

Fotokatalitička razgradnja insekticida acetamiprida

Dergez, Anita

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:418457>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anita Dergez

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anita Dergez

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA INSEKTICIDA ACETAMIPRIDA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić, redoviti profesor

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr.sc. Vesna Tomašić

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2018

Zahvaljujem prof. dr.sc. Vesni Tomašić na mentorstvu i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada; asistentici Kristini Babić, mag. ing. cheming, na pomoći oko izvedbe eksperimentalnog dijela rada te savjetima oko pisanja rada; obitelji, na neizmjernoj podršci tijekom cijelog studiranja; prijateljima, na motivaciji, podršci te trenucima koji su mi uljepšali studiranje.

SAŽETAK RADA

Pesticidi su toksične kemijske tvari ili mješavine tvari ili bioloških sredstava koje se namjerno otpuštaju u okoliš kako bi se spriječile, kontrolirale i/ili ubijale populacije štetnika. Otpornost pesticida na biološku, kemijsku i fotolitičku razgradnju uzrokuje njihovu akumulaciju s neželjenim posljedicama u okolišu.

Cilj ovog istraživanja je razvoj fotokatalizatora za fotorazgradnju modelne komponente insekticida. Kao modelna komponenta korišten je insekticid acetamiprid ($C_{10}H_{11}ClN_4$), koji je sastavna komponenta proizvoda *Mospilan* (Genera) s udjelom od 20 %. Istraživanje je provedeno u anularnom kotlastom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese primjenjujući imobilizirani i suspendirani oblik fotokatalizatora (TiO_2). Ispitan je utjecaj različitih reakcijskih uvjeta, kao što su koncentracija katalizatora u suspenziji, masa imobiliziranog sloja na nosaču, izvedba katalizatora, utjecaj H_2O_2 te tipa UV-lampe na fotolitičku i fotokatalitičku razgradnju acetamiprida. Učinkovitost fotolitičke i fotokatalitičke reakcije razgradnje praćena je određivanjem promjene koncentracije acetamiprida.

Istraživanje obuhvaća pripremu fotokatalizatora u imobiliziranom i suspendiranom obliku, gdje se fotokatalizator prethodno tretira UV-C lampom. Za pripremu fotokatalitičkog sloja metodom imobilizacije korišteno je stakleno platno kao nosač, a peroksititanatna kiselina kao vezivo. Provedena je usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje acetamiprida pri različitim reakcijskim uvjetima te su izvedeni zaključci o učinkovitosti procesa. Predložen je kinetički model i model reaktora, provedena je ocjena prihvatljivosti modela te su procijenjeni parametri modela.

Nađeno je da fotolitičkom reakcijom dolazi do razgradnje acetamiprida uz primjenu zračenja visoke energije (UV-C lampa), dok primjenom simuliranog Sunčevog zračenja i UV-A lampe dolazi do neznatne razgradnje acetamiprida. Fotokatalitička razgradnja acetamiprida u uvjetima simuliranog Sunčevog zračenja učinkovitija je u fotoreaktoru s imobiliziranim slojem fotokatalizatora.

Ključne riječi: heterogena fotokataliza, pesticidi, neonicotinoidi, acetamiprid, titanijev (IV) oksid, suspendirani oblik TiO_2 , imobilizirani oblik TiO_2

SUMMARY

Pesticides are toxic chemical substances or mixtures of substances or biological agents deliberately released into the environment to prevent, control and / or kill pest populations. The resistance of pesticides to biological, chemical and photolytic degradation causes their accumulation with unwanted environmental impacts.

The aim of this study is the development of photocatalysts for photodegradation of the model component of insecticide. As a model component, insecticide acetamiprid ($C_{10}H_{11}ClN_4$) was used, which is a constituent of the Mospilan (Genera) component with a mass fraction of 20% . The research was conducted in an annealed boiler reactor with recirculation of the reaction mixture using an immobilized and suspended form of photocatalyst (TiO_2). The influence of different reaction conditions, such as concentration of catalyst in suspension, mass of immobilized layer on carrier, catalyst performance, H_2O_2 influence and UV lamp type on the photolytic and photocatalytic degradation of acetamiprid was investigated. The efficacy of photolytic and photocatalytic degradation reactions was monitored by determining the change in acetamiprid concentration.

The research involves the preparation of photocatalysts in immobilized and suspended form, where the photocatalyst is previously treated with a UV-C lamp. To prepare the photocatalytic layer by the immobilization method, a glass canvas was used as a carrier and peroxytitanic acid as a binder. A comparison of photolytic and photocatalytic degradation of acetamiprides was carried out under different reaction conditions and conclusions were drawn on the efficiency of the process. A kinetic model and reactor model was proposed, the model's eligibility rating was performed and the model parameters were estimated.

It has been found that the photolytic reaction causes acetamiprid degradation with the application of high energy radiation (UV-C lamp), while using the simulated solar radiation and the UV-A lamp there is a slight degradation of acetamiprid. The photocatalytic degradation of acetamiprid in conditions simulated by Solar radiation is more effective in a photoreactor with an immobilized photocatalyst layer.

