

# Fotokatalitička razgradnja insekticida u suspenzijskom reaktoru

---

Užar, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:876493>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sara Užar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sara Užar

**FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA INSEKTICIDA U  
SUSPENZIJSKOM REAKTORU**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv.prof.dr.sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić

Zagreb, rujan 2018.

***Zahvala***

*Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru, Kristini Babić, mag. ing. cheming. i prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na velikoj pomoći pri izradi ovog rada.*

*Zahvaljujem se i svojoj obitelji na velikoj moralnoj podršci.*

*Sara Užar*

## SAŽETAK

Neonikotinoidi su nova grupa insekticida koji su potisnuli iz uporabe stare insekticide (organofosfate i metilkarbamate), a u novije vrijeme izazivaju sve veće onečišćenje okoliša. U ovom radu provedena je fotokatalitička razgradnja imidakloprida kao glavnog predstavnika neonikotinoidnih insekticida. Cilj ovog rada bio je ispitati fotokatalitičku razgradnju imidakloprida primjenom TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora u suspendiranom obliku.

Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u anularnom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese. U unutrašnjoj cijevi anularnog reaktora bio je smješten odgovarajući izvor zračenja (*Arcadia natural sunlight* lampa, UV-A i UV-C lampa). Reakcija je provedena pri različitim radnim uvjetima (pH, valna duljina zračenja, koncentracija katalizatora). Istraživanje je uključivalo primjenu komercijalnog titanijevog dioksida (TiO<sub>2</sub> P25; *Degussa/Evonik*), komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 izloženog djelovanju UVC zračenja prije provedbe fotokatalitičke razgradnje i dušikom dopiranom TiO<sub>2</sub> (proizvedenom u Cinkarni Celje). Reakcija je praćena primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. Također je provedena analiza ukupnog organskog ugljika.

Nađeno je da imidaklopid apsorbira zračenje u UV području spektra, te da porastom masene koncentracije fotokatalizatora (0,05 do 0,5 g/L) raste brzina fotokatalitičke razgradnje imidakloprida.

**Ključne riječi:** *fotokataliza, imidaklopid, fotokatalitički reaktor, fotokatalizatori, izvor zračenja, HPLC, TOC*

## SUMMARY

Neonicotinoids are a new group of insecticides that have been suppressed by the use of old insecticides (organophosphates and methylcarbamates), and have been increasingly polluted by environmental contamination. In this work, photocatalytic degradation of imidacloprid as the principal representative of neonicotinoid insecticides was carried out. The aim of this work was to examine the photocatalytic degradation of imidacloprid by using a TiO<sub>2</sub> photocatalyst in suspended form.

Photocatalytic experiments were performed in an annular photocatalytic reactor with recirculation of the reaction mixture. In the inner tube of the annular reactor was located the appropriate radiation source (Arcadia natural sunlight lamp, UV-A and UV-C lamp). The reaction was carried out under different working conditions (pH, wave length, concentration of catalyst). The research involved the use of commercial titanium dioxide (TiO<sub>2</sub> P25, *Degussa/Evonik*), commercial TiO<sub>2</sub> P25 exposed to UVC radiation before photocatalytic degradation and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> (produced in Cinkarni Celje). The reaction was monitored by the application of high performance liquid chromatography. An analysis of total organic carbon was also carried out.

Imidacloprid has been found to absorb radiation in the UV spectrum, and the increase in photocatalytic degradation rate of imidacloprid increases with the increase in photocatalyst concentrations (0.05 to 0.5 g / L).

**Keywords:** *photocatalysis, imidacloprid, photocatalytic reactor, photocatalysts, radiation source, HPLC, TOC*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Organska onečišćivala .....	2
2.2. Napredni oksidacijski procesi .....	5
2.3. Fotokatalitički reaktori .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	14
3.1. Korištene kemikalije .....	14
3.2. Provedba mjerenja i opis aparature .....	14
3.3. Analiza katalizatora .....	17
3.4. Karakterizacija katalizatora .....	17
3.5. Analiza reakcijske smjese .....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	20
4.1. Karakterizacija katalizatora .....	20
4.2. Testiranje kinetičkog modela .....	24
4.3. Fotorazgradnja imidakloprida .....	25
5. ZAKLJUČAK .....	35
6. POPIS KRATICA I SIBOLA .....	36
7. LITERATURA .....	38
8. PRILOZI .....	40
ŽIVOTOPIS .....	47

## 1. UVOD

Strateški cilj upravljanja vodama i njihovom zaštitom je izrada planskih dokumenata za upravljanje i gospodarenjem vodama te intenzivno građenje i rekonstrukcija sustava javne odvodnje, postavljanje visokih zahtjeva za tehnologijama i postupcima pročišćavanja otpadnih voda, polazeći od koncepcije održivog razvoja. Kvaliteta vode prati se kroz određene pokazatelje kao što su: fizikalno-kemijski, ekotoksikološki, organski i anorganski, a ispitivanje kvalitete voda provode kvalificirani laboratoriji. Koncentracije onečišćenja se prije ispuštanja u okoliš moraju svesti na maksimalno dozvoljene vrijednosti koje su propisane zakonom. Projektiranje i građenje sustava odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda u Hrvatskoj temelji se na pravnim normama- zakonskim i podzakonskim aktima (uredbama, pravilnicima, planovima). Cjelokupno područje voda pravno je uređeno *Zakonom o vodama*<sup>1</sup>.

U prošlom stoljeću došlo je do intenzivnog razvoja poljoprivredne proizvodnje i kemijske industrije što je zahtijevalo primjenu pesticida za suzbijanje nametnika i štetočina. Poljoprivreda je najveći potrošač pesticida, pa ima štetan utjecaj na okoliš. Prekomjerna upotreba pesticida ima negativni utjecaj na floru i faunu onečišćenih područja. Utjecaj pesticida na ljudsko zdravlje još nije u potpunosti istražen. Pravi izazov je u pronalaženju novih načina proizvodnje i primjene pesticida koji neće bioakumulacijom dugoročno kontaminirati zemlju, vodu i zrak u razinama štetnim za cijeli ekosustav<sup>2</sup>.

Neonikotinoidi su nova grupa insekticida koji su istisnuli stare insekticide iz uporabe (organofosfate i metilkarbamate). Neonikotinoidi su pokazali visoku učinkovitost u suzbijanju štetnika i nisku toksičnost za okoliš. Imidaklopid je najvažniji neonikotinoid i pesticid širokog spektra djelovanja. Odlikuje se niskom postojanošću u tlu, visokom insekticidnom aktivnošću i niskom toksičnošću u sisavaca<sup>3</sup>.

Noviji pristup zaštiti okoliša svodi se na primjenu naprednih fotokatalitičkih procesa. Heterogena fotokataliza privukla je veliki interes posljednjih godina u zaštiti okoliša, uglavnom za obradu otpadnih voda i onečišćenog zraka<sup>4</sup>. Zbog brzog industrijskog razvoja važnost razgradnje i mineralizacije organskih onečišćivala u otpadnim vodama i zraku počela je eksponencijalno rasti.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Organska onečišćivala

Usljed djelovanja čovjeka vode mogu sadržavati određene količine organskih tvari. Većina organskih tvari u površinskim vodama potječe od mikrobne razgradnje ili biljnog materijala.

Organske tvari nisu poželjne u vodi zbog negativnog utjecaja na boju, miris i okus vode, mogu izazvati biološko promjene u sustavima za opskrbu vodom, mogu smetati pri procesima obrade, smetnji pri uklanjanju željeza i mangana iz vode, prekursori su nastajanja halogenih organskih spojeva prilikom procesa dezinfekcije vode, te mogu biti toksične ili kancerogene.

U posljednje vrijeme postoji sve više dokaza da su pojedini dijelovi organskih tvari toksični ili kancerogeni ili to postaju kao rezultat kemijske međureakcije u vodenom okolišu<sup>5</sup>.

Suvremeni industrijski napredak doveo je do širokog raspona toksičnih sintetskih spojeva niske biorazgradivosti kao što su lijekovi, proizvodi za osobnu higijenu, boje kao i spojevi za kontrolu insekticida u poljoprivrednom sektoru. Ti spojevi mogu biti prisutni u okolnom tlu i otpadnim vodama. Njihovo uklanjanje korištenjem uobičajenih metoda obrade otpadnih voda pokazalo se skupo i neučinkovito<sup>6</sup>.

Postojana organska onečišćivala (eng. *persistent organic pollutants*, POP) su spojevi koji su u određenom stupnju otporni na fotolitičku, biološku i kemijsku razgradnju. Postoje dvije osnovne skupine, (poli)cikličke aromatske ugljikovodike i halogenirane ugljikovodike. Djelomično su hlapivi, što im omogućuje gibanje kroz velike udaljenosti u atmosferi, bilo kao plinovi u zraku ili adsorbirani na krute čestice u atmosferi.

Postojana organska onečišćivala većinom su pesticidi, no to mogu biti i dioksini, furani i ostali spojevi, najčešće nusproizvodi u industriji. Međunarodne organizacije UN-ECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) i UNEP (*United Nations Environment Programme*) dale su 1998. godine prve protokole o POPs spojevima s ciljem praćenja i smanjenja onečišćenja okoliša postojanim organskim onečišćivalima<sup>7</sup>.

#### ***Pesticidi***

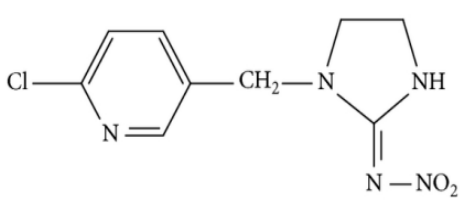
Pesticidi su kemijska i mikrobiološka sredstva koja se upotrebljavaju za suzbijanje uzročnika biljnih bolesti, korova, štetnih insekata, grinja i drugih štetnika ili za reguliranje rasta biljaka<sup>8</sup>. Dolaze u raznim oblicima, kao što su tekućine, prašak, granule, impregnirane kuglice, tablete, trake te koncentрати. Pesticidi nalaze svoju primjenu ponajprije u poljoprivredi, gdje se koriste

za suzbijanje nametnika poput glodavaca, insekata, bakterija, ali i za suzbijanje biljaka, tj. korova. Kako pojam pesticid označava veliki broj sredstava za uništavanje nametnika, ponekad se umjesto tog pojma primjenjuje pojam koji pobliže opisuje sredstvo, npr. insekticid (sredstvo za uništavanje insekata ili kukaca), herbicid (sredstvo za suzbijanje rasta korova ili algi), fungicid (sredstvo za suzbijanje gljiva i gljivica), itd. Poželjno djelovanje pesticida sastoji se u selektivnom suzbijanju određenih organizama, što se postiže djelovanjem pesticida na životne funkcije štetocine, tj. na određene kemijske procese u organizmu. Međutim, kako se u živim organizmima odvijaju slični kemijski procesi te funkcioniraju na sličan način, problem pesticida se očituje u tome što štetno djeluje i na organizme za koje nisu namijenjeni te čak i na ljude. Kod ljudi koji su izloženi pesticidima javljaju se zdravstveni problemi poput raka, problema u razvoju, reprodukciji te neurološki problemi<sup>9</sup>.

### **Neonikotinoidi**

Neonikotinoidi su nova skupina insekticida koji su sintetizirani 1985. godine, a plasirani su na tržište 1991. godine. Imidaklopid je prvi i glavni predstavnik neonikotioida koji je registrirala Agencija za zaštitu okoliša *United States Enviromental Protection Agency (USEPA)* za uporabu kao pesticid. Ostali predstavnici neonikotinoida su: acetamiprid, tiametoksam, tiaklopid<sup>10</sup>, dinotefuran, klotianidin, nitenpiram. Fizikalno-kemijske osobine imidakloprida dane su u tablici 2.1.<sup>3,11</sup>

**Tablica 2.1.** *Fizikalno-kemijske osobine imidakloprida*

<b>Kemijski naziv</b>	<b>Imidaklopid</b> [1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamin]
<b>Strukturna formula</b>	
<b>Molekulska formula</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
<b>Molarna masa</b>	255,7 g/mol
<b>Agregatno stanje, boja</b>	Čvrsto(bijeli prah), tekuće
<b>Točka vrelišta</b>	144 °C

<b>Relativna gustoća</b>	1,41 g/cm <sup>3</sup> na 20 °C
<b>Konstanta disocijacije</b>	Pokazuje vrlo slabe bazične osobine. Kompletno je protoniran samo u nevodnim otopinama npr. u vrlo jakim kiselinama
<b>Topljivost u vodi</b>	610 mg/L na 20 °C
<b>Fotokemijska razgradnja</b>	Vrijeme poluraspada 57 min
<b>Anaerobni poluraspad</b>	27,1 dana
<b>Aerobni poluraspad</b>	997 dana

Imidaklopid je insekticid koji djeluje kao otrov za suzbijanje mnogih vrsta kukaca. Djeluju na prijenos stimulansa u živčanom sustavu kukaca te na blokadu nikotinergijskih živčanih puteva. Ova blokada vodi do nagomilavanja acetilkolina, važnog neuroprijenosnika, što rezultira paralizom kukaca te vrlo često i smrti. Imidaklopid je jedan od najrasprostranjenijih i najviše korištenih insekticida na svijetu. Može se upotrebljavati na različite načine: injektiranjem, premazom, posipanjem kao granulati ili kao tekućina<sup>12</sup>.

### ***Obrada otpadnih voda***

Kao što je ranije spomenuto, kvaliteta vode prati se kroz pokazatelje kao što su: fizikalno-kemijski, ekotoksiološki, organski i anorganski, a ispitivanje kvalitete voda provode kvalificirani laboratoriji. Otpadna voda industrijskih postrojenja je u većini slučajeva opterećena visokim sadržajem tvari organskog i/ili anorganskog podrijetla, različitim mineralima i metalima, vrlo često i toksičnim i/ili kancerogenim tvarima koje često imaju kancerogeno djelovanje. Koncentracije onečišćenja se prije ispuštanja u okoliš moraju svesti na maksimalno dozvoljene vrijednosti koje su propisane zakonom.

Obrada otpadnih voda predstavlja postupak djelomičnog smanjenja količina onečišćujućih tvari do propisanih vrijednosti odnosno uklanjanja istih u potpunosti. Razni postupci obrade voda često se kombiniraju, ovisno o tehnologiji, sastavu otpadne vode koja ulazi u sustav obrade i o koncentracijama na izlazu. Ispuštena otpadna voda najčešće se pročišćava fizikalnim postupcima<sup>1</sup>.

Procesi pročišćavanja otpadnih voda ovise o onečišćenjima koja se u njima nalaze i na taj način se i dijele na:

- Mehanički procesi- uklanjaju se grube nečistoće koje su u obliku krupnih lebdećih ili suspendiranih tvari,
- Fizikalni procesi- uklanjaju se suspendirane tvari,
- Kemijski procesi- uklanjaju se koloidne tvari,
- Fizikalno kemijski procesi- uklanjaju se otopljene anorganske i organske tvari,
- Biološki procesi- uklanjaju se organske tvari.

Postupci pročišćavanja mogu se primjenjivati kao zasebni procesi, ali i kao kombinacija dva ili više navedenih procesa. Pročišćavanje se često odvija u nekoliko stupnjeva što ovisi o porijeklu, vrsti i sastavu otpadnih voda. Odabir uređaja za pročišćavanje također ovisi o navedenim uvjetima<sup>5</sup>.

