspenzije. Za fotoaktivaciju TiO_2 primijenjeni su različiti izvori zračenja: UV-A (15 W) i UV-C (8 W) lampe te Arcadia Sunlight lampa (8 W) koja emitira simulirano sunčevo zračenje (10 % UV-A, 2 % UV-B i ostatak vidljivi dio spektra).

3.1. Priprema fotokatalizatora

Kao fotokatalizator korišten je komercijalni TiO_2 (P-25, *Degussa/Evonik*). Fotokatalizator je prije testiranja podvrgnut djelovanju UV-C lampe (8W) pri čemu je dobiven UV-C tretirani TiO_2 (u nastavku UV-C- TiO_2). UV-C- TiO_2 je priređen na način da je pripravljena otopina masene koncentracije 20 kg/m^3 otapanjem komercijalnog TiO_2 P-25 u destiliranoj vodi. Suspenzija katalizatora je potom osvijetljavana UV-C lampom 60 minuta u reaktoru, uz miješanje pomoću magnetske mješalice. Nakon osvijetljavanja pH otopine podešen je na $\text{pH} < 3$ u cilju taloženja katalizatora. Nakon toga provedeno je dekantiranje i istaloženi UV-C- TiO_2 stavljen je na sušenje[24].

Iz specifikacija proizvođača poznato je da komercijalni TiO_2 P-25 posjeduje energiju zabranjene vrpce $E_{bg}=3,2 \text{ eV}$ zbog čega pokazuje fotoreaktivnost u ultraljubičastom dijelu spektra ($\lambda \leq 390 \text{ nm}$). Zbog toga, cilj opisanog postupka modifikacije bio je postići aktivnost TiO_2 u vidljivom dijelu spektra ($\lambda > 400 \text{ nm}$) što je i potvrđeno u prethodnim istraživanjima. Difuznom refleksijskom spektroskopijom određena je vrijednost E_{bg} za UV-C- TiO_2 koja iznosi $2,6 \text{ eV}$, dok granična valna duljina aktivacije iznosi $\lambda=477 \text{ nm}$.

3.1.1. Postupak imobilizacije TiO_2 na nosaču

Nakon sušenja TiO_2 koji je prethodno podvrgnut djelovanju UV-C zračenja i peroksotitanatna kiselina (vezivo) pomiješani su u tikvicu te je tako dobivena suspenzija fotokatalizatora u vezivu nanesa pomoću kista na nosač načinjen od staklenog platna (KELETEKS, debljine $0,37 \text{ mm}$, specifične težine 360 g/m^2). Nosači katalizatora vagani su prije i nakon imobilizacije TiO_2 . Procjenjeno je da maseni udio TiO_2 u imobiliziranom sloju iznosi $4,90 \%$.

3.2. Opis eksperimentalnog sustava

U tablici 3.1. navedene su kemikalije korištene za pripremu fotokatalizatora i provedbu eksperimenata kao i njihovi proizvođači.

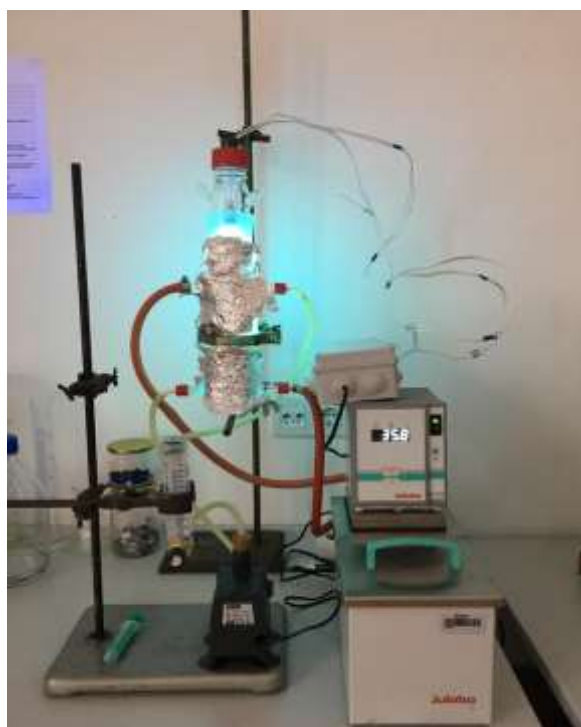
Tablica 3.1. Kemikalije i materijali korišteni pri istraživanju.

KEMIKALIJA/ MATERIJAL	PROIZVOĐAČ
TiO ₂ - titanijev dioksid, P-25 (75 % anataz, 25 % rutil)	<i>Degussa/Evonik</i>
Insekticid Mospilan [w(acetamiprid)= 20 %]	<i>Genera</i>
CH ₃ CN - acetonitril (ACN), HPLC čistoće	<i>J.T.Baker</i>
HCOOH – mravlja kiselina	<i>Merck</i>
Peroksititanatna kiselina	<i>Cinkarna Celje</i>
Stakleno roving platno	<i>Kelteks</i>

Fotokatalitička razgradnja acetamiprida provedena je u anularnom fotokatalitičkom reaktoru sa recirkulacijom smjese, koji se prema načinu rada može predočiti kotlastim reaktorom. Fotoreaktor se sastojao od dvije koncentrične cijevi. i sadržavao je otvore za protok vode u plaštu koja je omogućavala održavanje konstantne temperature u sustavu te otvore za protok reakcijske smjese. Protok reakcijske smjese postignut je djelovanjem protočne pumpe. Unutarnja cijev anularnog fotoreaktora bila je izrađena iz stakla propusnog za UV zračenje. Odgovarajući izvor zračenja (lampa) bio je smješten u unutarnjoj cijevi anularnog fotoreaktora. Da bi se smanjio gubitak topline i zračenja te ublažila štetnost svjetla po ljudsko oko, reaktorski sustav bio je obložen aluminijskom folijom. Prije prve i nakon zadnje primjene lampe, tj. nakon provedenog ciklusa mjerenja određivan je intenzitet zračenja pomoću UVX radiometra i pripadajućeg senzora. Korištene su tri vrste lampi koje su detaljnije opisane u nastavku rada. Nakon pripreme reakcijske smjese određena je pH vrijednost, a postupak je ponovljen nakon provedenog ciklusa mjerenja. Da bi smjesa kojoj se određuje pH bila homogena korišteno je i magnetsko miješalo tijekom samog mjerenja. Protok reakcijske smjese u sustavu održavan je stalnim pomoću posebnog mjerila protoka spojenog s reaktorom.