Keywords: *heterogeneous photocatalysis, pesticides, neonicotinoids, acetamiprid, titanium (IV) oxide, suspended form of TiO_2 , immobilized form of TiO_2*

SADRŽAJ

| | |
|---|-----------|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 3 |
| 2.1. Pesticidi..... | 3 |
| 2.1.1. Podjela pesticida..... | 4 |
| 2.1.2. Utjecaj pesticida na okoliš..... | 5 |
| 2.1.3. Utjecaj pesticida na zdravlje ljudi..... | 6 |
| 2.1.4. Neonikotinoidni pesticidi..... | 6 |
| 2.1.4.1. Acetamiprid..... | 8 |
| 2.2. Fotokataliza..... | 8 |
| 2.2.1. Teorijske onove fotokatalize..... | 8 |
| 2.2.2. Mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize..... | 10 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 13 |
| 3.1. Priprema fotokatalizatora..... | 13 |
| 3.2. Kemikalije i materijali..... | 14 |
| 3.3. Opis eksperimentalnog sustava..... | 14 |
| 3.3.1. Izvedba fotoreaktora..... | 15 |
| 3.3.2. Izvedba mjerenja..... | 16 |
| 3.3.3. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)..... | 17 |
| 4. REZULTATI..... | 19 |
| 5. RASPRAVA..... | 31 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 39 |
| 7. POPIS SIMBOLA I KRATICA | 40 |
| 8. LITERATURA..... | 43 |
| 9. PRILOZI..... | 45 |
| 10. ŽIVOTOPIS..... | 47 |

1. UVOD

Onečišćenje okoliša jedan je od najvećih globalnih problema današnjice. Glavni uzroci onečišćenja su otpadne vode naselja, industrije, ispiranje poljoprivrednih površina i prometnica, polulegalni deponiji otpada, kisele kiše te izvanredna onečišćenja uzrokovana različitim nesrećama. Voda i tlo postali su velika smetlišta u koja se odlažu teški metali, toksični organski spojevi, nitrati, fosfati te druge vrlo opasne tvari. [1] Štetne tvari mogu zaostati u tlu i vodi dugo nakon njihove primjene te tako dospjeti u prehrambeni lanac. Također mogu stići do vodenih tokova, i jednom kada dospiju u podzemne vode, mogu dospjeti i u pitku vodu i izazvati velike zdravstvene smetnje u ljudi, odnosno životinja. Zbog toga se danas poduzima niz mjera i postupaka kojima se okoliš nastoji zaštititi od daljnjeg onečišćenja, posebice postojanim organskim tvarima kao što su pesticidi.[2]

Pesticid je tvar ili mješavina tvari namijenjena za sprječavanje, uništavanje ili suzbijanje bilo kakvih štetnika, uključujući uzročnike bolesti ljudi ili životinja, neželjenih vrsta biljaka ili životinja, koje uzrokuju štetu ili na neki drugi način ometaju proizvodnju, preradu, skladištenje ili transport hrane, poljoprivrednih proizvoda, drva i drvnih proizvoda. Općenito se klasificiraju prema namjeni, kemijskom sastavu te toksičnosti, a njihova upotreba nekontrolirano raste. U idealnom slučaju, pesticid mora biti smrtonosan za ciljane štetnike, ali ne i za neciljane vrste, uključujući čovjeka. Nažalost, to nije slučaj, pa se sve više raspravlja o upotrebi i zloupotrebi pesticida. Uznemirujuća upotreba ovih tvari, pod pretpostavkom „ako je malo dobro, mnogo će biti bolje“, načinila je veliku štetu, kako za čovjeka, tako i za druge oblike života.[3]

Zbog nekontroliranog porasta upotrebe pesticida, razvoj novih tehnologija i metoda za razgradnju pesticida postaje neizbježan. Sve više pažnje posvećuje se razvoju novih tehnologija i metoda za razgradnju pesticida kako bi se riješio problem onečišćenih dijelova ekosustava, ponajprije voda za piće, površinskih te otpadnih voda. Budući da se većina pesticida mikrobiološki ne razgrađuje, razvijaju se metode koje ih uspješno uklanjaju ili razgrađuju, a da se pritom ne primjenjuju opasne kemikalije. Najčešće primjenjivane tehnologije za uklanjanje pesticida iz okoliša su niskotemperaturna toplinska desorpcija, spaljivanje, bioremedijacija i fitoremedijacija.[1]

Heterogena fotokataliza obećavajuća je tehnika za razgradnju pesticida u vodi. Iako je klasificirana kao jedna od skupljih tehnika, troškovi se mogu minimalizirati i optimizirati iz različitih aspekata, a jedan od njih je primjena metoda za odvajanje i recikliranje katalizatora.

Heterogena fotokataliza temelji se na korištenju UV-ozračenih poluvodiča, najčešće titanijeva (IV) oksida.