## 2.2. Napredni oksidacijski procesi

Sve veći zahtjevi društva za dezinfekcijom i detoksifikacijom onečišćenih voda različitog porijekla, doveli su u posljednjih nekoliko desetljeća do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija obrade vode. Istraživanja upozoravaju na ogromnu količinu lijekova i medicinskih proizvoda (antibiotici, analgetici, antidepresivi, kemoterapeutici i dr.) otkrivenih u površinskim, podzemnim i pitkim vodama. Kad se k tome pribroji veća opterećenost površinskih i podzemnih voda postojećim pesticidima, jasno se vidi potreba za uvođenjem novih, djelotvornijih sustava za obradu vode.

Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes* - AOPs) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade vode jer pokazuju veliki potencijal za uklanjanje brojnih onečišćivala, kako u homogenim, tako i u heterogenim sustavima.

Oksidacija je prijelaz jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva (elektron-donor) na oksidacijsko sredstvo (elektron-akceptor) koje ima veći afinitet prema elektronima. Ovakve kemijske promjene dovode do redoks reakcija, a u nekim slučajevima mogu nastati i kemijske vrste s nesparenim brojem valetnih elektrona koje se nazivaju slobodnim radikalima. Slobodni radikal je svaka kemijska vrsta (atom ili skupina) koja ima jedan nespareni elektron ili više njih te su stoga vrlo nestabilni i vrlo reaktivni.

Pojam napredni oksidacijski procesi odnose se na procese u kojima se oksidacija prvenstveno odigrava posredovanjem hidroksilnih radikala. Standardni elektrodni potencijal hidroksilnog radikala iznosi 2,85 eV te je poslije fluora ( $E_{red}^{\circ} = 3,05 \text{ eV}$ ) najsnažnije oksidacijsko

sredstvo. Sama primjena AOP-a uključuje a) inicijalno nastajanje jakih oksidacijskih vrsta (npr. OH radikala) i b) njihovu naknadnu reakciju s raznim onečišćivalima u vodi<sup>13</sup>.

Područje primjene AOP-a je široko i obuhvaća: industrijske otpadne vode, komunalne otpadne vode, podzemne vode, VOC, površinske vode, bazene, dezinfekciju te ultračistu vodu<sup>14</sup>.

S obzirom na način provedbe, AOP-i koji se najčešće primjenjuju uključuju različite izvedbe procesa:

- a) procesi koji se provode u prisutnosti UV zračenja (fotoliza),
- b) procesi koji se zasnivaju na primjeni ozona, O<sub>3</sub> (ozonoliza),
- c) procesi koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV/O<sub>3</sub>),
- d) fotokatalitički procesi TiO<sub>2</sub> kao katalizatorom (UV/TiO<sub>2</sub>),
- e) fotokatalitički procesi s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao oksidansom (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- f) Fentonov proces Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u kojima je raspad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kataliziran željezovim ionima,
- g) Fentonu slični procesi (Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe(0)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i dr.<sup>15</sup>

U tablici 2.2. prikazani su najčešći oksidacijski procesi.

**Tablica 2.2.** Najzastupljeniji oksidacijski procesi

<b>Napredni oksidacijski procesi</b>				
<b>Kemijski</b>	<b>Fotokemijski</b>	<b>Fotokatalitički</b>	<b>Električni</b>	<b>Mehanički</b>
O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/O <sub>2</sub> , UV/O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub> , UV/ZnO	visokonaponsko električno pražnjenje (corona, glow)	UZV (ultrazvuk)

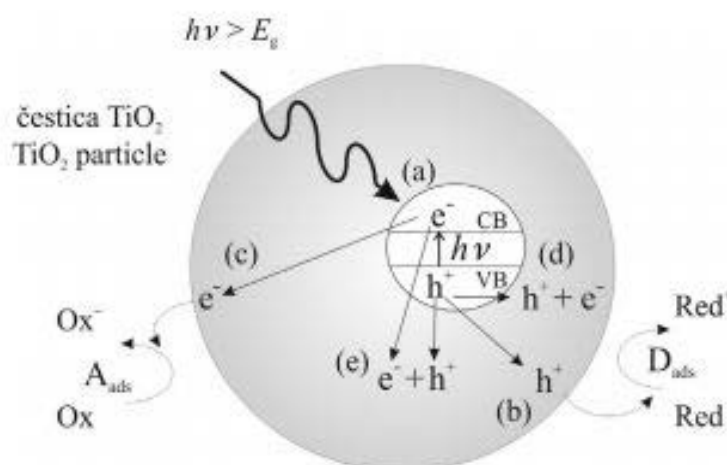
## **Fotokataliza**

Pojam *fotokataliza* poznat je već dugi niz godina, a uveden je 1930.-ih godina. U početku je ovaj pojam podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, a privlačio je pažnju samo usko specijaliziranih znanstvenika. Međutim, s vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijsku metodu pretvorbe sučeve energije postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje i razlikovanje pojmova fotokemije i katalize te konačno dovelo do njihova proučavanja u različitim područjima kemije. Danas pojam *fotokatalizator* označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski produkti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Fotoreakcija ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne pobude fotokemijskih aktivnih reaktanata (koji se lako adsorbiraju) reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori (promotori) kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata<sup>4</sup>.

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valetna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Prazna i vodljiva vrpca odijeljene su energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona,  $E_{bg}$ . Pri sobnoj temperaturi malo je elektrona termički pobuđeno iz valentne u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je  $E_{bg}$  pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr.  $TiO_2$  izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. cca 3,2 eV za anatazni oblik  $TiO_2$ ), elektron  $e_{CB}^-$  prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina  $h_{VB}^+$ :



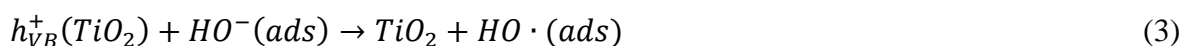
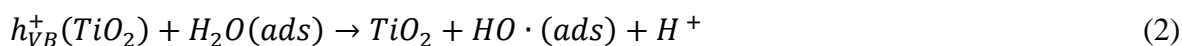
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valetnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorom i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Na slici 2.1. dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na  $TiO_2$ - katalizatoru.



**Slika 2.1.** Glavni proces u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ : a) nastajanje para elektron-šupljina, b) oksidacija adsorbirane molekule D, c) redukcija adsorbirane molekule A, d) rekombinacija na površini čestice, i e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

### Heterogena fotokataliza

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 2.1. a), nastali par  $e_{CB}^- - h_{VB}^+$  može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron-šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina: (1) rekombinacijom uz oslobađanje topline, (2) nakon difuzije do površine poluvodiča fotogenerirani elektroni reagiraju s elektron-akceptorima i (3) fotogenerirane šupljine reagiraju s elektron-donorima adsobiranim na površini poluvodiča. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 2.1. c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja oksidira (voda) (slika 2.1. b). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsobiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini  $\text{TiO}_2$ .



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



Nastali super oksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Fotolizom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO<sub>2</sub>, ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori. U literaturi se navode dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini čestice poluvodiča. Prema mišljenju većine ispitivača do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički model), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli). Heterogena fotokataliza pokazala se kao vrlo uspješna metoda u procesima razgradnje organskih onečišćivala u vodi i zraku.

### ***UV zračenje***

Izvor svjetlosti jedan je od najvažnijih dijelova fotokatalitičkog sustava<sup>4</sup>. UV zračenje primjenjuje se u različitim kemijskim procesima u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali, koji predstavljaju jake oksidanse i omogućavaju visok stupanj razgradnje onečišćivala. UV zračenje može djelovati na organsku tvar prisutnu u vodi na dva različita načina: izravnom ili neizravnom fotolizom (npr. oksidacijom slobodnim radikalima). Ako se molekula probudi UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje čime nastaju čestice s niskim oksidacijskim potencijalom. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko, nakon čega se vraća u osnovno stanje jedni od mogućih



mehanizama (fluorescencija, fosforescencija) ili se razgrađuje dajući različite produkte. Jednostavan mehanizam fotokemijskog procesa može se opisati na sljedeći način:



Ovaj tip zračenje prvobitno je primijenjen za dezinfekciju, budući da su Downes i Bonut 1877. godine otkrili germicidno djelovanje sunčeva zračenja<sup>9</sup>. Danas se UV zračenje najčešće upotrebljava za dezinfekciju vode, u svrhu inaktivacije patogena. Za dezinfekcijske i oksidacijske svrhe uglavnom se primjenjuje UV-C zračenje. Uglavnom se zračenje provodi pri valnoj duljini od 254 nm koju je moguće postići niskotlačnom živinom lampom (razvio ju je Hewitt 1901. godine). Zbog brojnih ograničenja danas se UV zračenje uglavnom primjenjuje u kombinaciji s drugim izvedbama naprednih oksidacijskih procesa<sup>9</sup>. U tablici 2.3. prikazane su valne duljine i energije različitih tipova zračenja.

**Tablica 2.3.** Vrsta zračenja i pripadajuća energija

Zračenje	Valna duljina, nm	Količina energije, kJ Einstein <sup>-1</sup>
IC	>780	<155
VIS	780-400	155-300
UV-A	400-315	300-377
UV-B	315-280	377-425
UV-C	280-100	425-1198
VUV	200-100	598-1200

### ***Fotokatalitički materijali***

Fotokatalitička svojstva određenih materijala primjenjuju se za pretvaranje energije zračenja u kemijsku energiju koja onda uzrokuje oksidaciju odnosno redukciju tvari u svrhu dobivanja korisnih materijala ili u cilju uklanjanja onečišćivala i bakterija prisutnih u vodi i zraku.

Postoji široki spektar poluvodiča koji se mogu koristiti za fotokatalizu, kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ .

Danas pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Da bi odgovarajući fotokatalizator bio prikladan, treba posjedovati sljedeća svojstva: veliku fotoaktivnost, biološku i kemijsku inertnost, otpornost prema fotokoroziji, netoksičnost, nisku cijenu i dostupnost. U današnjim procesima fotokatalitičke oksidacije najviše se primjenjuje titanij (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ). Broj istraživanja u području fotokatalize naglo je porastao nakon otkrića fotokatalitičkih svojstava  $\text{TiO}_2$  te nakon utvrđivanja njegove učinkovitosti pri nastajanju hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja.

Poznato je da  $\text{TiO}_2$  ima izvrsna pigmentacijska svojstva, visoku UV adsorpciju, visoku stabilnost. Takva svojstva mu omogućavaju široku primjenu kao što je fotokatalitička razgradnja različitih spojeva u vodi i zraku. Koristi se u obliku suspenzije ili kao tanki film (ili impregnirani sloj) na odgovarajućem nosaču kod obrade vode.

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) poprima različite kristalne oblike, a najčešće su to anataz i rutil. Treći kristalni oblik je brukit, koji je rijedak i nestabilan. Rutil i anataz kristaliziraju u tetragonalnom kristalnom sustavu, a brukit u rompskom kristalnom sustavu<sup>16</sup>. Anatazni kristalni oblik  $\text{TiO}_2$  ima veću aktivnost nego ostali oblici (brukit i rutil), najlakše se proizvodi te je time i najprikladniji za fotokatalitičke reakcije. Zabranjena zona  $E_{bg} = 3,2$  eV za anatazni oblik odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja valne duljine u UV dijelu spektra od  $\lambda = 384$  nm. Anatazni oblik najčešće je primjenjivani oblik titanijeva dioksida u postupcima katalitičke oksidacije<sup>9</sup>.

Velika energija zabranjene zone i mogućnost apsorpcije samo UV-zračenja, koje čini 6 % Sunčevog spektra, predstavlja ograničavajući faktor u primjeni  $\text{TiO}_2$  u komercijalne svrhe. Međutim, mnoge pozitivne značajke  $\text{TiO}_2$  kao poluvodičkog fotokatalizatora mogu se najčešće primjenjivati u fotokatalitičkim istraživanjima ciljem pročišćavanja voda. Najčešće upotrebljavani oblik u fotokatalizi je anataz, jer pokazuje najveću aktivnost te posjeduje najbolji odnos fotoaktivnosti i stabilnosti<sup>17</sup>.

## 2.3. Fotokatalitički reaktori

### *Cijevni reaktori*

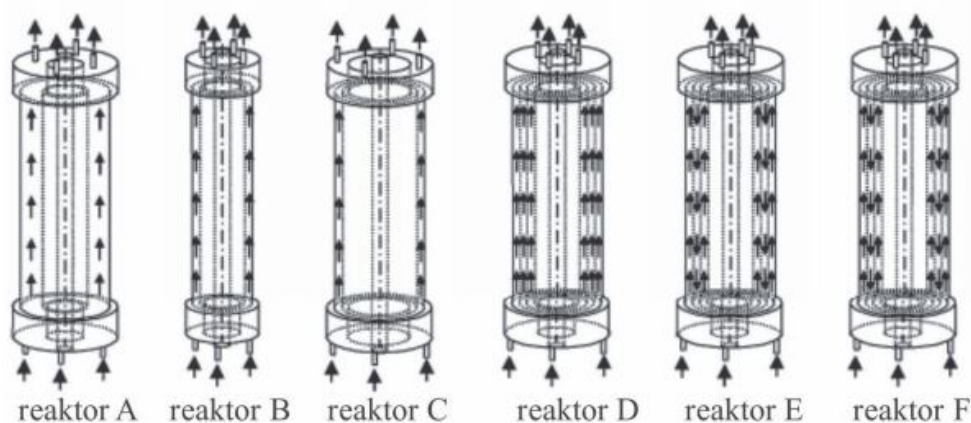
Cijevni fotoreaktori ubrajaju se u najpopularnije fotokatalitičke reaktore, što je vjerojatno rezultat njihove jednostavne izvedbe. Osnovna im je značajka da onečišćeni plin prolazi uzduž cijevi koji sadrži katalizator u nekom od mogućih oblika: tanki sloj na stijenci, fluidizirane čestice, monolitni oblik ili u praškastom obliku na odgovarajućem nosaču. Postoje različite izvedbe cijevnih reaktora, kao što su reaktori s praškasti slojem  $\text{TiO}_2$  (najčešće Degussa P25) deponiranim na porozni nosač, reaktori s vrtložnim slojem, cijevni reaktori s deponiranim slojem na unutarnjoj stijenci, reaktori ispunjeni nepokretnim slojem koji se sastoji od zrna fotokatalizatora, plazma-reaktori, monolitni cijevni reaktori i dr.

Dvije izvedbe cijevnih reaktora koje pobuđuju najviše interes istraživača su:

- a) Monoliti cijevni reaktor
- b) Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora.

### *Anularni reaktori*

Anularni reaktor je posebna vrsta cijevnog reaktora koji se sastoji od dva koncentrična cilindra, najčešće staklena. Koncentrični cilindri se obično izrađuju od borosilikatnog stakla, koje je propusno za UV-zračenje. Reakcijska smjesa prolazi kroz prostor između dva cilindra. Kroz plašt struji medij za grijanje ili hlađenje. Jednoliko ozračivanje reaktora ostvaruje se uporabom centralno postavljene, najčešće UV-lampe, koja je smještena u unutarnjem cilindru. Na slici 2.6. prikazane su različite izvedbe anularnih fotokatalitičkih reaktora<sup>4</sup>.