3.2.1. Izvedba fotoreaktora

Tijekom istraživanja primijenjena su tri različita izvora zračenja (lampe) smještena unutar fotoreaktora te dvije prethodno spomenute izvedbe fotokatalizatora. Ostali detalji vezani uz način rada fotoreaktora bili su isti tijekom svih faza istraživanja. Slika 10. prikazuje izvedbu kotlastog reaktora anularnog tipa spojenog sa mjerilom protoka, termostatom, pumpom te kupelji sa medijem (destiliranom vodom).



Slika 3.1. Izvedba fotoreaktora anularnog tipa sa recirkulacijom reakcijske smjese

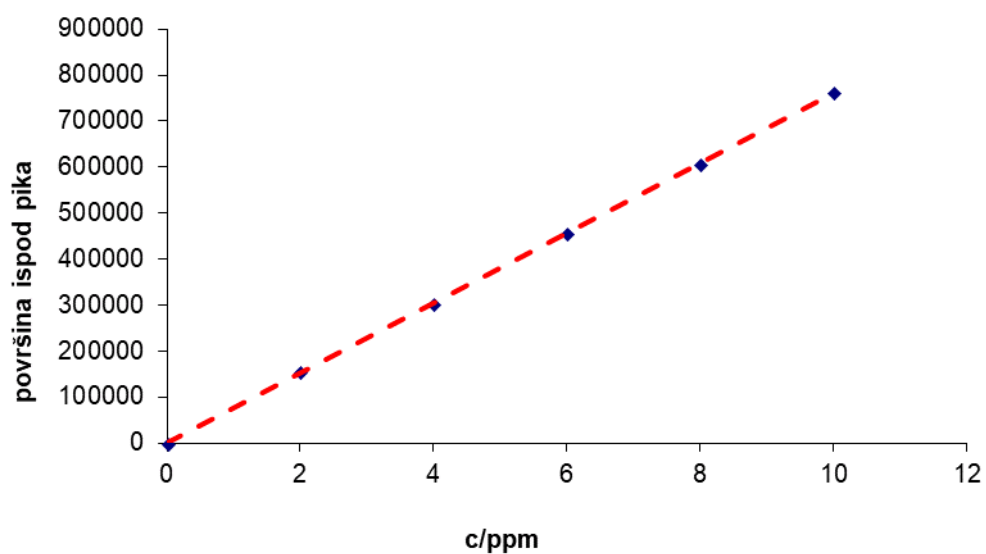
3.2.3. Izvedba mjerenja

Mjerenja su provedena uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanta. Reakcija razgradnje praćena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti analizom alikvota reakcijske smjese u određenim vremenskim intervalima. Da bi se izbjegla značajna promjena volumena reakcijske smjese tijekom analize i time izbjegle pogreške pri mjerenju uziman je uzorak reakcijske smjese od 0,3 ml u vremenskom periodu od 15 minuta te nakon jednog sata provedbe procesa približno svakih 30 minuta. U početku su češće uzimani uzorci reakcijske smjese za analizu, jer je reakcija bila najbrža. U tablici 3.2. navedeni su reakcijski uvjeti pri kojima je provedena fotorazgradnja acetamiprida.

Tablica 3.2. Reakcijski uvjeti

Počtna koncentracija acetamiprida, c_0	10 mg/L		
Izvedba katalizatora	Suspendirani oblik	Imobilizirani sloj na nosaču	Fotoliza (bez fotokatalizatora)
Masa katalizatora, m	0,0474 – 0,0745 g	0,0244 – 0,0809 g	-
Izvor zračenja	<i>Arcadia natural sunlight</i>	UV-A ($\lambda=365$ nm)	UV-C ($\lambda=254$ nm)
Temperatura, T	30 °C		
Protok recirkulacije, Q_R	1,4 dm ³ /min		

Na slici 3.2.. prikazan je baždarni pravac za određivanje koncentracije acetamiprida, a u tablici 3.3. navedeni su uvjeti pri kojima je određivan baždarni pravac.



Slika 3.2.. Baždarni pravac za određivanje koncentracije acetamiprida

Tablica 3.3. Uvjeti pri kojima je određen baždarni pravac za određivanje koncentracije acetamiprida

temperatura kolone (°C)	40
valna duljina (l)	260
<i>run time</i> (min)	10
tlak u koloni (bar)	66-67
<i>post time</i> (min)	10

4. REZULTATI

U ovom dijelu tablično su prikazani rezultati dobiveni tijekom fotolitičkih i fotokatalitičkih mjerenja.

Fotolitička razgradnja acetamiprida

Tablica 4.1. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena uz različite izvore zračenja ($c_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ °C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$)

	<i>Arcadia natural sunlight (8 W)</i>	UV-A (15 W)	UV-C (8 W)
<i>t/ min</i>	<i>c/c₀</i>	<i>c/c₀</i>	<i>c/c₀</i>
0	1	1	1
15	1	0,9909439	0,6380832
30	1	0,9711675	0,3918047
45	1	0,9585304	0,2566154
60	1	0,9521271	0,1525729
90	0,9911183	0,9010085	0,0600271
120	0,9945974	0,8989272	0,022427
150	0,990954	0,9103648	0,0142562
180	0,9871982	0,8895672	-
210	0,9839169	0,9045631	-
240	0,9581194	0,8907265	-

Utjecaj mase imobiliziranog sloja na nosaču na razgradnju acetamiprida uz „Arcadia natural sunlight“ kao izvora zračenja