Svrha ovog rada je proučavanje fotokatalitičke razgradnje insekticida acetamiprida. Reakcije fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje provedene su u kotlastom reaktoru anularnog tipa s recirkulacijom reakcijske smjese primjenom različitih izvora zračenja uz TiO_2 kao fotokatalizator. Testiran je utjecaj koncentracije katalizatora u suspenziji, utjecaj mase imobiliziranog sloja na nosaču, utjecaj H_2O_2 na brzinu fotorazgradnje te utjecaj izvedbe fotoreaktora na razgradnju acetamiprida. Na kraju istraživanja predložen je kinetički model te su procijenjeni parametri modela.

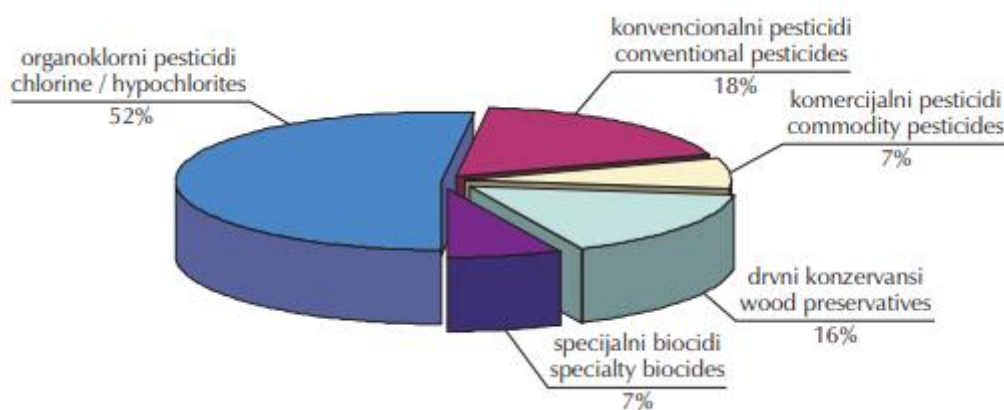
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pesticidi

Pesticid je toksična kemijska tvar ili mješavina tvari ili bioloških sredstava koje se namjerno otpuštaju u okoliš kako bi se spriječile, kontrolirale i/ili ubijale i uništile populacije kukaca, korova, glodavaca, gljivica ili drugih štetnih nametnika. Pesticidi djeluju tako da privlače štetnike, a potom smanjuju njihovo djelovanje ili ih uništavaju. Štetnici se mogu definirati kao „biljke ili životinje koje ugrožavaju našu hranu, zdravlje i/ili udobnost”. [4]

Povijest upotrebe pesticida može se podijeliti u tri faze: upotreba prirodnih pesticida (doba starih Rimljana), upotreba sintetskih anorganskih pesticida (19. stoljeće) te upotreba sintetskih organskih pesticida (od polovice 20. stoljeća). Pojavom sintetskih organskih pesticida, kao što je diklor-difenil-trikloretan (DDT), prestala je upotreba prirodnih i anorganskih pesticida. [5]

Upotreba pesticida uvelike se povećala tijekom proteklih nekoliko desetljeća i postala je uobičajena praksa za smanjenje i uništavanje štetnika. Prema procjeni, godišnje se koristi oko 2500 tona pesticida širom svijeta. Njihova upotreba nije ograničena samo na poljoprivredne površine, već se također koriste u kućanstvu u obliku sprejeva, otrova i prašaka za kontrolu žohara, komaraca, štakora, krpelja i drugih štetnih nametnika gdje putem zraka dospijevaju u prehrambene proizvode. [4]



Slika 2.1. Udio pojedinih pesticida u svakodnevnoj upotrebi [1]

Najviše se upotrebljavaju organoklorini pesticidi (slika 2.1.) od kojih je sve više njih zabranjeno. U drvnjoj industriji pesticidi se koriste u obliku drvnih konzervansa u cilju zaštite

drva od štetočina. Konvencionalni pesticidi, čija je upotreba na drugom mjestu s udjelom od 18 %, također su vrlo opasni jer imaju širok spektar djelovanja u odnosu na biocide, koji djeluju na ciljane štetnike, a ne i na korisne organizme.

2.1.1. Podjela pesticida

Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) pesticide se dijeli prema njihovoj toksičnosti na: izuzetno toksične, vrlo toksične, umjereno toksične i malo toksične. [6]

Tradicionalna podjela pesticida svrstava ih u dvije osnovne skupine: organske i anorganske pesticide. Organski pesticidi temelje se na spojevima koji imaju ugljik kao osnovu njihove molekularne strukture. Spojevi u organskim pesticidima su složeniji od onih u anorganskim pesticidima i obično se ne otapaju lako u vodi. Anorganski pesticidi imaju kristalnu strukturu, ekološki su stabilni i lako se otapaju u vodi.