**Slika 2.6.** Usporedba različitih izvedbi anularnih fotokatalitičkih reaktora. A) anularni reaktor za velika vremena zadržavanja, B) i C) anularni reaktor za mala vremena zadržavanja, D) višecijevni anularni reaktor s paralelnim tokom, E) i F) višecijevni anularni reaktor sa serijskim tokom

Anularni reaktor najčešće se koristi u praksi, jer je jedan od najučinkovitijih reaktora za fotokatalitičku primjenu. U fotoreaktorima uobičajeno se provode reakcije fotolize i fotokatalize, pri čemu za reakciju fotolize nije neophodna prisutnost fotokatalizatora. Fotoreaktor je uvijek opremljen odgovarajućim izvorom zračenja, koji inicira reakciju fotolize, odnosno fotokatalize. Zadatak izvora zračenja je omogućavanje jednolikog raspršivanja svjetla na površini fotokatalizatora te postizanje zadovoljavajućeg kontaktnog kuta između reaktanta i katalizatora<sup>7</sup>. Primjer anularnog reaktora je foto-CREC-reaktor za obradu zraka<sup>4</sup>.

### ***Pločasti fotoreaktori***

Ovu izvedbu reaktora karakterizira tanak sloj fotokatalizatora koji se nanosi na ravan ili valovit („cik-cak“) nosač, obično izrađen od stakla ili metala, tako da je tok onečišćenog zraka paralelan s pločom fotokatalizatora. Izvor UV-zračenja može biti smješten unutar ili izvan reaktora, pri čemu u reaktor prodire kroz staklo prozora. Staklo je postavljeno tako da ulazni i izlazni tok reakcijske smjese postiže ujednačen i potpuno razvijen tok uz ploču fotokatalizatora. Pločasti tipovi reaktora vrlo su jednostavni za izradu i analizu i zbog toga se često upotrebljavaju za dobivanje kinetičkih podataka prijeko potrebnih pri modeliranju složenijih sustava, primjerice anularnog reaktora<sup>4</sup>.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada navedene su korištene kemikalije i instrumenti, dan je pregled radnih uvjeta i opisana je provedba mjerenja.

#### 3.1. Korištene kemikalije

U tablici 3.1. navedene su kemikalije koje su korištene tijekom rada.

**Tablica 3.1.** *Popis kemikalija*

<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>
Ultračista voda	-
CH <sub>3</sub> CN-acetonitril (ACN), HPLC čistoće	<i>J.T. Baker</i>
CH <sub>3</sub> COOH-octena kiselina, 99,66% čistoće	<i>Lachner</i>
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - mravlja ili metanska kiselina, 99%čistoće	<i>Merck</i>
TiO <sub>2</sub> - titanijev dioksid, N-TiO <sub>2</sub> , 20%-tna suspenzija	<i>Cinkarna Celje</i>
TiO <sub>2</sub> P25	<i>Degussa/Evonik</i>
Imidaklopid, analitički standard PESTANAL	<i>Sigma Aldrich</i>
Boxer 200SL, 200g/L imidaklopid	<i>Chromos Agro</i>

#### 3.2. Provedba mjerenja i opis aparature

U tablici 3.2. dan je pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija, a na slikama 3.1. i 3.2. prikazan je eksperimentalni sustav na kojem su provedena mjerenja.

**Tablica 3.2.** *Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena reakcija*

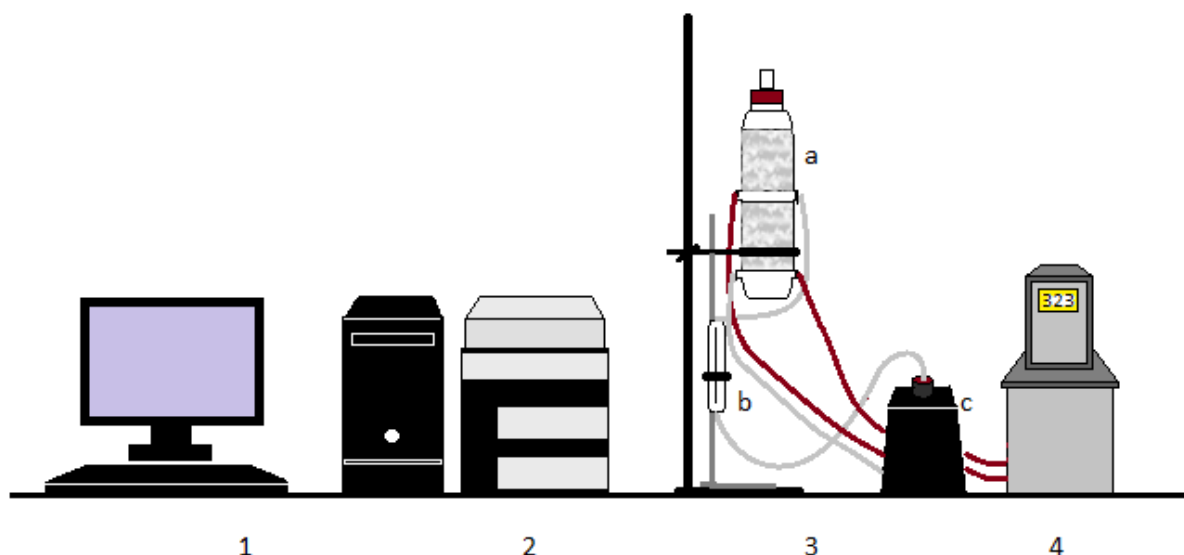
<b>Parametar</b>	<b>Vrijednost</b>
Koncentracija imidakloprida, ppm	10
Temperatura, °C	30
Protok recirkulacije, L/min	1,4
Izvor zračenja	<i>Arcadia natural sunlight</i> lampa (8W) UV-C lampa (8W) UV-A lampa (8W) UV-A lampa (15W)

Koncentracija katalizatora u suspenziji, g/L	0,25 (N-TiO <sub>2</sub> )
	0,25 (TiO <sub>2</sub> P25)
	0,05-0,5 (UVC-TiO <sub>2</sub> P25)

Ekperimenti su provedeni u anularnom fotoreaktoru s dvostrukom stijenkom, koji posjeduje otvore za prolaz reakcijske smjese uzduž reakcijskog prostora i otvore za uvođenje medija (voda) u plašt pomoću kojeg se postiže odgovarajuća temperatura u reaktoru. Reaktor je izrađen iz borosilikatnog stakla, koje je propusno za ultraljubičasto zračenje ( $d=4,5$  cm,  $h=40$  cm,  $V=450$  mL). Temperatura u reaktoru održavana je pomoću termostata protočnog tipa, uz recirkulaciju vode zadane temperature kroz plašt reaktora. Pomoću peristaltičke pumpe reakcijska smjesa je cirkulirala kroz reaktor. Unutar reaktora smještena je kiveta izrađena od kvarcnog stakla u kojoj je smješten izvor zračenja. Tijekom provođenja eksperimenata reaktor je obložen aluminijskom folijom radi smanjenog gubitka zračenja i povećanog iskorištenja zračenja. Intenzitet zračenja mjereno je UVX radiometrom (UVP) (Prilog, tablica 8.1. i 8.2.), uz odgovarajuće senzore: UVX-36 za UV-A i UVX-25 za UV-C zračenje. Na početku i na kraju eksperimenta mjerena je pH vrijednost reakcijske smjese koja nije održavana konstantnom tijekom reakcije.

Na slici 3.1. prikazan je shematski prikaz eksperimentalne aparature koja se sastojala od:

1. računala,
2. tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti HPLC (*Shimadzu*),
3. a-anularni fotoreaktor, b- mjerač protoka, c- peristaltička pumpa (*Gilson*),
4. protočni termostat (*Julabo*, model *ED-Heating Immersion Circulator*).



**Slika 3.1.** Shematski prikaz eksperimentalne aparature



**Slika 3.2.** Anularni fotokatalitički reaktor

U ovom radu provedena je fotokatalitička razgradnja imidakloprida. Reakcija je provedena pri različitim radnim uvjetima (pH, valna duljina zračenja, koncentracija katalizatora). Istraživanje je uključivalo primjenu komercijalnog titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$  P25; *Degussa/Evonik*), komercijalnog  $\text{TiO}_2$  P25 izloženog djelovanju UVC zračenja prije provedbe fotokatalitičke razgradnje i dušikom dopiranom  $\text{TiO}_2$ . Analiza je provedena u određenim vremenskim intervalima, uzimanjem alikvota reakcijske smjese (0,5 mL). Uzorak se filtrira i potom injektira preko šprice u petlju za injektiranje. Prvih sat vremena uzorak se uzimao svakih 15 minuta, a nakon sat vremena svakih pola sata. Provedena je i TOC analiza (ukupni organski ugljik) svakih sat vremena.

### 3.3. Analiza katalizatora

Istraživanje je uključivalo primjenu nekoliko fotokatalizatora: a) komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 bez prethodne predobrade, b) komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 prethodno izloženog djelovanju UVC zračenja i c) TiO<sub>2</sub> dopiranog dušikom (proizveden u Cinkarni Celje).

Priprava komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 izloženog djelovanju UVC zračenja prije provedbe fotokatalitičke razgradnje uključuje niz postupaka. U tikvicu je pripremljena otopina masene koncentracije 0,01 g/mL otapanjem komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 u vodi. Suspenzija katalizatora je potom osvijetljavana UVC Hg lampom 1 h u reaktoru, uz miješanje pomoću magnetske miješalice. Nakon osvijetljavanja pH otopine podešen je ispod 3 u svrhu taloženja katalizatora. Nakon toga, smjesa je dekantirana i istaloženi UVC-TiO<sub>2</sub> stavljen je na sušenje.

### 3.4. Karakterizacija katalizatora

#### *A) Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)*

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

Uzorci su karakterizirani rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) na uređaju *Shimadzu, XRD-6000* uz °CuK $\alpha$  zračenje u rasponu između od 10° i 70° 2 $\theta$  u različitim režimima snimanja.

#### *B) Difuzna refleksijska spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom području (UV/Vis-DRS)*

Analiza optičkih svojstava amorfni i kristaliničnih materijala pomoću UV/Vis spektra elektromagnetskog zračenja predstavlja praktičan način dobivanja informacija o elektronskoj strukturi materijala i elektronskih tranzicija do kojih dolazi pod utjecajem elektromagnetskog



zračenja. Najznačajnija informacija o elektronskoj strukturi, posebice za poluvodiče, je širina zabranjene zone.

Istraživani uzorci spektroskopski su analizirani u UV/Vis spektru zračenja u režimu potpune refleksije, u integriranoj sferi uređaju *Perkin Elmer Lambda 35*.

### 3.5. Analiza reakcijske smjese

#### A) *Tekućinska kromatografska analiza visoke djelotvornosti (HPLC)*

Primjenom tekućinske kromatografije analiziran je sastav reakcijske smjese na izlazu iz reaktora. Za tu svrhu primijenjen je tekućinski kromatograf s karakterističnim udjelima sastojaka mobilne faze (30:70 acetonitril/voda, 0,3% mravlje kiseline). Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 3.4. Akvizicija i obrada dobivenih rezultata na kromatogramu provedena je na računalu u sklopu programskog paketa *Shimadzu LC Solution*. Primjenom baždarnog dijagrama koji prikazuje ovisnost površine kromatografskih pikova o koncentraciji standardne otopine imidakloprida (Prilog slika 7.1.) određena je koncentracija imidakloprida u reakcijskoj smjesi.

**Tablica 3.3.** *Uvjeti kromatografske analize*

kolona	<i>Agilent Zorbax SB C18</i>
veličina čestica	5 $\mu\text{m}$
dimenzije kolone	46 x 250 mm
valna duljina detektora	260 nm
mobilna faza	ACN/H <sub>2</sub> O (30:70), 0,3 % HCOOH
protok kroz sustav	1 mL/min
radna temperatura kolone	40 °C
volumen injektiranja	100 $\mu\text{L}$
trajanje analize	10 min
tlak u koloni	66 MPa

#### B) *Ukupni organski ugljik (TOC)*

Ukupni organski ugljik u reakcijskoj smjesi određen je na TOC-V<sub>CSN</sub> analizatoru ugljika (*Shimadzu*) primjenom TOC-V *Sample table Editor* softvera (slika 3.4.). Prije analize svi su

uzorci profiltrirani i razrijeđeni na ukupni volumen od 10 mL (zbog potrebnog volumena za analizu koji iznosi oko 8 mL). Određena količina uzorka injektira se u instrument gdje se u slijedećem koraku spaljuje. Pritom se ukupni organski ugljik mjeri kao ukupna količina razvijenog CO<sub>2</sub> nedisperzivnom infracrvenom (IR) analizom u plinovitoj fazi. Koncentracija ukupnog organskog ugljika određena je na temelju prethodno izrađene baždarne krivulje uz pomoć kalijevoghidroftalata kao standarda (Prilog, slika 7.9).



**Slika 3.4.** *TOC-V<sub>CSN</sub> analizator (Shimadzu)*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

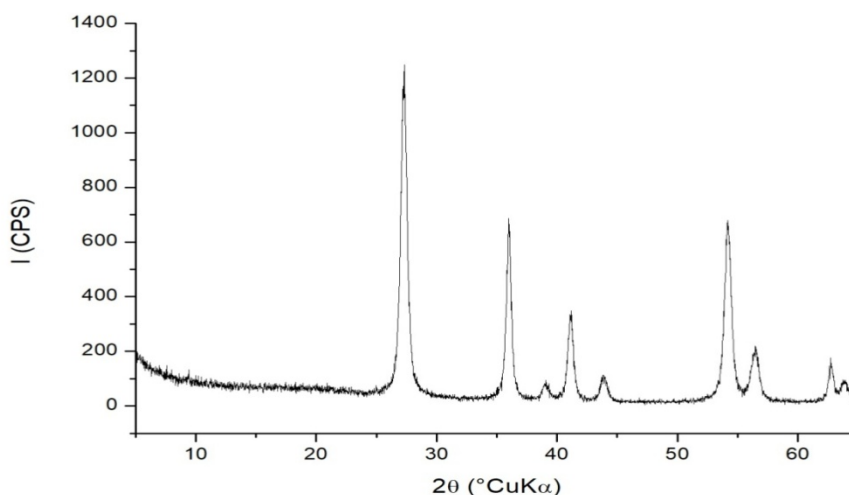
Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u anularnom fotokatalitičkom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese. U unutrašnjoj cijevi anularnog reaktora bio je smješten izvor zračenja (*Arcadia natural sunlight* lampa, UV-A i UV-C lampa). Reakcija je provedena pri različitim radnim uvjetima (pH, valna duljina zračenja, koncentracija katalizatora). Istraživanje je uključivalo primjenu komercijalnog titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$  P25; *Degussa/Evonik*), komercijalnog  $\text{TiO}_2$  P25 izloženog djelovanju UVC zračenja prije provedbe fotokatalitičke razgradnje i dušikom dopiranom  $\text{TiO}_2$  (Cinkarna Celje).