Tablica 4.2. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču ($c_0 = 10$ mg/L, $T=30$ °C, $Q_R = 1,4$ L/min, $m_{\text{imb.sloj}}=0,5052 - 1,5332$ g, $m_{\text{TiO}_2}=0,0244 - 0,0741$ g) uz primjenu „Arcadia natural sunlight“ lampe kao izvora zračenja

$m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$	0,5052	0,9804	1,5332
t/ min	c/c_0	c/c_0	c/c_0
0	1	1	1
15	0,9965954	0,992599	0,982436
30	0,9876184	0,977638	0,9597461
45	0,9870311	0,961881	0,9417197
60	0,9737075	0,946143	0,9016701
90	0,9440364	0,910771	0,8815791
120	0,9268913	0,888178	0,853992
150	0,9080502	0,859713	0,8222609
180	0,8943806	0,840228	0,7846423
210	0,8747592	0,808743	0,7684154
240	0,8453047	0,792829	0,7353545

Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida uz „Arcadia natural sunlight“ lampe kao izvor zračenja

Tablica 4.3. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim izvedbama katalizatora ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ °C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{TiO_2} \approx 0,0474 \text{ g}$)

	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
<i>t/ min</i>	<i>c/c₀</i>	<i>c/c₀</i>
0	1	1
15	0,992599	0,971172
30	0,977638	0,96627
45	0,961881	0,937548
60	0,946143	0,93259
90	0,910771	0,909454
120	0,888178	0,900493
150	0,859713	0,8824
180	0,840228	0,845869
210	0,808743	0,867927
240	0,792829	0,855197

Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida, UV-A 15 W

Tablica 4.4. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim izvedbama katalizatora ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ °C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{TiO_2} \approx 0,0809 \text{ g}$)

	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
<i>t/ min</i>	<i>c/c₀</i>	<i>c/c₀</i>
0	1	1
15	0,960889	0,9114533
30	0,9280627	0,8304377
45	0,9114939	0,6866636
60	0,8619413	0,5612619
90	0,8183286	0,4154945
120	0,7631138	0,3453999
150	0,6972738	0,3180128
180	0,6421371	0,286568
210	0,571964	0,2628711
240	0,5214964	0,246274

Utjecaj koncentracije katalizatora u suspenziji na razgradnju acetamiprida, UV-A 15 W

Tablica 4.5. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ °C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{TiO_2, \text{suspenzija}} = 0,0474 - 0,0745 \text{ g}$)

<i>m_{TiO₂, suspenzija/g}</i>	0,0474	0,0745
<i>t/ min</i>	<i>c/c₀</i>	<i>c/c₀</i>
0	1	1
15	0,9511841	0,9114533
30	0,9016691	0,8304377
45	0,8222565	0,6866636
60	0,7382683	0,5612619
90	0,5836256	0,4154945
120	0,4869989	0,3453999
150	0,427471	0,3180128
180	0,3895432	0,286568
210	0,3539925	0,2628711
240	0,3448648	0,246274

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj modificiranog fotokatalizatora TiO₂ na brzinu razgradnje acetamiprida. U svrhu postizanja aktivnosti komercijalnog TiO₂ P25 u uvjetima simuliranog sunčevog zračenja provedena je modifikacija katalizatora primjenom UV-C izvora zračenja. Ispitan je utjecaj različitih masa katalizatora u suspendiranom i imobiliziranom sloju, kao i utjecaj različitih izvora zračenja na brzinu fotokatalitičke razgradnje acetamiprida. Eksperimenti su provedeni u anularnom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese. Predložen je kinetički i reaktorski model s ciljem analize i modeliranja izučavanog eksperimentalnog sustava, procjene ključnih parametara modela i ocjene prihvatljivosti predloženog modela.

Fotokatalitička razgradnja acetamiprida na suspendiranom i imobiliziranom sloju TiO₂ fotokatalizatora – uvid u kinetičku analizu i modeliranje sustava

Na temelju provedene kinetičke analize procijenjene su vrijednosti konstante brzine reakcije k te određena srednja kvadratna odstupanja, SD. Provedeno je testiranje na model kotlastog reaktora i Langmuir-Hinshelwoodov kinetički model, koji su navedeni u nastavku.

Reaktorski model:

$$r_{AC}V = \frac{dc_{AC}}{dt} \quad (7)$$

Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model:

$$r_{AC} = \frac{kK_{ad}c_{AC}}{1+K_{ad}c_{AC}} \quad (8)$$

U uvjetima bez prisutnosti izvora zračenja, prije početka fotoreakcije, koncentracija acetamiprida se nije značajno promijenila što ukazuje na relativno malu ravnotežnu adsorpciju reaktanta na površini katalizatora. Iz tog razloga moguće je uvesti prividnu konstantu brzine reakcije (k_{app}) uz pretpostavku da adsorpcija ne utječe značajno na ukupnu brzinu reakcije. Prividna konstanta brzine reakcije pritom zamjenjuje ravnotežnu konstantu adsorpcije i pripadajuću konstantu brzine reakcije.

$$K_{ad}c_{AC} \ll 1 \quad (9)$$

$$kK_{ad} = k_{app} \quad (10)$$

Uz navedene pretpostavke, kinetički model poprima sljedeći oblik:

$$r_1 = k_{app}c_{AC} \quad (11)$$

gdje je:

$$kK_{ad}c_{AC} = k_{app}c_{AC} \quad (12)$$

Radi jednostavnijeg pisanja k_{app} se može zamijeniti s k .