Pesticidi se dijele i prema kemijskom sastavu, odnosno osnovnom sintetskom spoju, gdje razlikujemo sljedeće skupine spojeva:

1. *Organofosfati* – to su esteri izvedeni iz fosforne kiseline. Većinom se koriste kao insekticidi i akaricidi te su vrlo toksični za ljudski organizam. Štetno utječu na živčani sustav, uzrokuju glavobolju, vrtoglavicu pa čak komu i smrt.
2. *Karbamati* – to su esteri karbaminske kiseline. Većinom se koriste kao insekticidi, fungicidi, herbicidi i nematocidi i slabo su postojani.
3. *Klorirani ugljikovodici* – u upotrebi su od 1940 – ih. Uključuju DDT, Aldrin, Endrin, HCH – Lindan. Veoma su postojani i vrijeme poluraspada im je od 15 do 30 godina.
4. *Klorofenoksi kiseline* – upotrebljavaju se od 1930– ih kao herbicidi. Toksični su za biljke, a manje toksični za životinje, ali mogu prouzročiti iritaciju oka ili probavne smetnje. Ne zadržavaju se dugo u okolišu i vrijeme poluraspada im je od 2 do 4 tjedna.
5. *Sintetski piretroidi* – koriste se kao insekticidi. Slabo su toksični za sisavce, ali i dalje dovoljno učinkoviti kao insekticidi pa se zato mnogo koriste. Vrijeme poluraspada im je od 2 do 4 tjedna.

Prema štetniku za čije uništavanje su namijenjeni pesticidi se dijele na:

- Insekticide – uništavaju insekte,
- Fungicidi – uništavaju gljivice i plijesni,
- Algicidi – uništavaju alge,
- Baktericidi – uništavaju bakterije,
- Herbicidi – uništavaju biljke,
- Nematocidi – uništavaju nematode,
- Moluscidi – uništavaju puževe,
- Akaricidi – uništavaju grinje,
- Rodenticidi – uništavaju glodavce [7].

2.1.2. Utjecaj pesticida na okoliš

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća pojačano se istražuje utjecaj pesticida na okoliš, a kao rezultat nekih od istraživanja, Sjedinjene Američke Države i Europska unija prestale su koristiti insekticide organofosfate i karbamate, koji se ubrajaju u neke od najotrovnijih pesticida. [8]

Pesticidi predstavljaju jedinu skupinu kemikalija koje se namjerno primjenjuju na okoliš s ciljem suzbijanja biljnih i životinjskih nametnika te zaštite poljoprivrednih i industrijskih proizvoda. Međutim, većina pesticida nije posebno ciljana samo na štetnike, a tijekom njihove primjene također utječu na biljke i životinje koje nisu ciljane. Ponovljena primjena dovodi do gubitka biološke raznolikosti.

Pesticidi u okoliš dopijevaju tijekom njihove pripreme i primjene. Primjena se može odvijati različitim tehnikama, ovisno o čimbenicima kao što su tip formulacije, kontrolirani štetnik i uvjeti okoline. U poljoprivredi, pesticide je moguće primijeniti na usjeve i tlo. Nakon primjene, mogu se razgraditi, transportirati u podzemne i površinske vode, ispariti u atmosferu ili dospjeti do neželjenih organizama. Na ponašanje pesticida nakon primjene utječu njihova fizikalna i kemijska svojstva, svojstva tla te okolišni uvjeti.[9]

Topljivost pesticida određuje njihov transport u podzemnim i površinskim vodama. Što je topljivost pesticida veća, brži je njihov transport i veća zastupljenost u vodama. Utječu na vodene biljke, smanjuju koncentraciju otopljenog kisika u vodi, smanjuju produktivnost riba i uzrokuju fiziološke promjene u populaciji. Adsorpcija pesticida ovisi o kemijskim svojstvima pesticida i tla. Hlapljivost pesticida ukazuje na njihovu tendenciju da postanu plin; što je veća hlapljivost, veći je njihov gubitak u atmosferu. Kada dospiju u atmosferu, lako se

prošire na velike udaljenosti. [10] Pare hlapljivih pesticida dovoljno su jake da nanesu ozbiljnu štetu biljkama i životinjama. Nekontrolirana upotreba pesticida rezultirala je smanjenjem nekoliko kopnenih i vodenih biljnih i životinjskih vrsta (orao, sokol). Određeni pesticidi utječu na smanjenje plodnosti tla, smanjenje usjeva i plodova pa čak i trajno onečišćenje sustava.[8]

2.1.3. Utjecaj pesticida na zdravlje ljudi

Dugotrajna i neselektivna upotreba pesticida rezultirala je i ozbiljnim nepoželjnim učincima na zdravlje ljudi. Kako se povećala upotreba pesticida tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, povećala se vjerojatnost izlaganja tim kemikalijama. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, svake se godine u zemljama u razvoju bilježi oko 3 milijuna slučajeva trovanja pesticidima i oko 220 tisuća smrtnih slučajeva. Najugroženija skupina ljudi su poljoprivredni radnici i stručnjaci koji se bave pesticidima, a najosjetljivija su djeca i dojenčad.

Pesticidi u ljudsko tijelo dopijevaju oralnim putem, udisanjem ili prodiranjem kroz kožu. Većina ljudi pesticide unese u organizam putem kontaminirane hrane. Iako u ljudskom organizmu postoji mehanizam za izlučivanje toksina, često dolazi do njihovog zadržavanja i apsorpcije u cirkulacijskom sustavu. Posljedice izloženosti pesticidima ovise o vremenu izlaganja, a dijelimo ih na akutne i kronične.