### 4.1. Karakterizacija katalizatora

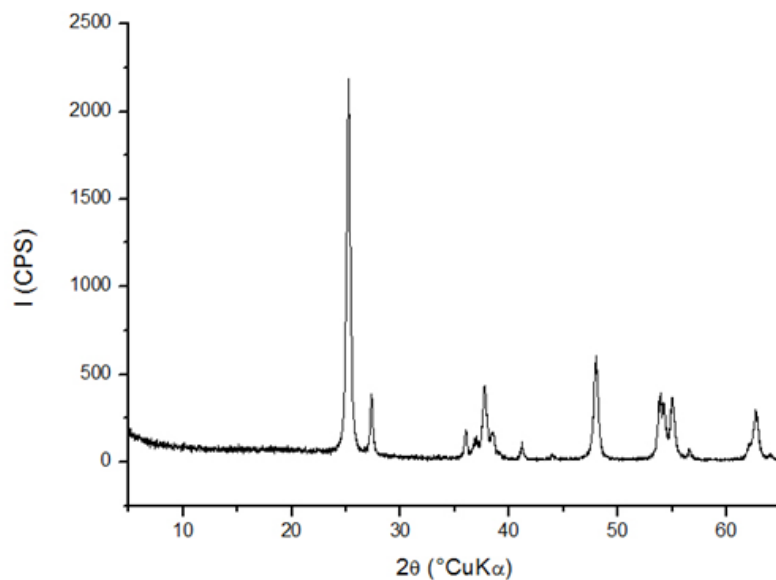
Kristalna struktura katalizatora korištenih u ovom radu ( $\text{N-TiO}_2$  i  $\text{UVC-TiO}_2$ ) određena je rendgenskom difrakcijom. Također je provedena dodatna karakterizacija primjenom difuzne refleksijske spektroskopije (*UV/Vis-DRS*) pomoću koje je istražen elektronski prijelaz u poluvodičkom materijalu.

#### *Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)*

Na slikama 4.1. i 4.2. prikazani su XRD spektri  $\text{N-TiO}_2$  (Cinkarna Celje) i  $\text{UVC-TiO}_2$  (modificirani P-25, *Degussa/Evonik*) uzoraka. Na temelju širine karakterističnih difrakcijskih maksimuma može se zaključiti da su uzorci kristalinični, odnosno sastoje se od relativno velikih kristala.



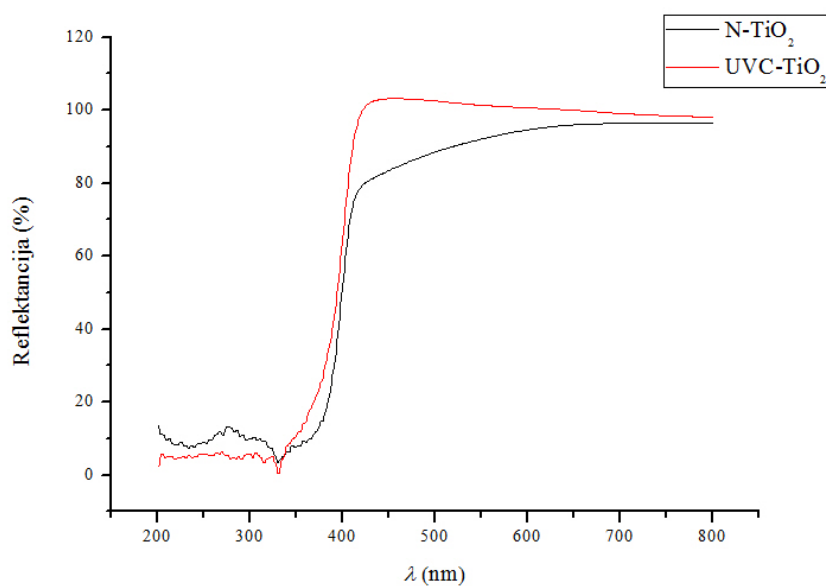
**Slika 4.1.** XRD  $\text{N-TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  dopiran dušikom, Cinkarna Celje)



**Slika 4.2.** XRD UVC-TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> P25 tretiran UVC zračenjem)

#### *Difuzna refleksijska spektroskopija (UV/Vis-DRS)*

Da bi se odredila širina zabranjene zone za pripremljene uzorke fotokatalizatora snimljeni su spektri na spektrofotometru s integriranom sferom u području valnih duljina 200-800 nm u režimu rada potpune refleksije. Na slici 4.3. prikazan je UV/Vis-DRS spektar za oba uzorka fotokatalizatora (N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub>). Vidljivo je da obadva uzorka apsorbiraju pri nižim valnim duljinama (UV područje), odnosno pri ovim valnim duljinama refleksija je bliska nuli, a raste prema većim valnim duljinama.



**Slika 4.3.** Usporedni prikaz UV/VIS spektara N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub>

Postupak određivanja energije zabranjene zone iz UV/Vis difuznog refleksijskog spektra sastoji se u primjeni Taucove metode. Postupak se temelji na jednadžbi :

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_{bg}) \quad (10)$$

gdje je:

$h$ - Plankova konstanta,

$\nu$ -frekvencija zračenja,

$\alpha$ -apsorpcijski koeficijent,

$E_{bg}$ - energija zabranjene zone,

$A$ - konstanta proporcionalnosti,

$n$ -konstanta ovisna o prirodi prijelaza.

Vrijednost  $n$  direktno ovisi o vrsti prijelaza do kojeg dolazi u zabranjenoj zoni:

$n=1/2$  (direktni dozvoljeni prijelaz)

$n= 3/2$  (direktni zabranjen prijelaz)

$n= 2$  (indirektni dozvoljeni prijelaz)

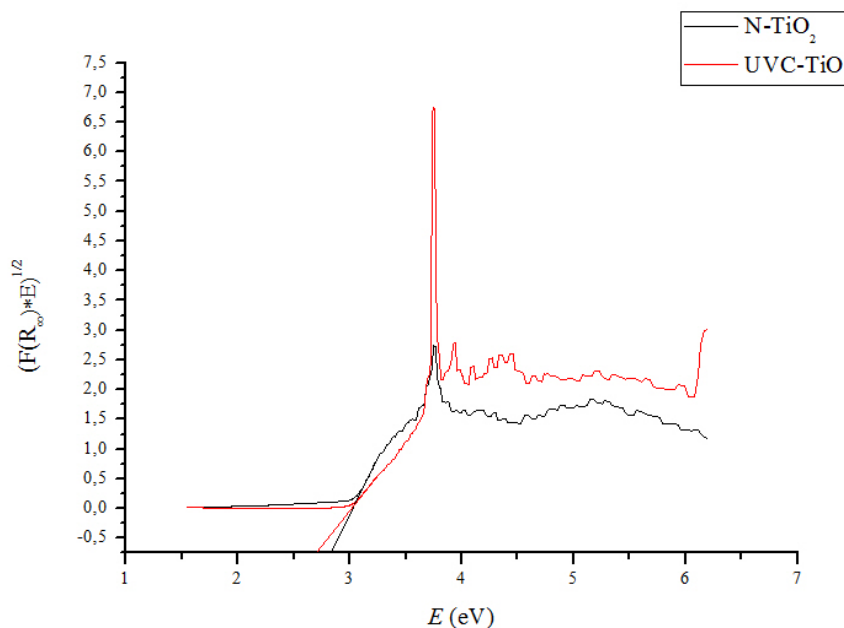
$n= 3$  (indirektni zabranjeni prijelaz)

Difuzijski refleksijski spektar transformira se u Kubelka-Munk funkciju,  $F(R_{\infty})$  koja je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu. Apsorpcijski koeficijent se zamjenjuje sa  $F(R_{\infty})$  te jednadžba poprima izgled:

$$(h\nu F(R_{\infty}))^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_{bg}) \quad (11)$$

Zatim se grafički prikazuje ovisnost funkcije  $h\nu F(R_{\infty})^{\frac{1}{n}}$  o  $h\nu$ . Važno je napomenuti da se jedinica za  $h\nu$  izražava u eV a njezin odnos prema valnoj duljini  $\lambda$  (nm) postaje  $h\nu=1239.7/\lambda$ .<sup>18</sup>

Primjenom Taucova izraza na slici 4.4. prikazana je ovisnost  $(F(R)\times E o E)^{1/2}$  za indirektni prijelaz elektrona. U početnom linearnom dijelu krivulje određena je vrijednost energije zabranjene zone poluvodiča,  $E_{bg}$  za indirektni prijelaz elektrona.



**Slika 4.4.** Indirektni prijelaz elektrona

Linearni segmenti dobivenih krivulja ekstrapolirani su na apscisu, a energija definirana sjecištem pravaca i apscise odgovara graničnoj energiji upadnog zračenja koja je dovoljna da se pobudi elektron s vrha valentne vrpce poluvodiča na skok na dno vodljive vrpce, odnosno energiji koja odgovara zabranjenoj zoni. Elektroni koji imaju energije manje od  $E_{bg}$  ne mogu savladati energijsku barijeru. U tablici 4.1. prikazane su dobivene vrijednosti  $E_{bg}$  iz dobivenih krivulja (slika 4.4.).

**Tablica 4.1.** Vrijednosti  $E_{bg}$  dobivene iz krivulja ovisnosti  $(F(R) \times E)^n$  o  $E$  (slika 4.4.)

Fotokatalizator	Indirektni prijelaz (eV)	Literaturna vrijednost (eV)
N-TiO <sub>2</sub>	2,85	2,8
UVC-TiO <sub>2</sub>	2,65	2,6
TiO <sub>2</sub> P25	-	3,2 <sup>19</sup>

Dobivene razlike u širini zabranjene zone između eksperimentalno dobivenih i literaturnih vrijednosti istraživanih poluvodiča pripisuju se promjenama u čistoći, stehiometriji, veličini kristalita, defektima, itd. Smatra se da je prijelaz zabranjene zone u N-TiO<sub>2</sub> i UVC-TiO<sub>2</sub> indirektan ili neizravan (indirektni poluvodiči). Stoga se dobiveno slaganje eksperimentalno

određene zabranjene zone s literaturnom vrijednošću može ocijeniti prihvatljivim. Iz ovih zapažanja može se zaključiti da je Taucova metoda praktičan način određivanja širine zabranjene zone kod poluvodiča. Međutim, primjenom ove metode nije moguće precizno utvrditi jeli poluvodič izravan ili neizravan, budući da je, bez obzira na  $n$  (2 ili  $\frac{1}{2}$ ), dio Taucove krivulje uvijek linearan<sup>20</sup>.

## 4.2. Testiranje kinetičkog modela

Kako bi se provjerila prikladnost modela za opis razgradnje imidakloprida, provedeno je testiranje eksperimentalnih rezultata na predloženi model. Pritom je Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model uvršten u reaktorski model kotlastog reaktora.

Reaktorski model:

$$r_F V = -\frac{dc_I}{dt} \quad (12)$$

Langmuir-Hinshelwoodov model:

$$r_F = \frac{k K_{ad} c_I}{1 + K_{ad} c_I} \quad (13)$$

Pod pretpostavkom da adsorpcija ne utječe značajno na ukupnu brzinu reakcije, može se uvesti prividna konstanta brzine reakcije ( $k_{app}$ ), koja zamjenjuje ravnotežnu konstantu adsorpcije ( $K_{ad}$ ) i konstantu brzine reakcije ( $k$ ).

$$K_{ad} c_I \gg 1 \quad (14)$$

$$k K_{ad} = k_{app} \quad (15)$$

Kad se ove pretpostavke uzmu u obzir, jednadžba kinetičkog modela prelazi u oblik:

$$r_F = k_{app} c_I \quad (16)$$

gdje je

$$k K_{ad} c_I = k_{app} c_I \quad (17)$$

$k_{app}$  se može, radi jednostavnijeg pisanja, zamijeniti s  $k$ .

Uvrštavanjem kinetičkog u reaktorski model slijedi:

$$-\frac{dc_I}{dt} = kc_I \quad (18)$$

$$-\frac{dc_I}{c_I} = kdt \quad (19)$$

$$-\int_{c_{I0}}^{c_I} \frac{dc_I}{c_I} = k \int_0^t dt \quad (20)$$

Integriranjem se dobiva:

$$-\ln \frac{c_I}{c_{I0}} = kt \quad (21)$$

odnosno antilogaritmiranjem:

$$\frac{c_I}{c_{I0}} = e^{-kt} \quad (22)$$

Iz prethodno napisanog analitičkog izraza jednostavno se može numerički odrediti konstanta brzine reakcije,  $k$ . Modelom se pokušava predvidjeti kinetika reakcije, a njegova prikladnost određuje se odstupanjem teorijski predviđenih od eksperimentalnih vrijednosti. Kao kriterij slaganja obično se uzima korijen srednjeg kvadratnog odstupanja (eng. *root-mean-square deviation*, RMSD):

$$\text{RMSD} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{\text{exp},i} - y_{\text{teor},i})^2} \quad (21)$$

pri čemu je:

$$y = \frac{c_I}{c_{I0}} \quad (22)$$

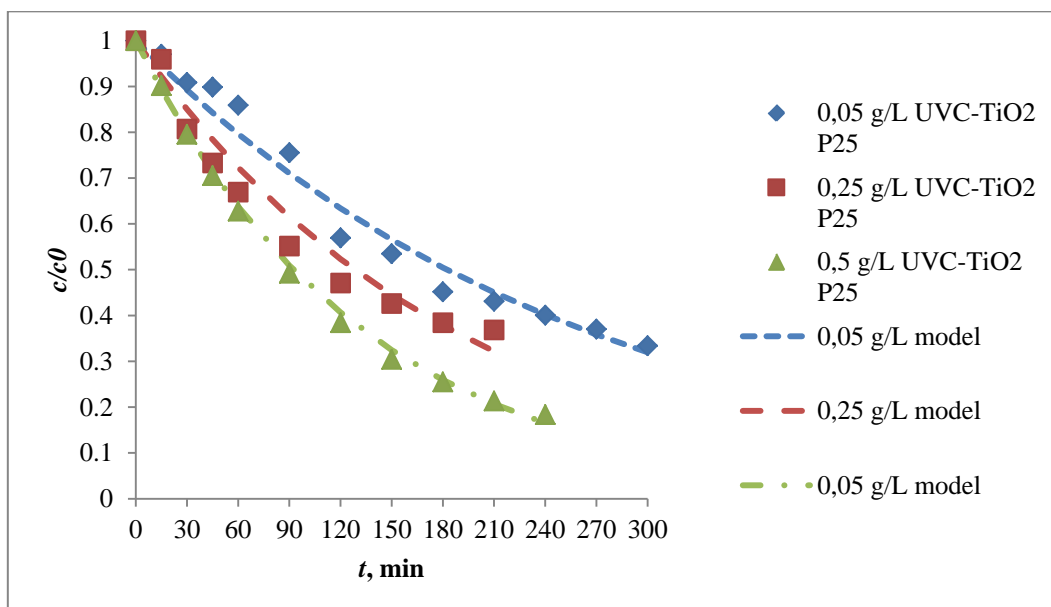
### 4.3. Fotorazgradnja imidakloprida

Fotokatalitička razgradnja imidakloprida provedena je izborom prikladnog izvora zračenja i valnih duljina zračenja te primjenom različitih masa fotokatalizatora. Kao što je ranije navedeno, istraživanje je uključivalo primjenu različitih izvedbi fotokatalizatora: a) komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 (bez prethodne obrade), b) komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 prethodno izloženog djelovanju UVC zračenja i c) TiO<sub>2</sub> dopiranog dušikom (Cinkarna Celje). U svim eksperimentima korišten je suspenzijski anularni fotokatalitički reaktor.