Izjednačavanjem kinetičkog i reaktorskog modela dobiva se:

$$-\frac{dc_{AC}}{dt} = kc_{AC} \quad (13)$$

$$-\frac{dc_{AC}}{c_{AC}} = kdt \quad (14)$$

$$-\int_{c_{AC0}}^{c_{AC}} \frac{dc_{AC}}{c_{AC}} = k \int_0^t dt \quad (15)$$

Integriranjem jednadžbe(15) dobiva se:

$$-\ln \frac{c_{AC}}{c_{AC0}} = kt \quad (16)$$

A nakon antilogaritmiranja slijedi:

$$\frac{c_{AC}}{c_{AC0}} = e^{-kt} \quad (17)$$

Odstupanje eksperimentalnih vrijednosti od vrijednosti dobivenih modelom izračunava se iz korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, SD:

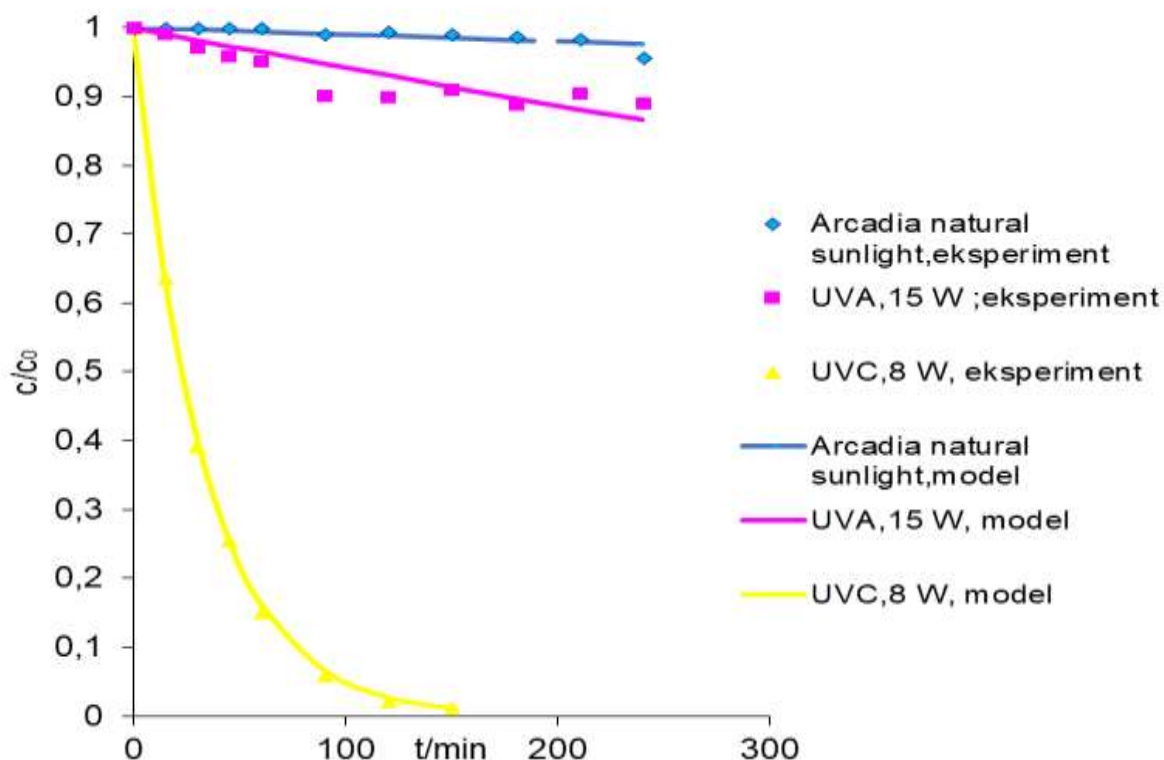
$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{exp,i} - y_{teor,i})^2} \quad (18)$$

pri čemu je:

$$\frac{c_{AC}}{c_{AC0}} = y \quad (19)$$

Fotolitička razgradnja acetamiprida

U prvom ciklusu mjerenja ispitan je utjecaj fotolitičke razgradnje na promjenu koncentracije modelne komponente (acetamiprida) bez prisutnosti fotokatalizatora. Mjerenja su provedena primjenom različitih izvora zračenja. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 12, te u tablicama 5.1. i 5.2. Kao što se može vidjeti fotolitičkom razgradnjom acetamiprida bez prisutnosti fotokatalizatora najveća konverzija odnosno najveća promjena koncentracije acetamiprida postignuta je primjenom UV-C izvora zračenja, a znatno manje promjene postignute su uz UV-A lampu te primjenom „Arcadia natural sunlight“ lampe. Eksperimentalno dobiveni rezultati testirani su na jednostavan kinetički model za reakciju pseudo-prvog reda. Procijenjene vrijednosti konstanti brzine reakcije navedeni su u tablici 5.1., a ukupne konverzije nakon provedenog ciklusa mjerenja u tablici 5.2. Najveći broj fotona svojom energijom djeluje na razgradnju acetamiprida zbog čega se u najkraćem vremenu razgradi najveća količina, odnosno generira se najveći broj parova elektrona i šupljina (Tablica 5.2.).



Slika 5.1. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu pri različitim izvorima zračenja za fotolitičku razgradnju acetamiprida ($c_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$)

Tablica 5.1. Procijenjene konstante brzine fotolitičke razgradnje acetamiprida i normalizirane vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja uz primjenu različitih izvora zračenja