Neposredni utjecaj izloženosti pesticidima uključuje glavobolju, peckanje očiju i kože, iritaciju nosa i grla, svrbež kože, osip, vrtoglavicu, proljev, bol u trbuhu, mučninu, oslijepljenost i vrlo rijetko smrt. Akutni učinci izloženosti pesticidima nisu dovoljno ozbiljni da bi se tražila liječnička pomoć. Dugoročno izlaganje pesticidima može biti smrtonosno, a neke od posljedica su: gubitak koordinacije, pamćenja, smanjena motorika i vizualna sposobnost, astma, alergije. Pesticidi se povezuju s leukemijom, rakom mozga, rakom dojke, prostate te jajnika. Dugotrajna prisutnost pesticida u tijelu utječe na reproduktivne sposobnosti, oštećuje jetru, pluća, bubrege i može uzrokovati bolesti krvi. [8]

2.1.4. Neonikotinoidni pesticidi – acetamiprid

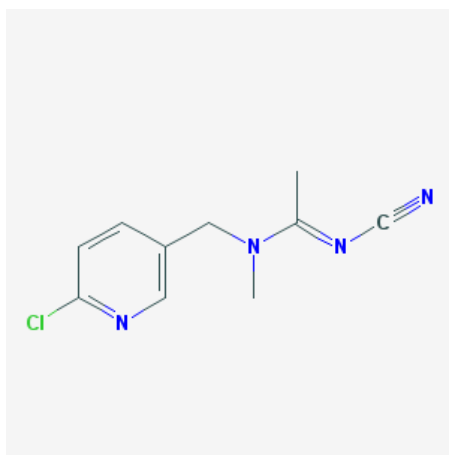
Neonikotinoidni insekticidi su razvijeni kao rezultat istraživanja mehanizama djelovanja uključenih u insekticidna svojstva spoja nikotina koji se pojavljuje u prirodi, a koji je nekoliko stoljeća korišten kao insekticid. Istraživanje sintetičkih neonikotinoida započelo je 1970.-ih, a 1985. godine je otkriven prvi komercijalno razvijen neonikotinoid, imidakloprid.

Neonikotinoidni spojevi posjeduju nitrometilnu, nitroiminsku ili cijanoiminsku skupinu. Insekticidi koji pripadaju ovoj skupini su imidakloprid, nitenpiram, acetamiprid, dinotefuran, klotianidin, tiakloprid i tiametoksam.[11]

Neonikotinoidi su aktivne tvari koje se koriste u sredstvima za zaštitu bilja za kontrolu štetnih insekata. Samo ime neonikotinoidi znači „novi nikotinski insekticidi“ jer su kemijski slični nikotinu. Neonikotinoidi su sistemski pestidi. Za razliku od kontaktnih pesticida, koji ostaju na površini tretiranog lišća, sistemski pesticidi dopiru u unutrašnjost biljke. Toksičniji su za insekte, nego za sisavce i ptice. Kod insekata djeluju na središnji živčani sustav, što dovodi do paralize i smrti. [12]

2.1.4.1. Acetamiprid

Acetamiprid je standardni naziv za N1-[(6-klor-3-piridil)-metil]-N2-cijano-N1-metilacetamidin (IUPAC). Molekulska formula acetamiprida je $C_{10}H_{11}ClN_4$. Acetamiprid je spoj koji dolazi u obliku bijelih kristala ili bijelog praška, no bez mirisa. Topljiv je u vodi, acetonu, metanolu, etanolu, kloroformu i acetonitrilu. Stabilan je pri pH 4, 5, 7, a polako se razgrađuje pri pH 9 i temperaturi od 45 °C.[13]



Slika 2.2. Strukturna formula acetamiprida [13]

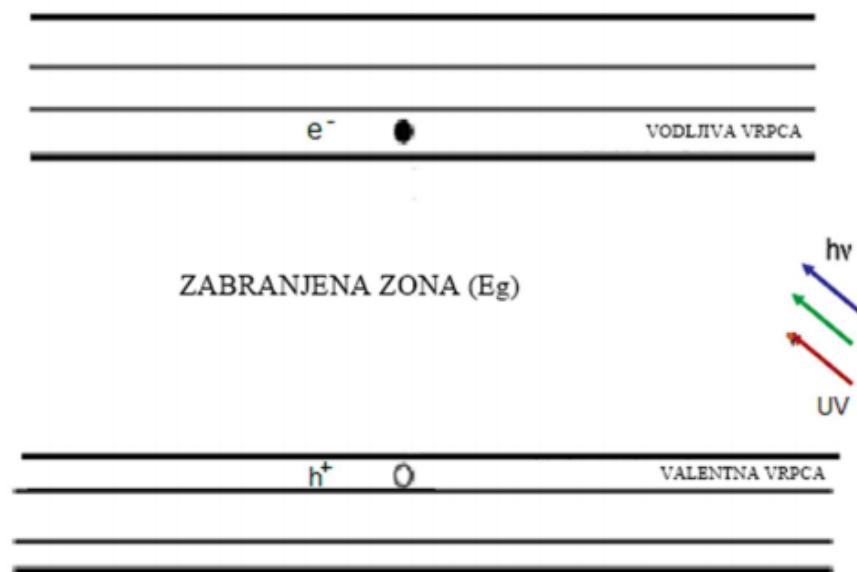
Acetamiprid (slika 2.2.) je neonikotinoidni insekticid koji ima široku primjenu. Koristi se na velikom broju usjeva i stabala, uključujući lisnato povrće, agrume, grožđe, pamuk, žitarice, krastavce, dinje, luk, rižu, duhan, krumpir te ukrasno bilje. Acetamiprid je ključni pesticid u komercijalnom uzgoju trešnje, budući da je učinkovit protiv mušica koje napadaju trešnje. Može se nanijeti na lišće, sjeme i tlo.