### Utjecaj koncentracije katalizatora

Na slici 4.5. dan je grafički prikaz utjecaja koncentracije UVC-TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora na razgradnju imidakloprida uz primjenu simuliranog Sunčevog zračenja, tj. *Arcadia* lampe.



**Slika 4.5.** Utjecaj koncentracije katalizatora UVC-TiO<sub>2</sub> P25 (0,05 g/L- 0,5 g/L)

**Tablica 4.2.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite koncentracije UVC-TiO<sub>2</sub>

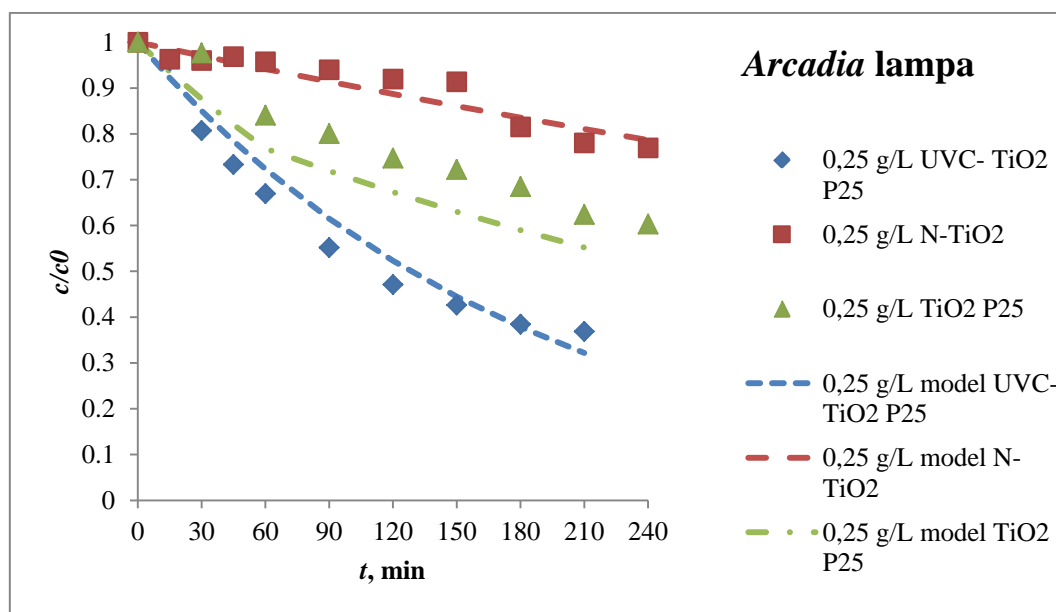
Parametri	k, min <sup>-1</sup>	SD
UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,05 g/L	0,0038	0,0104
UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0054	0,0134
UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,5 g/L	0,0075	0,0038

Iz grafičkog prikaza promjene koncentracije imidakloprida s vremenom osvjetljavanja (slika 4.5.), kao i iz tabličnog prikaza procijenjenih vrijednosti konstanti brzina reakcije, vidljivo je da s porastom koncentracije fotokatalizatora raste stupanj razgradnje, odnosno pripadajuća konverzija reaktanta. Moguće objašnjenje je da s porastom koncentracije fotokatalizatora u ispitivanom rasponu od 0,05 do 0,5 g/L, raste i broj katalitički aktivnih centara dostupnih za adsorpciju reaktanta, pobuđivanje aktivnih centara i/ili nastajanje slobodnih radikala. Također se može vidjeti da model podjednako dobro opisuje dobivene eksperimentalne rezultate. U prilogu (slika 7.10) prikazana je promjena koncentracije organskog ugljika s vremenom, pri

čemu je nađeno da je sadržaj ugljika najmanji pri najmanjoj koncentraciji katalizatora 0,05 g/L, što ukazuje na relativnu nisku mineralizaciju.

### Usporedba aktivnosti različitih fotokatalizatora

Na slikama 4.6. i 4.7. prikazane usporedbe aktivnosti izučavanih fotokatalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; N-TiO<sub>2</sub>) pri istim uvjetima rada: koncentraciji 0,25 g/L, temperaturi 30°, protoku recirkulacije 1,4 L/min uz primjenu Arcadia lampe i UVA- 15 W.



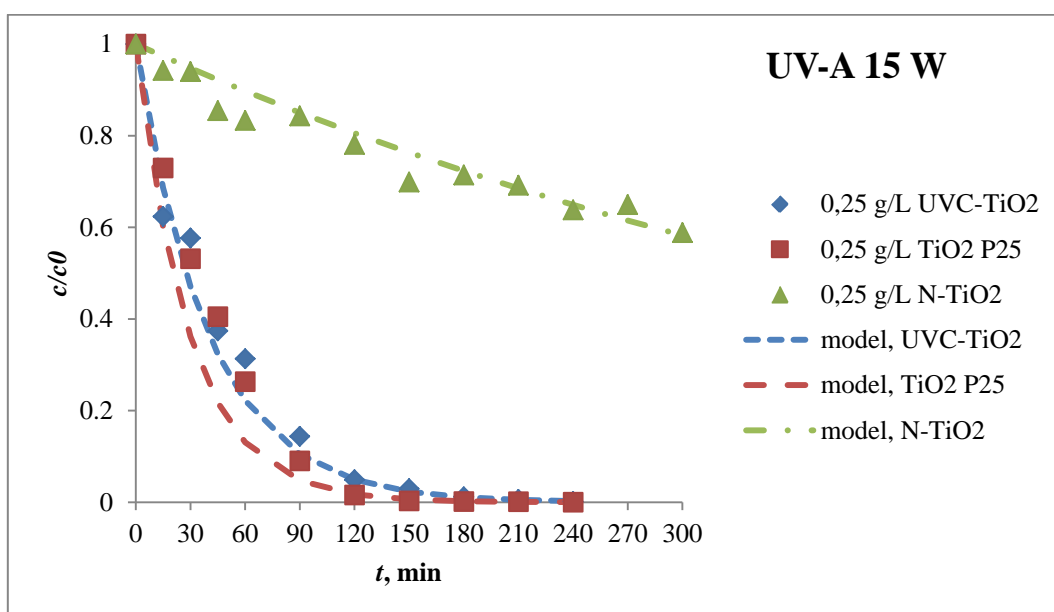
**Slika 4.6.** Usporedba katalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; N-TiO<sub>2</sub>) pri istim uvjetima razgradnje imidakloprida (radni uvjeti:  $c_{10}=0,25$  g/L,  $T=30^{\circ}$ ,  $Q_R=1,4$  L/min ), uz primjenu Arcadia lampe (simulirano Sunčevu zračenje)

**Tablica 4.3.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite katalizatore

Parametri		k, min <sup>-1</sup>	SD
Arcadia lampa	UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0054	0,0134
	N-TiO <sub>2</sub> ; 0,25 g/L	0,0022	0,0067
	TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0010	0,2485

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je UVC-TiO<sub>2</sub> pokazao najbolju aktivnost u ispitanim uvjetima provedbe fotokatalitičkih eksperimenata uz primjenu simuliranog

Sunčevog zračenja (*Arcadia* lampa), zatim slijedi TiO<sub>2</sub> P25, a najlošiji rezultati dobiveni su primjenom dušikom dopiranog N-TiO<sub>2</sub> (slika 4.6., tablica 4.3). Dobiveni rezultati iznenađujući su s obzirom na karakteristične vrijednosti za  $E_{bg}$  navedene u tablici 4.1. te imajući u vidu da N-TiO<sub>2</sub> prema podacima proizvođača pokazuje zadovoljavajuću aktivnost pri fotokatalitičkoj razgradnji drugih onečišćivala (npr. NO<sub>x</sub>) u uvjetima simuliranog Sunčevog zračenja. Rezultati dobiveni primjenom UVC-TiO<sub>2</sub> P25 fotokatalizatora u skladu su s očekivanjima, međutim potrebno je provesti dodatne karakterizacije da bi se utvrdilo postoji li povezanost između fizičko-kemijskih i katalitičkih značajki tako pripremljenog fotokatalizatora. Pri fotokatalitičkoj razgradnji imidakloprida uz primjenu UV-A zračenja (P=15W) dobiven je sljedeći niz s obzirom na aktivnost fotokatalizatora: TiO<sub>2</sub> P25 (bez modifikacija) > UVC TiO<sub>2</sub> P25 > N-TiO<sub>2</sub> (slika 4.7., tablica 4.4.).



**Slika 4.7.** Usporedba katalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; N-TiO<sub>2</sub>) pri istim uvjetima razgradnje imidakloprida (radni uvjeti:  $c_{10}=0,25$  g/L,  $T=30^{\circ}$ ,  $Q_R=1,4$  L/min), uz primjenu UV-A 15 W lampe

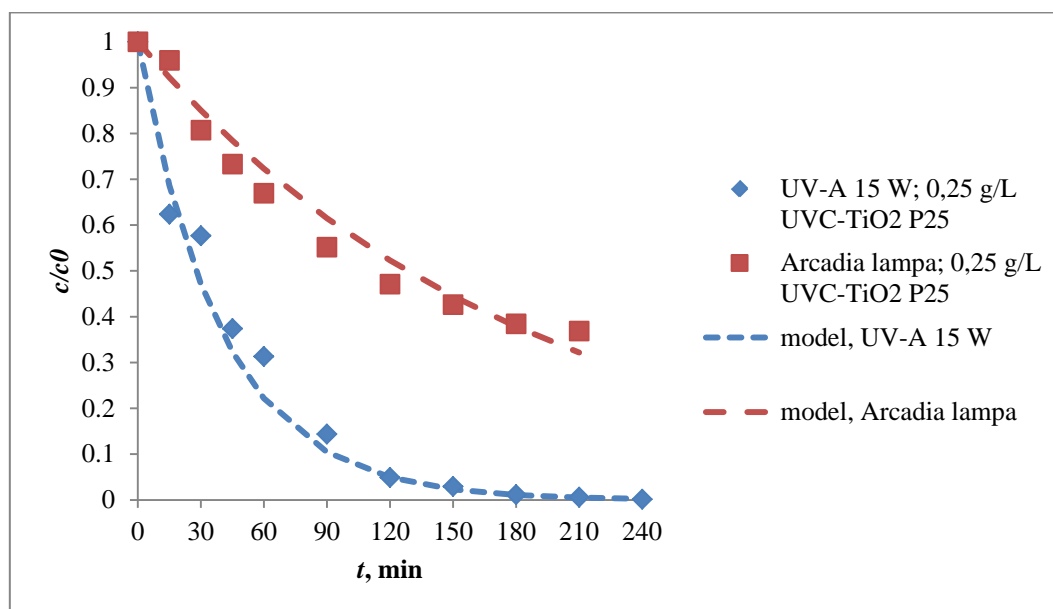
**Tablica 4.4.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite katalizatore

Parametri		k, min <sup>-1</sup>	SD
UV-A 15 W	UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0251	0,0150
	N-TiO <sub>2</sub> ; 0,25 g/L	0,0018	0,0097
	TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0339	0,0315

Prema tome, može se zaključiti da uz primjenu UVA- 15 W lampe najbolju aktivnost pokazuje komercijalni P25 bez prethodno provedenih modifikacija koje bi utjecale na  $E_{bg}$ . Model dobro opisuje reakciju s UV-A 15 W izvorom zračenja, dok su za *Arcadia* lampu odstupanja malo veća.

#### ***Utjecaj intenziteta UV zračenja na razgradnju imidakloprida***

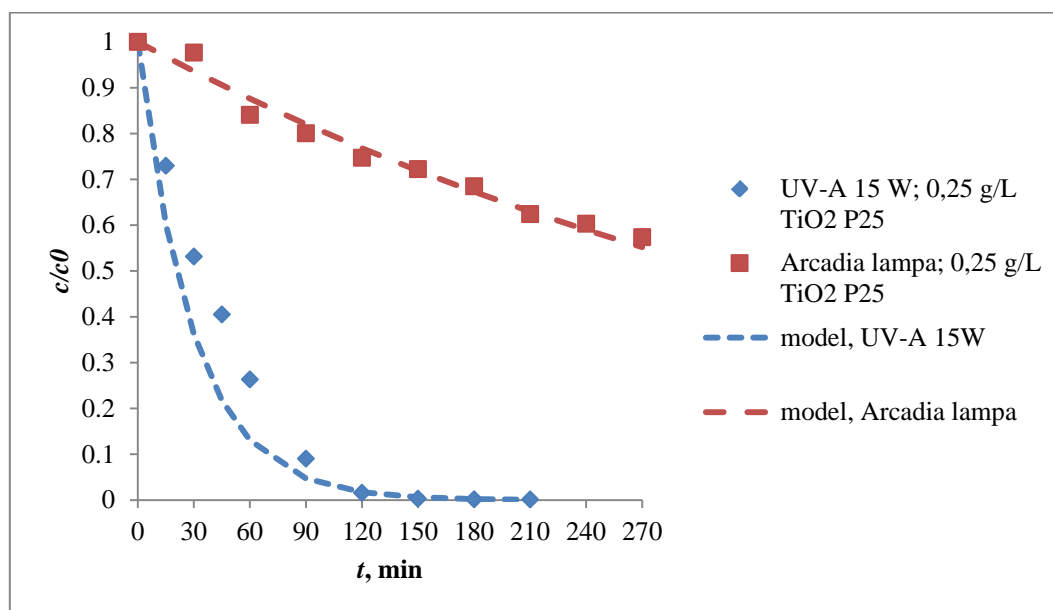
Na slikama 4.8. i 4.9. prikazan je utjecaj intenziteta UV zračenja kao rezultat primjene lampi UV-A 15 W i *Arcadia* 8 W, na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida. Mjerenja su provedena uz koncentraciju fotokatalizatora od 0,25 g/L. Kao što je vidljivo na slici 4.8., odnosno na temelju rezultata navedenih u tablici 4.5. fotokatalizator prethodno izložen djelovanju UVC zračenja (UVC-TiO<sub>2</sub> P25) pokazivao je bolju fotokatalitičku aktivnost u uvjetima pobude primjenom UV-A 15 W, nego uz primjenu simuliranog Sunčevog zračenja, a slični trendovi su dobiveni i uz uporabu komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 fotokatalizatora bez njegove prethodne fotoaktivacije s UV-C zračenjem (slika 4.9., tablica 4.6.). Model dobro opisuje reakciju na njenom početku i završetku, dok do manjih odstupanja dolazi pri srednjim vrijednostima koncentracija u odnosu na početnu koncentraciju.