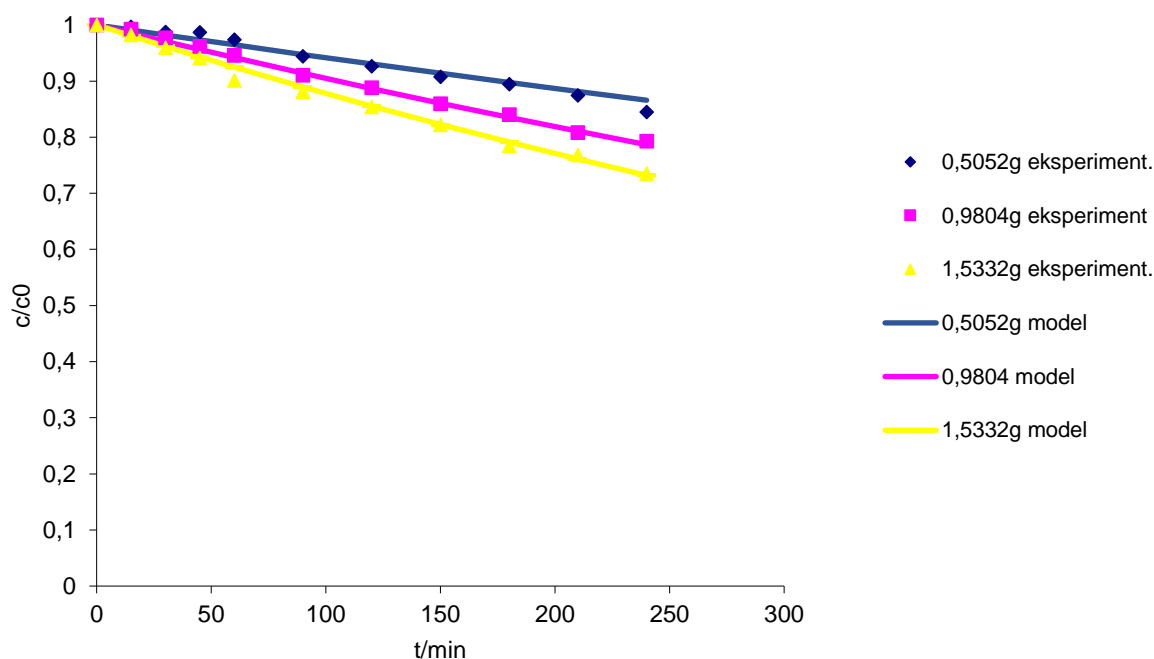
Parametri	<i>Arcadia natural sunlight</i>	UV-A (15 W)	UV-C (8W)
k/ min^{-1}	0,0001	0,0006	0,0301
$SD \cdot 10^3$	2,076	6,346	2,502

Tablica 5.2. Usporedba konačnih konverzija reaktanta dobivenih primjenom različitih izvora zračenja u procesu fotolize

	<i>Arcadia natural sunlight</i>	UV-A (15 W)	UV-C (8W)
$X_{AC}/\%$	4,19	10,93	98,57

Utjecaj mase imobiliziranog sloja na nosaču na razgradnju acetamiprida uz „Arcadia natural sunlight“ kao izvor zračenja

U drugom ciklusu mjerenja ispitan je utjecaj mase imobiliziranog sloja TiO_2 na nosaču na brzinu fotokatalitičke razgradnje acetamiprida, uz osvjetljavanje *Arcadia natural sunlight* lampom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.2, te u tablicama 5.3 i 5.4. Na temelju grafički i tablično prikazanih rezultata (slika 5.2., tablice 5.3. i 5.4.) vidljivo je da se povećanjem mase imobiliziranog sloja sa 0,5052 g na 0,9804 g procijenjena konstanta brzine reakcije gotovo udvostručuje, s obzirom na to da je pri većoj masi katalizatora dostupan veći broj aktivnih centara na vanjskoj površini fotokatalitičkog sloja. Daljnjim porastom mase katalitičkog sloja na nosaču brzina razgradnje se neznatno povećava.



Slika 5.2. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu pri različitim masama imobiliziranog sloja katalizatora ($c_0 = 10$ mg/L, $T=30$ °C, $Q_R = 1,4$ L/min, $m_{\text{imb.sloj}}=0,5052 - 1,5332$ g, $m_{\text{TiO}_2}=0,0244 - 0,0741$ g)

Tablica 5.3. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču

Parametri	0,5052 g	0,9804 g	1,5332 g
k/ min^{-1}	0,0006	0,0010	0,0013
$SD \cdot 10^3$	2,682	1,410	2,454

Tablica 5.4. Usporedba konačne konverzije pri različitim masama imobiliziranog sloja katalizatora

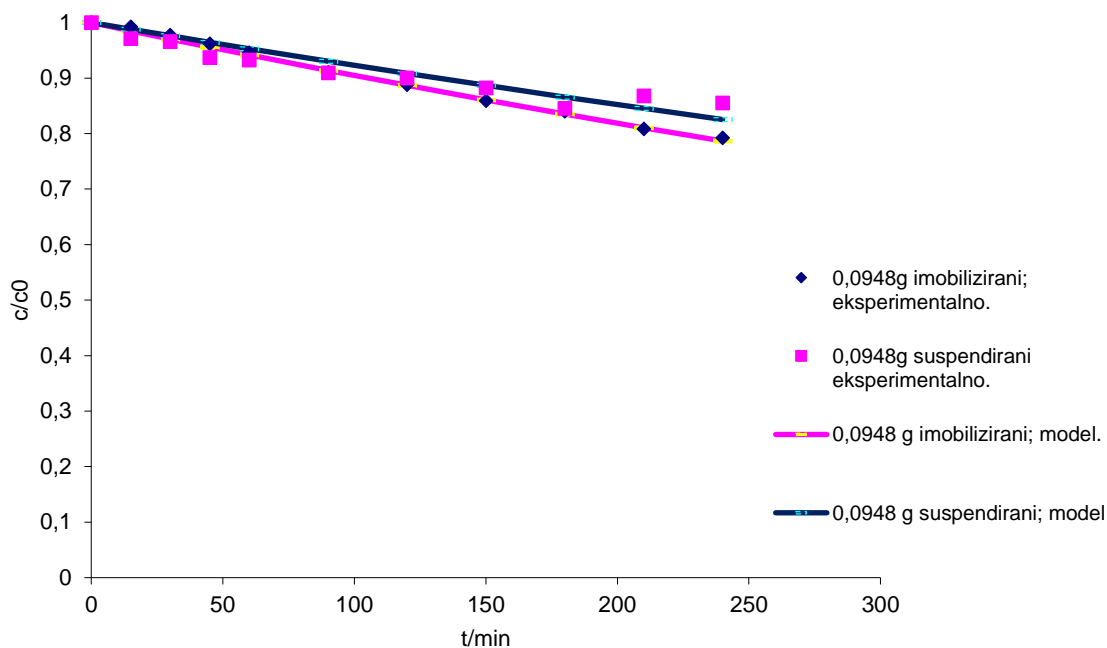
$m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$	0,5052	0,9804	1,5332
$X_{AC}/\%$	15,47	20,72	26,46

Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida uz „Arcadia natural sunlight“ kao izvor zračenja

U trećem ciklusu mjerenja ispitan je utjecaj TiO₂ katalizatora u suspendiranom i imobiliziranom obliku na fotokatalitičku razgradnju acetamiprida, uz osvjetljavanje *Arcadia natural sunlight* lampom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.3., te u tablicama 5.6 i 5.7. Suprotno teorijskim očekivanjima, katalizator u imobiliziranom sloju pokazao je malo veću aktivnost u ispitivanim uvjetima. Uzrok tome može biti raspršenje zračenja na suspendiranim česticama TiO₂ ili aglomeracija suspendiranih nanočestica. Navedeni efekti mogu utjecati na smanjenje broja katalitički aktivnih centara, te posljedično smanjenje broja reaktivnih radikala.