2.2. Fotokataliza

Heterogena fotokataliza pokazala se kao jedna od „zelenih“ i učinkovitih strategija za sanaciju okoliša. Posljednjih godina sve se više pažnje posvećuje fotokatalitičkim istraživanjima kao potencijalnom tehnologijom za smanjenje onečišćenja u okolišu, uključujući fotokatalitičko pročišćavanje zraka, dezinfekciju vode, sanaciju opasnog otpada, pročišćavanje vode, kako antibakterijski tako i mehanizmima samopročišćavanja. Međutim, zbog nedostatka primjenskih istraživanja i nedostatne učinkovitosti do sada izučavanih fotokatalizatora, primjena fotokatalitičkih tehnologija u zaštiti okoliša i dalje je vrlo ograničena. [14]

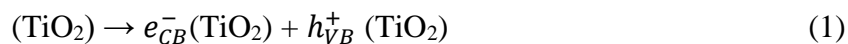
2.2.1. Teorijske osnove fotokatalize

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g (slika 2.3.). Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. [15]



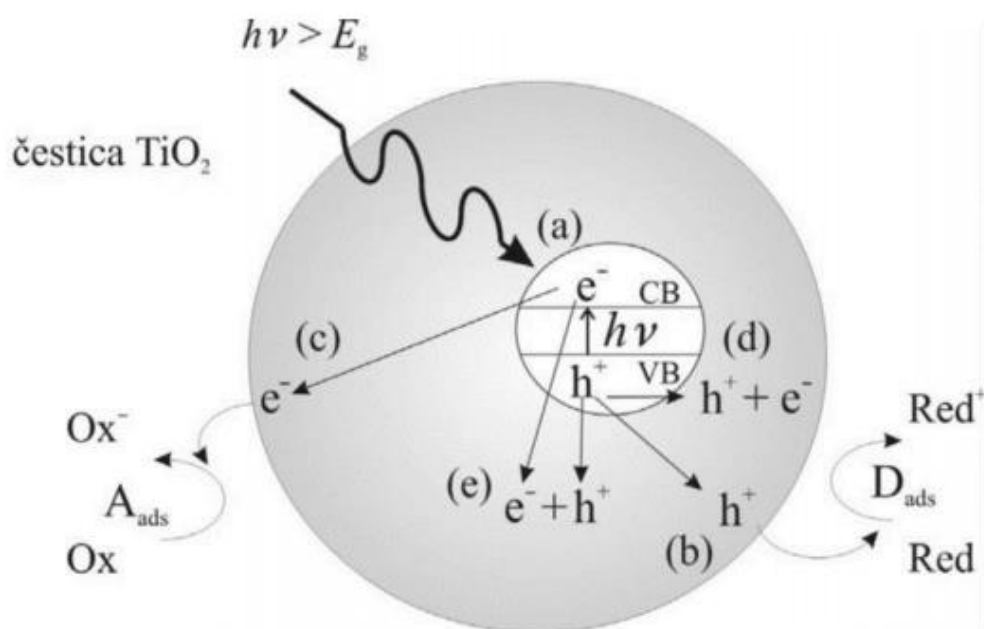
Slika 2.3. Elektronska struktura poluvodiča

Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g 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}^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h_{VB}^+ :



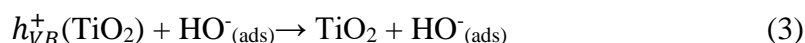
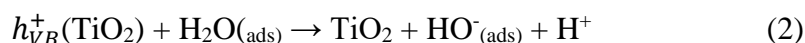
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine u valentnoj vrpici mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. [16]

Na slici 2.4. dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 katalizatoru. Kada dođe do fotoekscitacije elektrona, nastali par, $e_{CB}^- - h_{VB}^+$ može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na vrste adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. [15]



Slika 2.4. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 [15]

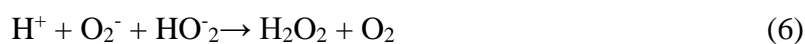
Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča, unutar poluvodiča ili do nje pak može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. [17] 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 adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO₂:



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



Nastali superoksidi 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 produktisu CO₂ i H₂O. Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO₂, ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori. [18]