**Slika 4.8.** Utjecaj intenziteta UV zračenja primijenjenih lampi (UV-A 15W i *Arcadia* 8 W) na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida (0,25 g/L UVC-TiO<sub>2</sub> P25)

**Tablica 4.5.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite izvore zračenja

Parametri	$k, \text{min}^{-1}$	SD
UV-A 15 W, UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0275	0,0150
Arcadia lampa 8W, UVC-TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0054	0,0134



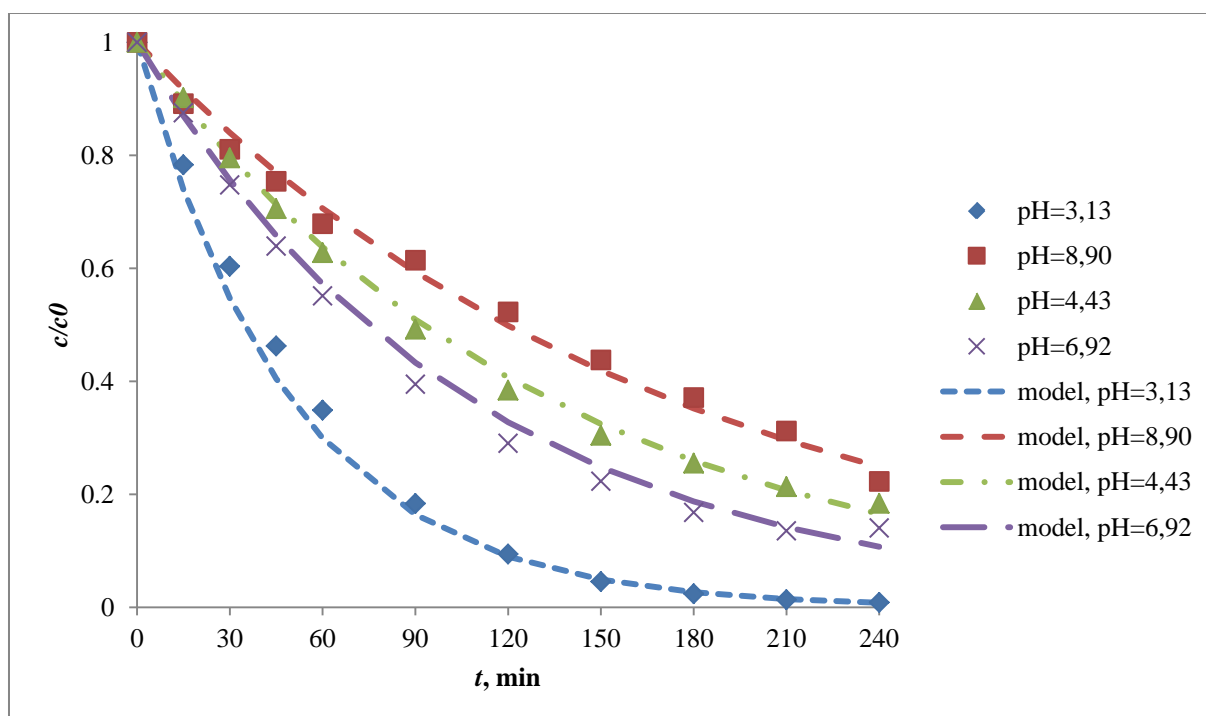
**Slika 4.9.** Utjecaj intenziteta UV zračenja primijenjenih lampi (UV-A 15 W i Arcadia 8 W) na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida (0,25 g/L TiO<sub>2</sub> P25)

**Tablica 4.6.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite izvore zračenja

Parametri	$k, \text{min}^{-1}$	SD
UV-A 15 W, TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0339	0,0315
Arcadia lampa, TiO <sub>2</sub> P25; 0,25 g/L	0,0022	0,0067

#### Utjecaj pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida

Na slici 4.10. prikazan je utjecaj početne pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida pri masenoj koncentraciji UVC-TiO<sub>2</sub> P25 fotokatalizatora od 0,5 g/L uz primjenu simulacije Sunčevog zračenja (Arcadia).



**Slika 4.10.** Utjecaj početne pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida pri koncentraciji UVC-TiO<sub>2</sub> P25 fotokatalizatora od 0,5 g/L

**Tablica 4.7.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite vrijednosti pH

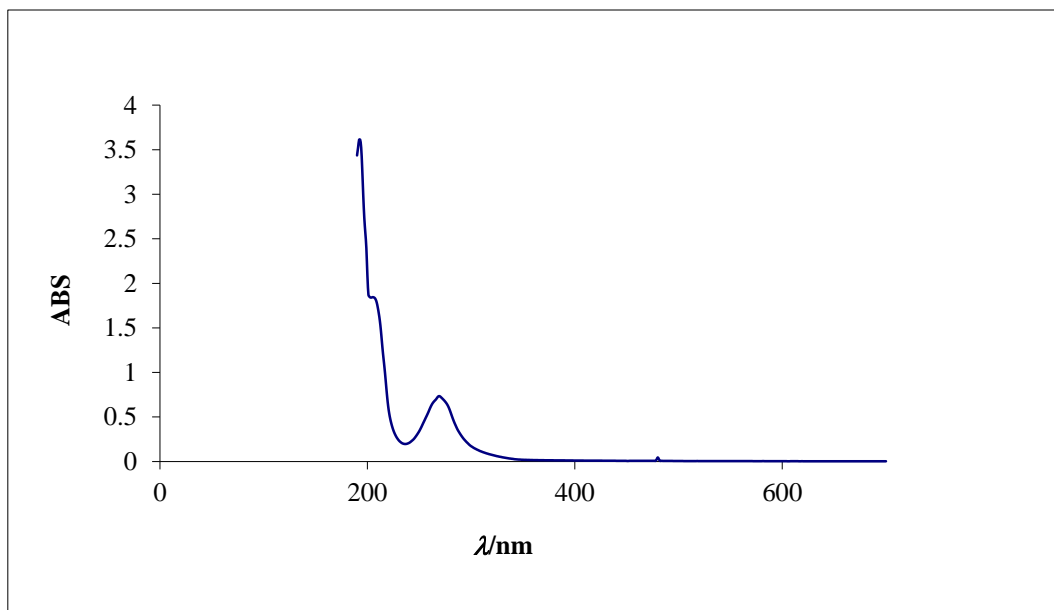
pH	k, min <sup>-1</sup>	SD
3,13	0,0201	0,0096
6,92	0,0093	0,0069
8,90	0,0058	0,0065
4,43	0,0075	0,0038

Na temelju rezultata prikazanih na slici 4.10. i navedenih u tablici 4.7. vidljivo je da je najveća brzina fotokatalitičke razgradnje imidakloprida postignuta u kiselim uvjetima (pri pH=3,13), a najmanja u lužnatim uvjetima (pH=8,90). Kao što je navedeno u eksperimentalnom dijelu, pH otopine podešen je dodavanjem 1M otopina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaOH. Iz literature je poznato da značajke reaktanata/onečišćivala prisutnih u vodenoj otopini u velikoj mjeri ovise o pH vrijednosti otopine te može doći do njihovog protoniranja odnosno deprotoniranja. Isto tako, pH otopine može utjecati na površinu fotokatalizatora mijenjajući naboj površine. Nadalje, elektrostatske interakcije između površine fotokatalizatora,

pripadajućeg otapala, reaktanata i nastalih radikala koje ovise o pH otopine utječu na kinetiku adsorpcije, a samim time i na brzinu fotorazgradnje. S obzirom na komercijalni TiO<sub>2</sub> fotokatalizator (*Degussa/Evonik P25*) izoelektrična točka iznosi približno 6,25, za očekivati je da će pri nižoj pH vrijednosti dobiti pozitivni naboj, a negativni u lužnatim uvjetima. Treba imati u vidu i da suspendirane čestice TiO<sub>2</sub> pokazuju tendenciju agregacije u kiselim otopinama, čime se smanjuje raspoloživa površina fotokatalizatora za adsorpciju. Prema tome, rezultati dobiveni u našem radu vjerojatno se mogu pripisati pojavi pozitivnog naboja na površini fotokatalizatora pri radu u kiselim uvjetima rada, tj. pri pH =3,13. U Prilogu, slika 8.11. prikazana je promjena koncentracije organskog ugljika s vremenom, pri čemu je vidljivo da je sadržaj ugljika u sadržanom uzorku značajno ne mijenja u eksperimentalnom rasponu pH.

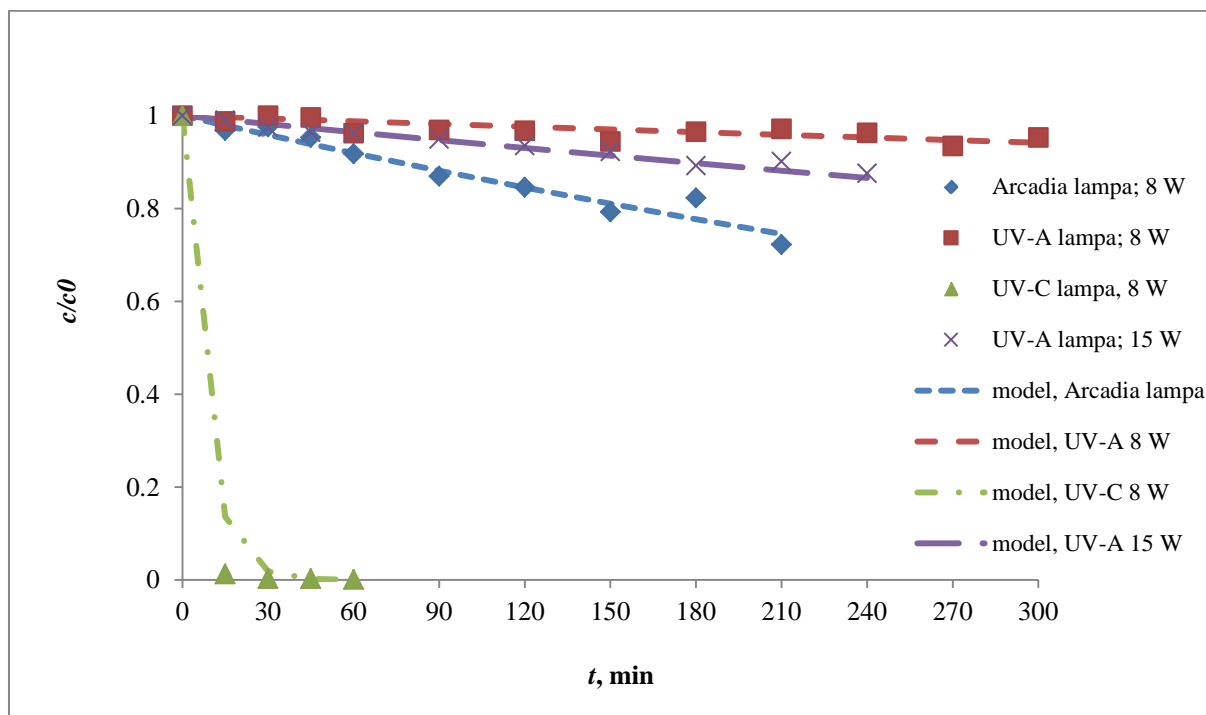
### ***Fotolitička razgradnja imidakloprida***

S ciljem utvrđivanja učinkovitosti fotokatalizatora izučavanih u ovom radu provedena su i dodatna fotolitička mjerenja bez prisutnosti fotokatalizatora. Prije provedbe fotolitičkih eksperimenata snimljen je apsorpcijski spektar imidakloprida (slika 4.11.) na UV/Vis spektrofotometru (*Shimadzu 1650 LC*). Apсорpcijski spektar snimljen je u rasponu valnih duljina od 190 do 600 nm. Iz apсорpcijskog spektra vidljivo je da imidaklopid apсорbira u ultraljubičastom dijelu spektra, s apсорpcijskim maksimumom na 269 nm. Ultraljubičasto zračenje može razbiti dvostruku vezu imidakloprida (strukturni prikaz, tablica 2.1.) i tako uništiti kombinaciju organskog ugljika koji je sastavni dio pesticida, a nakon toga se organska tvar razgrađuje na manje molekularne tvari. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima objavljenim u literaturi<sup>21</sup>.



**Slika 4.11.** Apsorpcijski spektar imidakloprida

Na slici 4.12. prikazani su rezultati fotolitičke razgradnje imidakloprida dobiveni primjenom različitih izvora, odnosno različitih intenziteta zračenja (Arcadia 8 W, UV-A 8 W, UV-C 8 W, UV-A 15 W).



**Slika 4.12.** Fotolitička razgradnja imidakloprida uz primjenu 4 različita izvora zračenja



**Tablica 4.8.** Procijenjene vrijednosti konstanti brzina i srednjeg kvadratnog odstupanja za različite izvore zračenja

<b>Parametri</b>	<b>k, min<sup>-1</sup></b>	<b>SD</b>
Arcadia lampa; 8 W	0,0014	0,006
UV-A lampa; 8 W	0,0002	0,0036
UV-C lampa; 8 W	0,1330	0,0247
UV-A lampa; 15 W	0,0006	0,0025

Na temelju ovisnosti bezdimenzijske koncentracije imidakloprida o vremenu prikazane na slici 4.12. vidljivo je da je razgradnja imidakloprida uz u UV-C 8 W puno intenzivnija nego uz ostale izvore zračenja (Arcadia lampa 8 W, UV-A 8 W, UV-A 15 W). To je potvrđeno i određivanjem vrijednosti konstanti brzine, *k*. Razlog tome je činjenica da imidakloprid apsorbira zračenje u području valnih duljina zračenja UV-C lampe (280-100 nm), koje najbolje opisuje karakterističan vrh apsorpcijskog spektra imidakloprida (269 nm) prikazan na slici 4.11.

## 5. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati fotokatalitičke razgradnje imidakloprida koja je provedena pri različitim radnim uvjetima (tip fotokatalizatora, valna duljina zračenja, snaga izvora zračenja, masa fotokatalizatora, pH vrijednost otopine). Istraživanje je uključivalo primjenu nekoliko fotokatalizatora: a) komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 bez prethodne predobrade, b) komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 prethodno izloženog djelovanju UVC zračenja i c) TiO<sub>2</sub> dopiranog dušikom (proizvođač: Cinkarna Celje). Svi fotokatalizatori testirani su u anularnom fotoreaktoru sa suspendiranim fotokatalizatorom. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Prethodno izlaganje komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25 fotokatalizatora djelovanju UVC zračenja dovodi do smanjenja širine zabranjene zone koja poprima vrijednost od  $E_{bg}= 2,65$  eV.
- Dopiranje dušikom također dovodi do smanjenja širine zabranjene zone na vrijednost od  $E_{bg}= 2,85$  eV.
- S porastom masene koncentracije fotokatalizatora (0,05 do 0,5 g/L) raste brzina fotokatalitičke razgradnje imidakloprida.
- Usporedbom različitih fotokatalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> CCR 200N) pri identičnim uvjetima provedbe procesa nađeno je da brzina fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u uvjetima simuliranog Sunčevog zračenja (*Arcadia*) veća uz uporabu TiO<sub>2</sub> P25 prethodno aktiviranog djelovanjem UVC zračenja, dok su uz aktivaciju fotokatalizatora UV-A 15 W lampom najbolji rezultati dobiveni primjenom TiO<sub>2</sub> P25 katalizatora bez prethodne obrade/fotoaktivacije.
- Fotokatalitička razgradnja imidakloprida učinkovitija je u kiselim uvjetima (pri pH=3,13), a najmanje je učinkovita u lužnatim uvjetima (pH= 8,90), što se vjerojatno može pripisati pojavi pozitivnog naboja na površini fotokatalizatora pri radu u kiselim uvjetima.
- Imidaklopid apsorbira zračenje u UV području spektra. Fotolitička razgradnja imidakloprida u uvjetima zračenja UV-C 8 W intenzivnija je nego uz primjenu ostalih izvora zračenja (*Arcadia* lampa 8 W, UV-A 8 W, UV-A 15 W).