Tablica 5.5. pH vrijednosti reakcijske smjese na početku i nakon provedenog ciklusa mjerenja

	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
pH ₀	6,77	6,75
pH _{240 min}	7,44	7,15



Slika 5.3. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) pri različitim izvedbama katalizatora ($c_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{TiO}_2} \approx 0,0474 \text{ g}$)

Tablica 5.6. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) pri različitim izvedbama katalizatora

Parametri	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
k/ min^{-1}	0,0010	0,0008
$SD * 10^3$	1,410	5,658

Tablica 5.7. Ukupna konverzija acetamiprida pri različitim izvedbama katalizatora

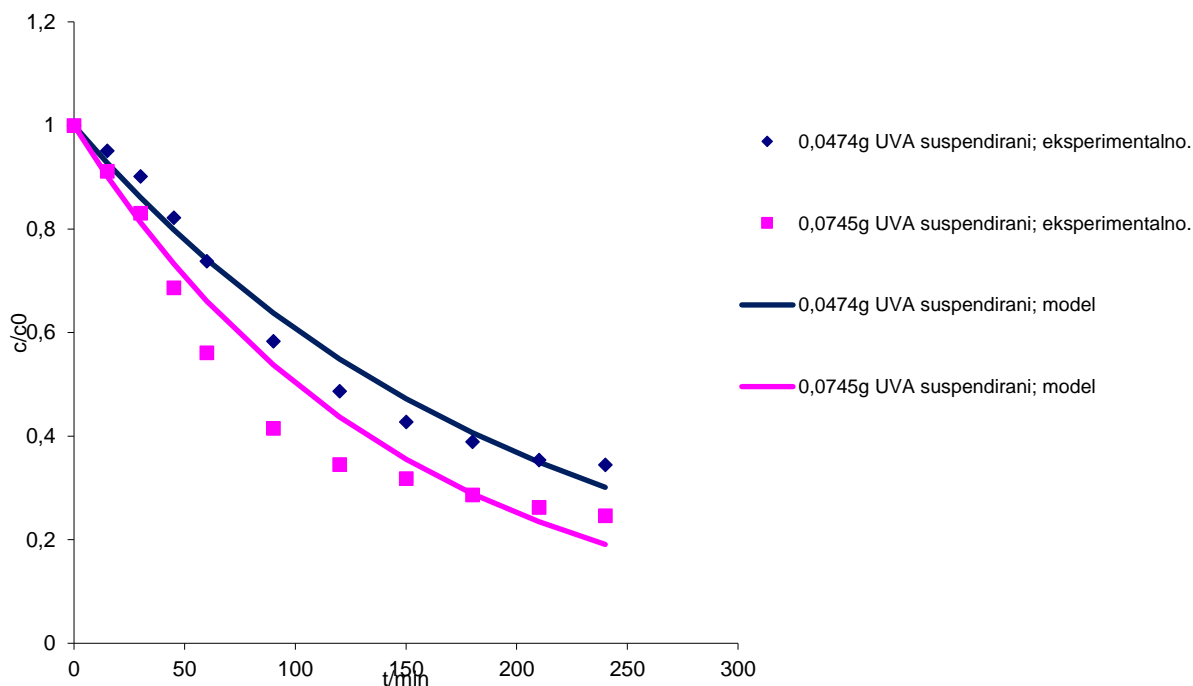
	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
$X_{\text{AC}}/\%$	20,71	14,48

Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida, UV-A 15 W

U sljedećem ciklusu mjerenja ispitan je utjecaj fotokatalitičke razgradnje na promjenu koncentracije acetamiprida ispitan je utjecaj TiO_2 katalizatora u suspendiranom i imobiliziranom obliku uz osvjetljavanje UV-A lampom. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 5.4., te u tablicama 5.9. i 5.10. Sukladno očekivanju, radi veće aktivne površine suspendiranih čestica, katalizator je pokazao veću aktivnost u suspendiranom obliku. Procijenjene vrijednosti konstanti brzine reakcije navedeni su u tablici 5.9., a ukupne konverzije nakon provedenog ciklusa mjerenja u tablici 5.10..

Tablica 5.8. pH vrijednosti reakcijske smjese na početku i nakon provedenog ciklusa mjerenja

	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
pH₀	6,89	6,80
pH_{240 min}	7,27	7,13



Slika 5.4. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) pri različitim izvedbama katalizatora ($c_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{TiO}_2} \approx 0,0809 \text{ g}$)

Tablica 5.9. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) pri različitim izvedbama katalizatora

Parametri	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
k/ min^{-1}	0,0025	0,0069
$SD*10^3$	4,515	18,404

Tablica 5.10. Ukupna konverzija acetamiprida pri različitim izvedbama katalizatora