2.2.2. Mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize

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 hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini. Prema mišljenju većine istraživača, do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi

mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovski mehanistički modeli). Pri proučavanju kinetike u heterogenim fotokatalitičkim sustavima primjenjuju se osnovna razmatranja koja vrijede i za uobičajene reakcijske sustave s čvrstim katalizatorima uz uvažavanje određenih specifičnosti fotokatalitičkih sustava. Polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator (tj. fotokatalizator) praktički ne mijenja tijekom reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije, je nužan procesna reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Iz toga slijedi da eksperimentalno istraživanje kinetike takvih reakcija uključuje određivanje reakcijskog područja, brzine reakcija na površini fotokatalizatora te ukupne brzine kao rezultante svih sudjelujućih procesa, što podrazumijeva reakciju na površini fotokatalizatora i odgovarajuće fizičke procese prijenosa. Prijenos tvari, bez obzira radi li se o međufaznom (prijenos iz mase fluida do površine fotokatalizatora) ili unutarfaznom prijenosu tvari (prijenos kroz pore fotokatalizatora), može u osnovi određivati ukupnu brzinu razgradnje onečišćivala. Kako se fotoreakcija ne zbiva u masi fluida nego na granici faza plin/krutina, prijenos tvari međufaznom difuzijom (koji uvijek prethodi kemijskoj reakciji) može utjecati na adsorpciju molekula na površini katalizatora, a samim time i određivati ukupnu brzinu reakcije. Čimbenici koji mogu utjecati na kinetiku prijenosa: priroda reaktanta i medija (fluida) kroz koji se reaktant prenosi, temperatura i hidrodinamika (odnosno debljina graničnog sloja i način prijenosa kroz taj sloj). Temperatura nema značajan utjecaj na brzinu međufazne difuzije jer se fotokatalitičke reakcije uglavnom provode pri sobnoj temperaturi. Smanjenje debljine graničnog sloja postiže se odgovarajućim izvedbama fotoreaktora kojima se intenzivira miješanje faza te radom pri većim brzinama strujanja fluida.

Da bi se osigurala zadovoljavajuća učinkovitost takvog sustava i željeni stupanj razgradnje onečišćivala, vrlo je važno osigurati dobar kontakt između različitih sudionika u sustavu. Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora, a primjena odgovarajućeg izvora svjetlosti omogućava nastajanje parova elektron–šupljina, koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije. [15]

Heterogeni fotokatalitički sustav uključuje sljedeće stupnjeve:

- Prijenos reaktanta iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora: između mase fluida i međufazne površine javlja se gradijent koncentracije zbog trošenja reaktanta i nastajanja produkata na površini katalizatora. Prijenos tvari, ukoliko se zanemari konvekcijski prijenos, opisuje se međufaznom difuzijom.

- Adsorpcija UV-zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron–šupljina.
- Fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru. Pritom se kidaju međumolekulske veze i stvaraju veze s aktivnim centrom na površini katalizatora.
- Reakcija na površini fotokatalizatora: ovaj stupanj uključuje složeni mehanizam reakcije, nastajanje prijelaznih (aktiviranih) kompleksa kao i konačnih produkata.
- Desorpcija produkata s površine katalizatora: da bi se mogao obnoviti ciklus djelovanja katalizatora, nužno je da se nastali produkti desorbiraju s površine i na taj način aktivne centre na površini učine dostupnima za adsorpciju molekula reaktanata.
- Prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom.

Pod pojmom kinetički model obično se podrazumijeva matematička funkcija koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. Pritom treba razlikovati modele ukupne brzine (makrokinetičke modele) koji se izvode uz pretpostavku da na reakcijskom putu postoje utjecaji fizičkih procesa prijenosa tvari (i topline), odnosno među- i unutarfazna difuzija. Za slučaj da je reakcija na površini katalizatora najsporiji stupanj, izvedeni kinetički model bit će odraz prave kinetike katalitičke reakcije. U tom slučaju brzina reakcije ovisi o brzini adsorpcije tvari na površini te o brzini reakcije između adsorbiranih molekula reaktanata. Obično je brzina adsorpcije mnogo veća od brzine reakcije na površini katalizatora, što znači da se brzo postiže adsorpcijska ravnoteža. [15]

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema fotokatalizatora

U eksperimentalnom dijelu rada pripremljen je fotokatalizator te je testirana njegova aktivnost pri fotorazgradnji modelne komponente u kotlastom reaktoru anularnog tipa primjenom različitih izvora zračenja/pobude. Ispitan je utjecaj koncentracije katalizatora u suspenziji (prilikom primjene suspenzijskog fotoreaktora), utjecaj mase imobiliziranog sloja na nosaču (prilikom primjene fotoreaktora s imobiliziranim slojem), utjecaj H₂O₂ na brzinu fotorazgradnje modelne komponente te utjecaj izvedbe fotoreaktora na razgradnju modelne komponente. Kao modelna komponenta insekticida korišten je acetamiprid(C₁₀H₁₁ClN₄).