## 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

### *Kratice*

AOP - advanced oxidation process  
CB - conduction band  
HPLC - high performance liquid chromatography  
P-25 - komercijalni titanov dioksid  
POPs - persistent organic pollutants  
UN-ECE - United Nations Economic Commission for Europe  
UNEP - United Nations Environment Programme  
USEPA - United States Environmental Protection  
VB - valence band  
UV-zračenje - ultraljubičasto zračenje  
UZV - ultrazvuk  
DRS - rendgenska difrakcijska analiza  
XRD - rendgenska difrakcijska analiza  
RMSD - root-mean-square deviation  
VOC - volatile organic compounds

### *Oznake – latinična slova*

$A$  - konstanta proporcionalnosti  
 $c_{ol}$  - početna koncentracija imidakloprida u reaktoru (mg/L)  
 $d$  - promjer reaktora (cm)  
 $e$  - prirodni logaritam (-)  
 $E_{bg}$  - energija zabranjene vrpce (eV)  
 $h\nu$  - energija zračenja (eV)  
 $h$  - visina reaktora (cm)  
 $k$  - konstanta brzine reakcije ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $K_{ad}$  - konstanta adsorpcije (mol/g)  
 $k_{app}$  - prividna konstanta brzine reakcije ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $m$  - masa katalizatora (g)  
 $N$  - broj mjerenja (-)  
 $n_1$  - količina imidakloprida u reaktoru (mol)  
 $r_1$  - brzina razgradnje imidakloprida (mol/min)

$t$  - vrijeme (min)

$Q_R$  - protok recirkulacije (mL/min)

$R$  - reflektancija

$n$  - konstanta ovisna o prirodi prijelaza

$T$  - temperatura, °C

***Oznake - grčka slova***

$\lambda$  - valna duljina zračenja (nm)

$\vartheta$  - frekvencija zračenja (Hz)

$\alpha$  - apsorpcijski koeficijent

## 7. LITERATURA

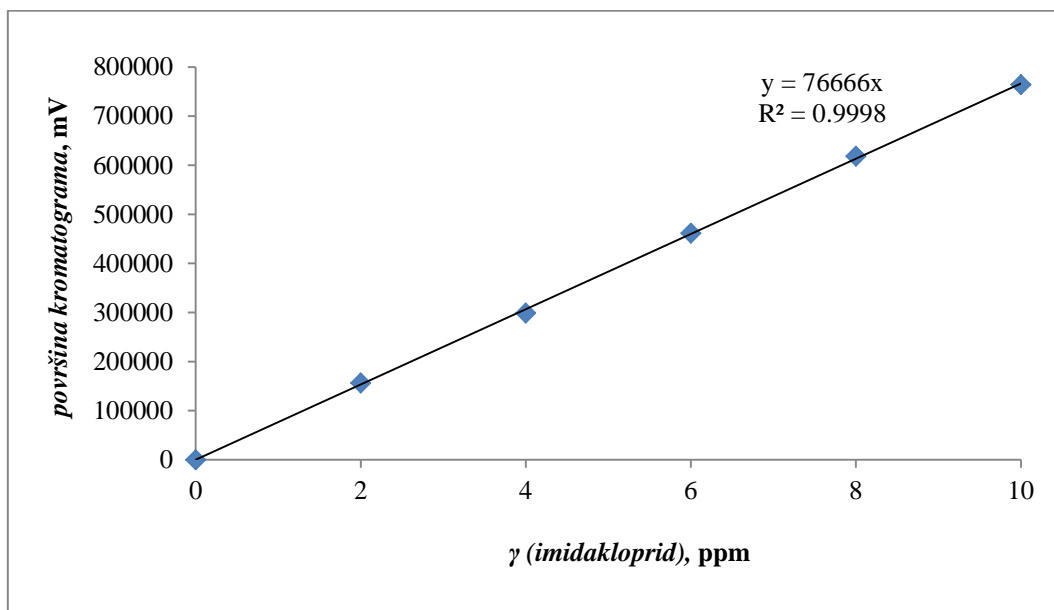
1. Višić, K., Vojnović, B., Pušić, T., Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil*, **64** (2015) 109-121.
2. Torsen, T., Utjecaj pesticida na ekosustave, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 2017.
3. Broznić, D., Milin, Č., Imidaklopid- „čuvar“ maslinika, 2008., str. 119-126.
4. Jović F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (2011) 387-403
5. Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, interna skripta, Metalurški fakultet, 2014.
6. Le Cunff J., Tomašić V., Gomzi Z., Preparation and Photoactivity of the Immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan Layer, *Chemical Engineering Transactions*, 2015., 865-870.
7. Bakić K., Fotokatalitička razgradnja fenolnih spojeva TiO<sub>2</sub> katalizatorima, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
8. Jukić, M., Odabrana poglavlja zelene kemije, Pesticidi, interna skripta, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, 2007.
9. Ivić, I., Galović, J., Heterogena fotokatalitička razgradnja terbutilazina u otpadnim vodama, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
10. Žabar, R., Komel, T., Fabjan, J., Bavcon Kralj, M., Trebše, P., Photocatalytic degradation with immobilised TiO<sub>2</sub> of three selected neonicotinoid insecticides: imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin, *Chemosphere* 89, (2012), 293-301
11. <https://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/imid.pdf> (pristup 27.8.2018.)
12. <https://www.agroportal.hr/savjeti/2995>(pristup 27.8.2018.)
13. Juretić, H., Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastih voda, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2007.
14. Sambolek, V., Učinkovitost razgradnje 17- $\beta$  estradiola u vodi UV-A/FeZSM5 procesom, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
15. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
16. Hurum, C., D., Arigos, A., G., Gray, K., A., Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4545-4549

- 17.** Carp, O., Huisman, C., L., Reller, A., Photo induced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32(2004) 33-177.
- 18.** Shimadzu, Application news, Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors-Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectre, *Spectrophotometric Analysis*, No.A428
- 19.** Valencia, S., Marin J.,M., Restrepo, G., Study of the Band gap from Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment, *The Open Materials Science Journal*, 4 (2010) 9-14.
- 20.** Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E., Pal, U., Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física S* 53(5) (2007)18-22.
- 21.** Wang X., Rendog Ji, Zhang Y., Yang Y., Chengfang Fu, Yang D., Research on characterization and modeling for ultraviolet degradation of imidacloprid based on absorbance change, *Optik* 154 (2018) 315-319.

## 8. PRILOZI

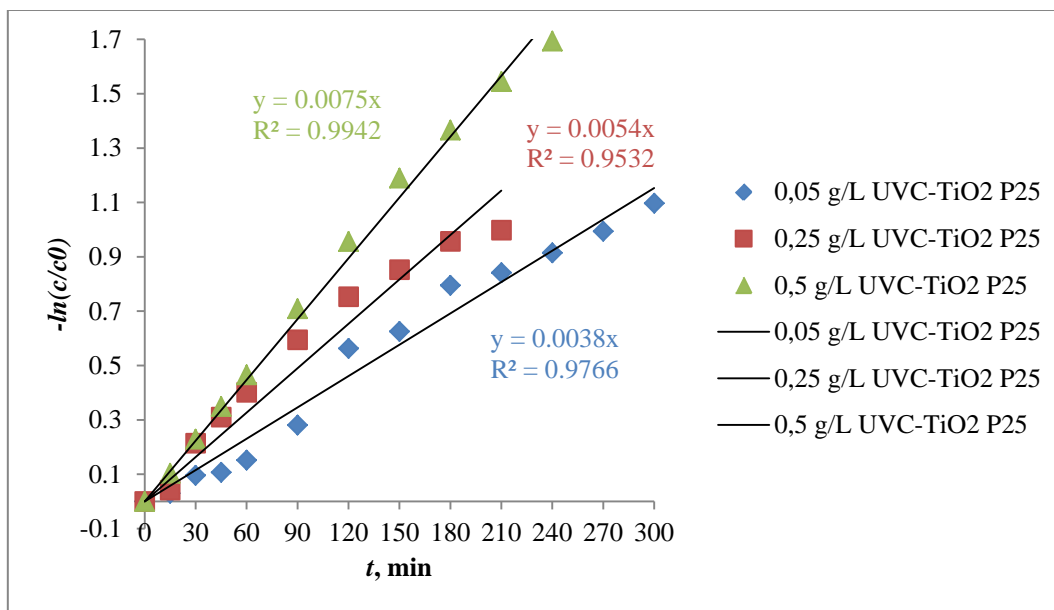
*Testiranje eksperimentalnih rezultata na kinetički model reakcije pseudo-prvog reda.  
Određivanje konstante brzine reakcije*

### *HPLC analiza*



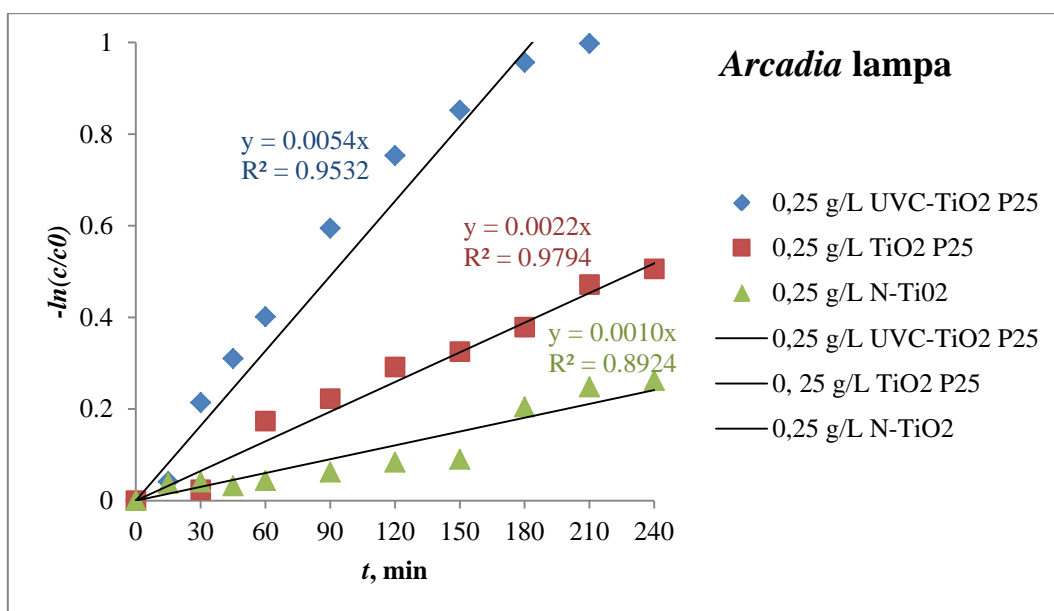
**Slika 8.1.** Baždarni dijagram koji prikazuje ovisnost površne kromatografskih pikova o koncentraciji standardne otopine imidakloprida, određena je koncentracija imidakloprida u reakcijskoj smjesi

*Utjecaj koncentracije UVC-TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida uz primjenu Arcadia lampe*



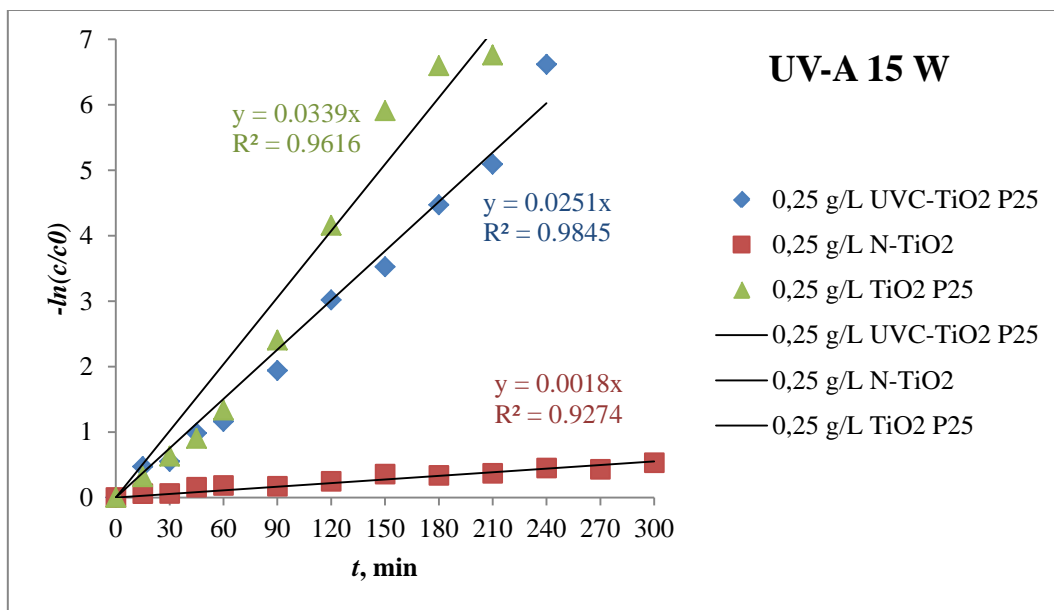
**Slika 8.2.** Utjecaj koncentracije katalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25 0,05-0,5 g/L) na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida. Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model

*Usporedba aktivnosti izučavanih fotokatalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; N-TiO<sub>2</sub>) pri istim uvjetima razgradnje imidakloprida (radni uvjeti: c<sub>10</sub>=0,25 g/L, T=30 °C, Q<sub>R</sub>=1,4 L/min) uz primjenu Arcadia lampe i UVA-15 W*



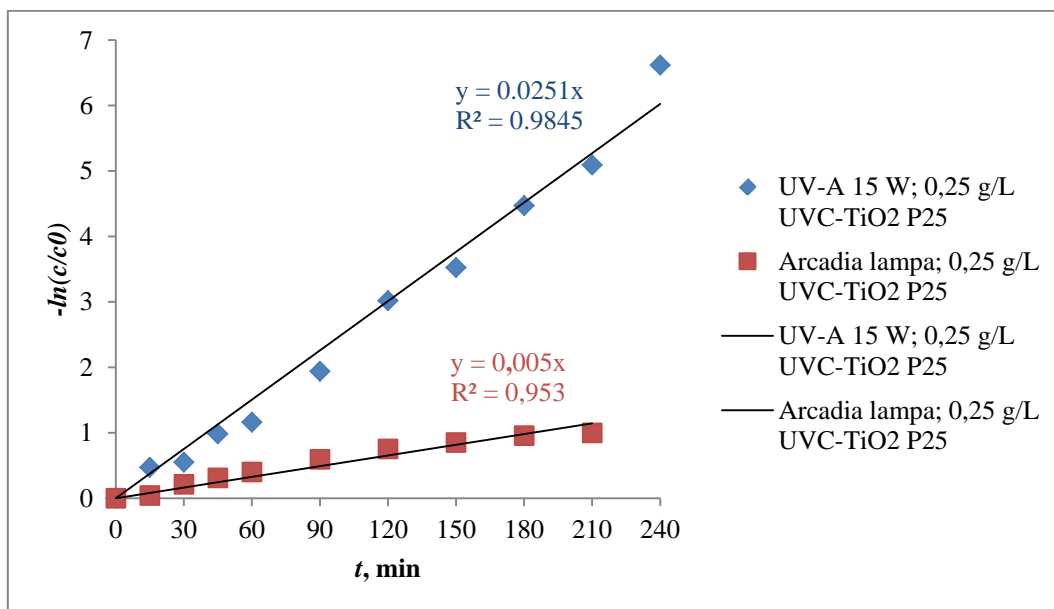
**Slika 8.3.** Usporedba katalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; N-TiO<sub>2</sub>) pri istim uvjetima razgradnje imidakloprida (radni uvjeti: c<sub>10</sub>=0,25 g/L, T=30 °C, Q<sub>R</sub>=1,4 L/min) Arcadia lampom 8 W. Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model