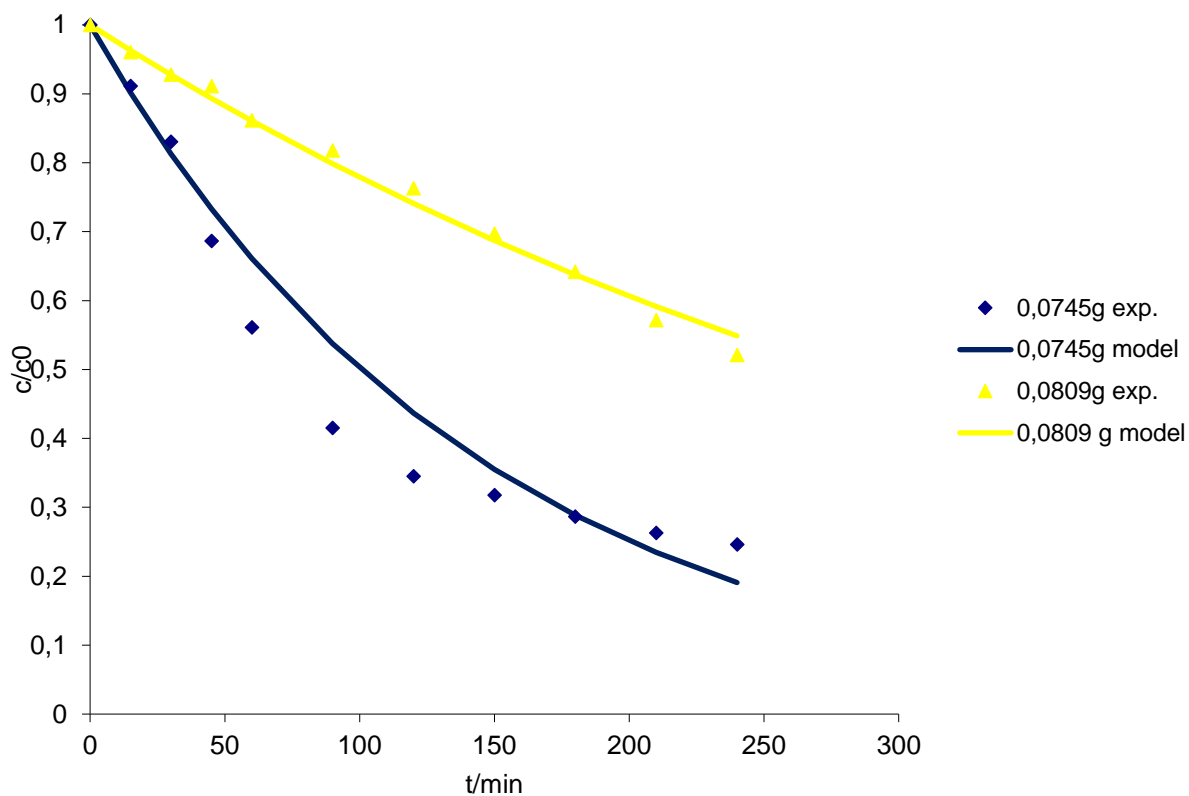
	Imobilizirani oblik	Suspendirani oblik
$X_{AC}/\%$	47,85	75,37

Utjecaj koncentracije katalizatora u suspenziji na razgradnju acetamiprida, UV-A 15 W

U posljednjem ciklusu mjerenja ispitano je utjecaj fotokatalitičke razgradnje na promjenu koncentracije acetamiprida uz prisutnost fotokatalizatora u suspendiranom obliku dodanog u različitim koncentracijama. Mjerenja su provedena primjenom UV-A lampe snage 8 W. Na temelju grafički i tablično prikazanih rezultata (slika 5.5.; tablica 5.13. i 5.14.) vidljivo je da se povećanjem koncentracije TiO_2 fotokatalizatora konstanta brzine reakcije razgradnje acetamiprida gotovo utrostručuje.

Tablica 5.11. pH vrijednosti reakcijske smjese na početku i nakon provedenog ciklusa mjerenja

$m_{\text{TiO}_2, \text{suspencija}}/ \text{g}$	0,0474	0,0745
pH₀	6,64	6,80
pH_{240 min}	7,27	7,13



Slika 5.5. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji ($C_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}} = 0,0474 - 0,0745 \text{ g}$)

Tablica 5.12.. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji

Parametri	0,0474 g	0,0745 g
k/ min^{-1}	0,0050	0,0069
$SD * 10^3$	10,665	18,404

Tablica 5.14.. Ukupna konverzija acetamiprida pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji

$m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}}/ \text{g}$	0,0474	0,0745
$X_{AC}/\%$	65,51	75,37

Mjerenje intenziteta zračenja lampe

Kako bi se utvrdio pad intenziteta pojedine lampe provedena su mjerenja intenziteta pomoću UVX radiometra prije i nakon eksperimenta.

Tablica 5.15. Podjela intenziteta lampe po datumu i duljini lampe

lampa	15.5.2018.			28.6.2018		
Arcadia sunlight/ mW/cm²	0,119	0,249	0,172	0,116	0,208	0,104
UV-A, 15 W/ mW/cm²	2,23	4,68	2,91	3,45	6,33	3,20
UV-C, 8W/ mW/cm²	2,05	4,10	2,75	3,23	5,13	3,24

Podaci u tablici 5.15.. raspoređeni su prema duljini lampe (središnja vrijednost ispod datuma odnosi se na sredinu lampe, lijeva na lijevi kraj a desna na desni kraj lampe). Ustanovljeno je da se intenzitet lampe ne mijenja značajno kroz dulji period korištenja što ga čini primjenjivom za daljnju provedbu eksperimenata.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je fotokatalitička razgradnja acetamiprida uz TiO_2 fotokatalizator. Korištene su dvije izvedbe fotokatalizatora: a) u imobiliziranom obliku na nosaču izrađenom iz staklenog vlakna, b) u suspendiranom obliku. Ispitan je utjecaj različitih radnih uvjeta na razgradnju acetamiprida, kao što su izvor zračenja, masa i koncentracija katalizatora. Također je provedena usporedba TiO_2 fotokatalizatora izvedenog u obliku imobiliziranog sloja i u obliku suspenzije. Na osnovi dobivenih rezultata zaključeno je sljedeće:

- Obradom modelne komponente (acetamiprida) različitim izvorima zračenja dokazano je da razgradnji najviše pogoduje djelovanje UV-C zračenjem u odnosu na UV-A zračenje i zračenje većih valnih duljina bliskih vidljivoj svjetlosti.
- Porast mase fotokatalitičkog sloja TiO_2 na nosaču, nakon postizanja granične vrijednosti, ne utječe značajno na ukupnu brzinu fotokatalitičke razgradnje acetamiprida u uvjetima osvjetljavanja fotokatalizatora valnim duljinama bliskim vidljivom dijelu spektra.
- Fotokatalitička razgradnja acetamiprida, prema teoriji, učinkovitija je pri izvedbi katalizatora u suspendiranom obliku, što je rezultat veće aktivne površine katalizatora.
- Stvaranjem aglomerata TiO_2 smanjuje se broj aktivnih centara. Na taj način aktivnost katalizatora je smanjena čime se izvedba sa imobiliziranim slojem prema rezultatima ispitivanja može pokazati kao bolja opcija.

Nakon što se optimiraju uvjeti izvedbe TiO_2 (foto)katalizatora i vrijednosti njegovih parametara, može se razmišljati i o naprednim modifikacijama katalizatora, kao što je dopiranje s nemetalima i metalima, koje bi ga mogle učiniti aktivnijim u području vidljivog zračenja. Na taj bi se način proširila primjena fotokatalitičkih procesa u svakodnevnom životu.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

SIMBOLI

c_{AC} – početna koncentracija reaktanta (mg/L)

c_{AC_0} – koncentracija reaktanta A (mg/L)

E_{bg} – energija zabranjene vrpce (eV)

$h\nu$ – energija zračenja (eV)

k – konstanta brzine reakcije (min^{-1})

K_{ad} – konstanta adsorpcije (mol/g)

k_{app} – prividna konstanta brzine reakcije (min^{-1})

m – masa katalizatora (g)

Q_R – protok recirkulacije (mL/min)

r_{AC} – brzina razgradnje (mol/min)

t – vrijeme (min)

V – volumen reaktora (L)

N – broj mjerenja

λ – valna duljina zračenja (nm)

ν – frekvencija zračenja (Hz)

KRATICE

AOP – napredni oksidacijski proces (engl. *advanced oxidation process*, AOP)

CB – vodljiva vrpca (engl. *conduction band*, CB)

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC)

LH – Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model

P-25 – komercijalni titanijev dioksid (proizvođač: *Degussa/Evonik*)

UV- zračenje – ultraljubičasto zračenje (engl. *ultraviolet radiation*, UV)

VB – vodljiva vrpca (engl. *valence band*, VB)

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High performance liquid chromatography*)

UV-C-TiO₂ – TiO₂ katalizator tretiran UV-C zračenjem

7. LITERATURA

- [1] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza:osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387–403.
- [2] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **9** (2008) 1- 12.
- [3] A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts* **3** (2013) 189-218.
- [4] G M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69–96.
- [5] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. D. Paola, E. G. Lopez, V. Loddo, G. Marcy, L. Palmisano, M. Schiavello, Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis, *Catal. Today* **122** (2007) 118–127.
- [6] X. Deng, Y. Yue, Z. Gao, Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations, *Appl. Catal. B-Environ.* **39** (2002) 135–147.
- [7] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008) 515–582.
- [8] K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria, P. L. Yue, The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂, *J. Catal.* **219** (2003) 107–116
- [9] F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhöner, V. Simon, A. M. Braun, E. Oliveros, M.-T. Maurette, VOC photodegradation at the gas–solid interface of a TiO₂ photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine, *J. Photochem. Photobio. A* **132** (2000) 225–232
- [10] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, J. Z. Zhang, Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ semiconductor nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 770–776.
- [11] A. Verma, N.T. Prakash, A.P. Toor, An efficient TiO₂ coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, **109** (2014) 7-13

- [12] C. Nicolella, M. Rovatti, Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants, *Chem. Eng. J.* **69** (1998) 119–126.
- [13] J. Taranto, D. Frocho T, P. Pichat, Modeling and optimizing irradiance on planar, folded, and honeycomb shapes to maximize photocatalytic air purification, *Catal. Today* **122** (2007) 66–77.
- [14] J. F. Wu, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, Kinetic modeling of promotion and inhibition of temperature on photocatalytic degradation of benzene vapor, *J. Photochem. Photobio. A* **170** (2005) 299–306.
- [15] G. E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2007) 1138–1154.
- [16] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293** (2001) 269–271
- [17] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates, The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 52-57
- [18] <https://www.slideshare.net/dusan4rs/fitoremedijacija-pesticida> (pristup 1.9.2018)
- [19] <https://authors.library.caltech.edu/25070/1/FundChemReaxEng.pdf> (pristup 5.9.2018.)
- [20] "Pesticide Information Profiles: Imidacloprid". Extension Toxicology Network. Pristupljeno 27.8.2018.
- [21] Teoh, W.Y.; Amal, R.; Scott, J. Progress in heterogenous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 629–639.
- [22] H. N. Saiyed, V. K. Bhatnagar and R. Kashyap, "Impact of Pesticide Use in India Electronic Journals: Asia Pacific Newsletter: 1999-2003. <http://www.ttl.fi/Internet/English/Infotion/Electronic+journals/Asian-Pacific+Newsletter/1999-03/05.htm>
- [23] H. N. Saiyed, V. K. Bhatnagar and R. Kashyap, "Impact of Pesticide Use in India Electronic Journals: Asia Pacific Newsletter: 1999-2003. <http://www.ttl.fi/Internet/English/Infotion/Electronic+journals/Asian-Pacific+Newsletter/1999-03/05.htm> (pristup 6.9.2018.)
- [24] Ivana Tepeš, „Uklanjanje neonikotinoidnih insekticida iz otpadnih voda“, diplomski rad, rujan 2018.

8. ŽIVOTOPIS

Andreja Kišić, [REDACTED] Pohađala je 6. osnovnu školu u Varaždinu te 2009. godine upisala 1. gimnaziju u Varaždinu. Srednjoškolsko obrazovanje završava 2013. godine te 2014. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Studentsku praksu obavlja 2017. godine u institutu Končar na zavodu za fizikalno kemijska istraživanja.

U govoru i pismo koristi se engleskim i njemačkim jezikom. Koristi se MS Officeom i programskim jezikom Matlab.