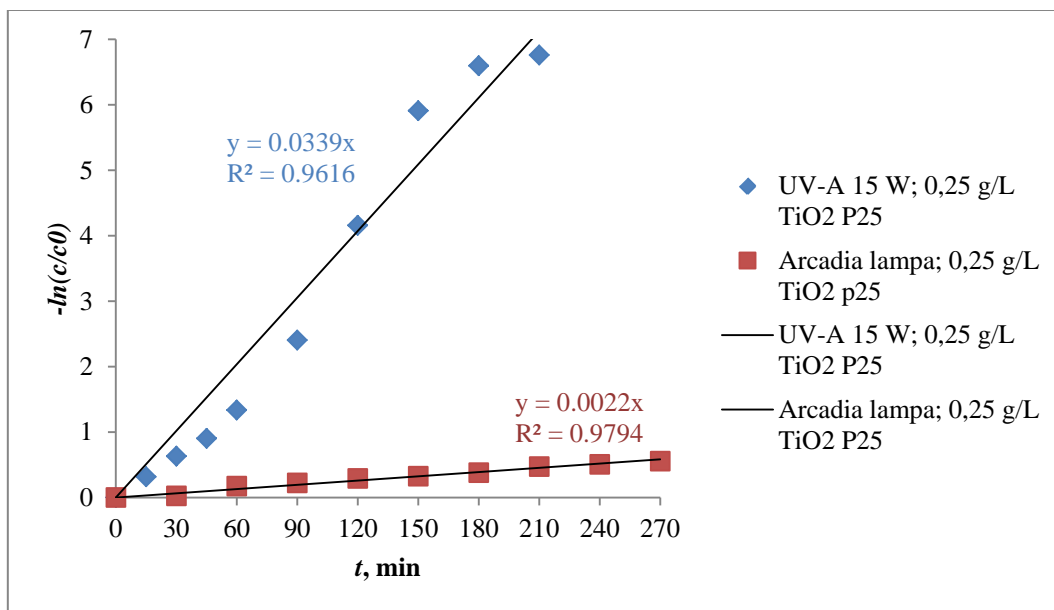


**Slika 8.4.** Usporedba katalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25; TiO<sub>2</sub> P25; N-TiO<sub>2</sub>) pri istim uvjetima razgradnje imidakloprida (radni uvjeti:  $c_{i0}=0,25$  g/L,  $T=30$  °C,  $Q_R=1,4$  L/min) UV-A 15 W. Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model

**Primjena lampi UV-A 15 W i Arcadia na fotokatalitičku razgradnju 0,25 g/L UVC-TiO<sub>2</sub> P25 i TiO<sub>2</sub> P25**

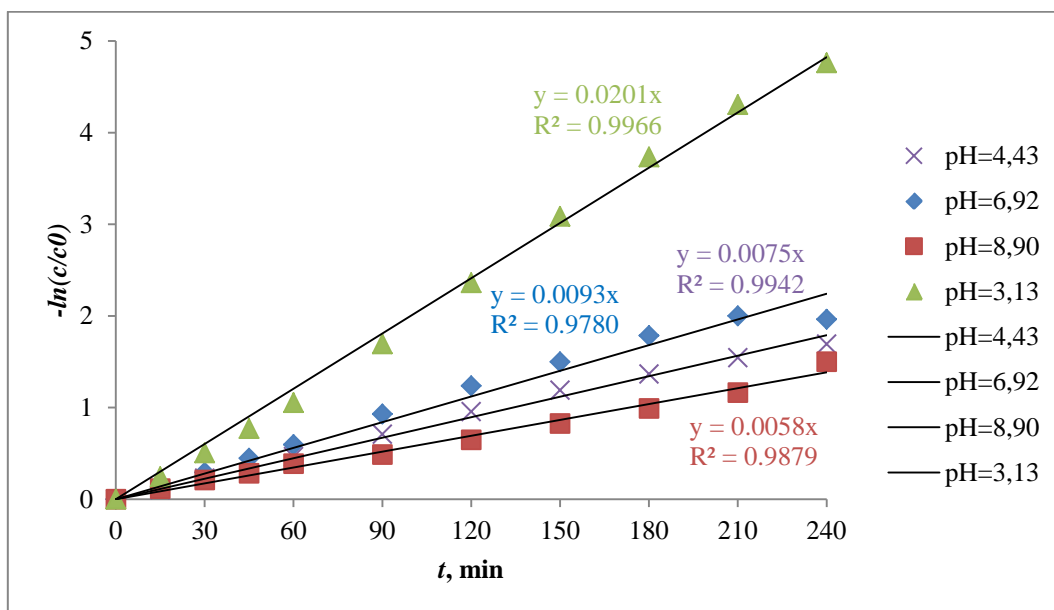


**Slika 8.5.** Utjecaj lampi UV-A 15 W i Arcadia 8 W na fotokatalitičku razgradnju 0,25 g/L UVC-TiO<sub>2</sub> P25. Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model.



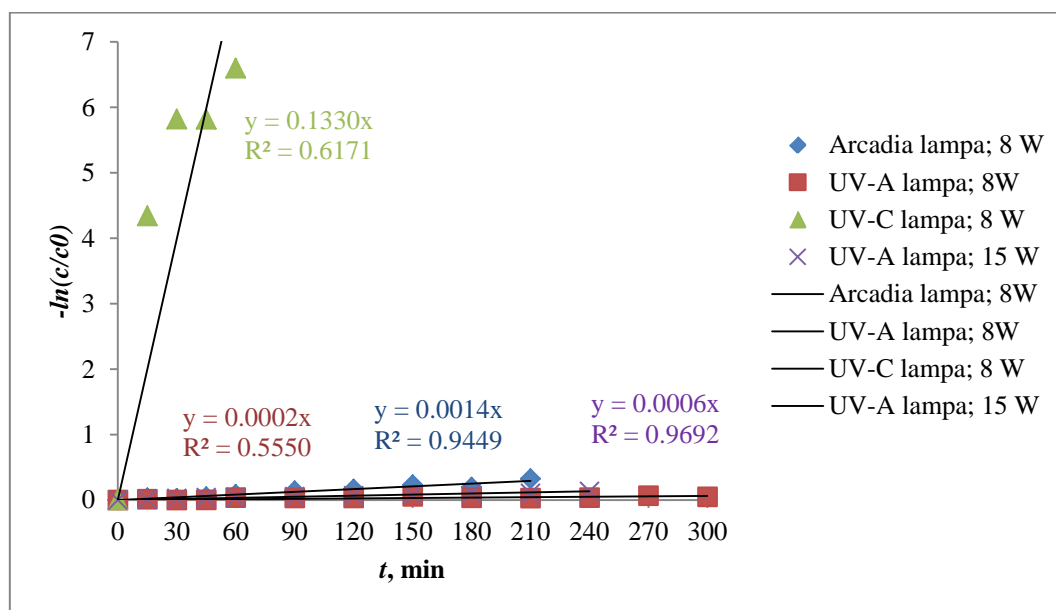
**Slika 8.6.** Utjecaj lampi UV-A 15 W i Arcadia 8 W na fotokatalitičku razgradnju 0,25 g/L TiO<sub>2</sub> P25. Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model

**Utjecaj pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida**



**Slika 8.7.** Utjecaj početne pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida pri koncentraciji fotokatalizatora od 0,5 g/L UVC-TiO<sub>2</sub> P25. Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model

## Fotolitička razgradnja imidakloprida



**Slika 8.8.** Fotolitička razgradnja imidakloprida uz 4 različita izvora zračenja (Arcadia 8 W, UV-A 8 W, UV-C 8 W, UV-A 15 W). Testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni model

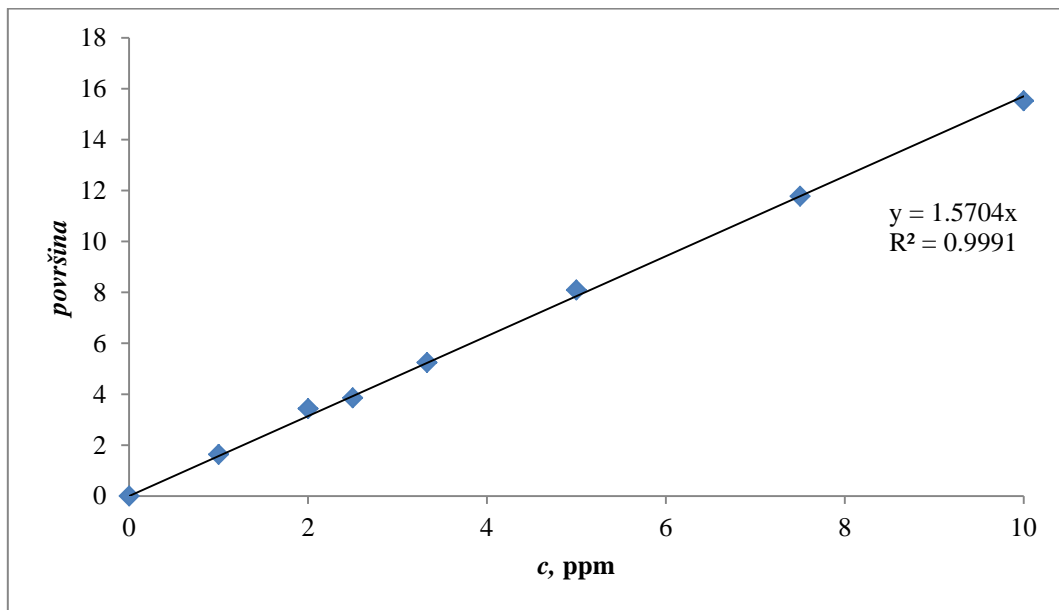
**Tablica 8.1.** Intenzitet UV-A zračenja na udaljenosti senzora od lampe od 2 cm

Intenzitet UV-A zračenja lampa	Intenzitet, mW/cm <sup>2</sup>		
	Donji dio	sredina	Gornji dio
UV-A, 15 W	1,78	4,84	1,99
UV-A, 8 W	2,88	5,80	2,37

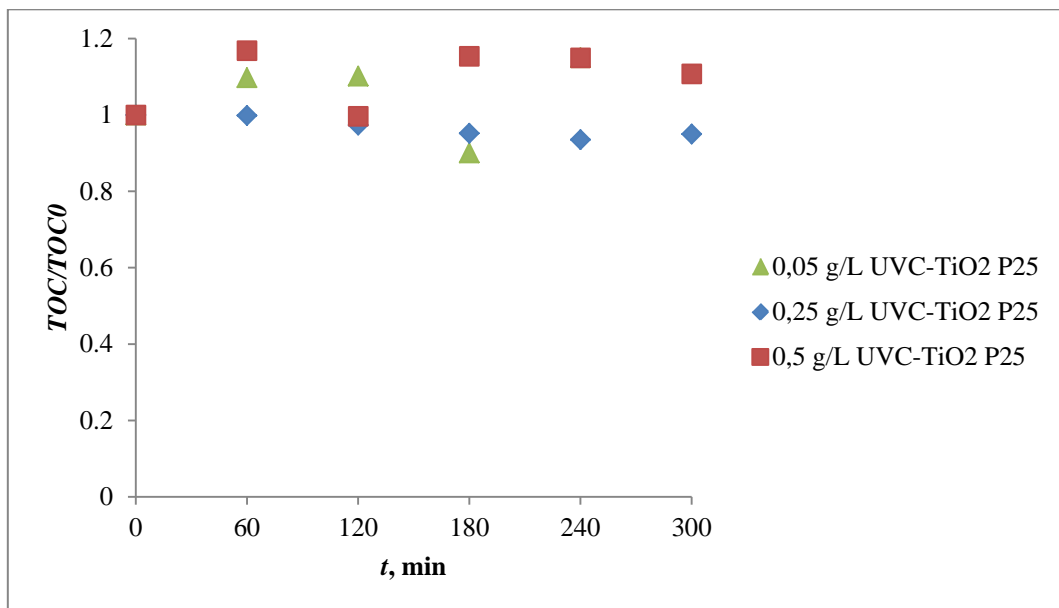
**Tablica 8.2.** Intenzitet UV-A zračenja na 2 cm udaljenosti senzora od lampe

Intenzitet UV-A zračenja lampa	Intenzitet, μW/cm <sup>2</sup>		
	Donji dio	sredina	Gornji dio
Arcadia natural sunlight, 8 W	199	243	172

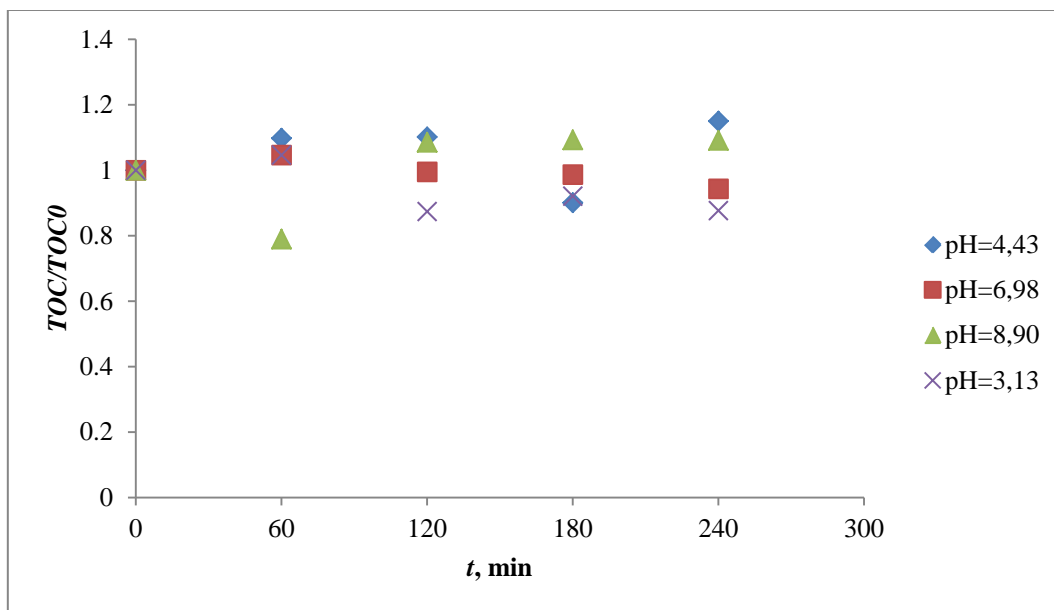
## Rezultati TOC analize



Slika 8.9. Baždarna krivulja



Slika 8.10. Utjecaj koncentracije katalizatora (UVC-TiO<sub>2</sub> P25 0,05-0,5 g/L) na sadržaj organskog ugljika



**Slika 8.11.** Utjecaj početne pH vrijednosti na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida pri koncentraciji 0,5 g/L UVC-TiO<sub>2</sub> P25

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime:

[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

Sara Užar

[REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED]

### Obrazovanje:

2016. – 2018.

Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; smjer: Kemijsko inženjerstvo; modul: Kemijske tehnologije i proizvodi

2012. – 2016.

Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2007. – 2011.

Prirodoslovno matematička gimnazija, Požega

### Radno iskustvo:

2018. –

Plamen d.o.o., Požega

(zaposlena 3.7.2018. kao Pripravnica, Tehnolog u odjeljku Emajlirnica)