Kao fotokatalizator korišten je komercijalni TiO₂ (oznaka P25, *Evonik*) koji je prethodno podvrgnut djelovanju UV-C lampe (8 W). Tako pripremljeni fotokatalizator korišten je u imobiliziranom i suspendiranom obliku. Za dobivanje imobiliziranog sloja fotokatalizatora pripremljena je suspenzija fotokatalizatora u peroksititanatnoj kiselini kao vezivu (5 % fotokatalizator/ 95 % vezivo). Stakleno platno (proizvođač KELTEKS, debljine 0,37 mm, specifične težine 360 g/m²) korišteno je kao nosač imobiliziranog fotokatalitičkog sloja zbog svoje čvrstoće, otpornosti na mehanička naprezanja i kemijske inertnosti. Imobilizirani sloj fotokatalizatora dobiven je nanošenjem suspenzije nanočestica TiO₂ na stakleno roving platno (slika 3.1.).



Slika 3.1. Imobilizirani sloj TiO₂ na staklenom platnu

3.2. Kemikalije i materijali

Popis korištenih kemikalija i materijala u eksperimentalnom dijelu rada nalazi se u tablici 3.1.

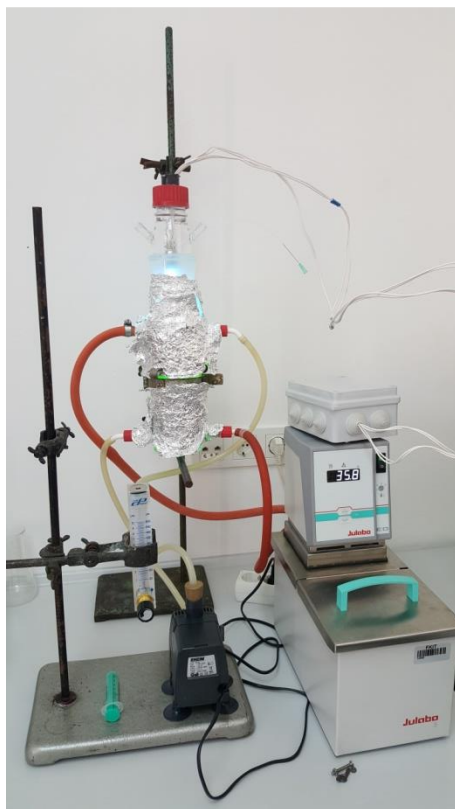
Tablica 3.1. Popis kemikalija i materijala korištenih tijekom rada

| Kemikalija/ materijal | Proizvođač |
|--|----------------|
| TiO₂ - titanijev dioksid, P-25 (75 % anataz, 25 % rutil) | Degussa/Evonik |
| Mospilan [w(acetamid) = 20 %] | Genera |
| CH₃CN - acetonitril (ACN), HPLC čistoće | J.T.Baker |
| HCOOH – mravlja kiselina | Merck |
| Peroksititanatna kiselina | Cinkarna Celje |
| Stakleno platno | Kelteks |

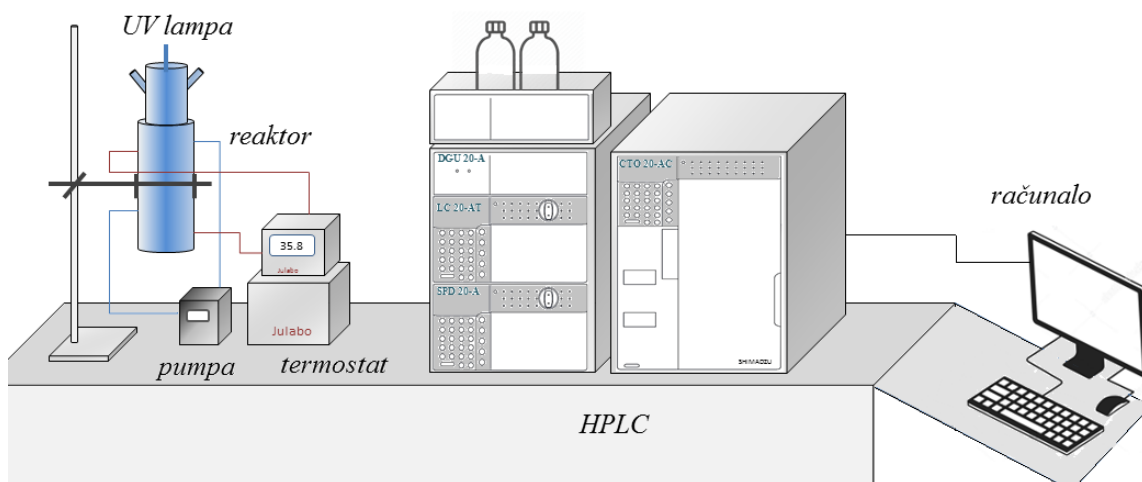
3.3. Opis eksperimentalnog sustava

Fotokatalitička reakcija praćena je analizom polaznog reaktanta – acetamidprida primjenom tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti (HPLC). Kao mobilna faza korištena je otopina acetonitrila (HPLC Gradient Grade, BAKER HPLC ANALYZED) i ultračiste vode u omjeru 30/70 te 0,3 % mravlje kiseline. Eksperimentalna mjerenja provedena su u kotlastom reaktoru anularnog tipa s dvostrukom stijenkom te s recirkulacijom reakcijske smjese (slike 3.2. i 3.3.). Recirkulacija reakcijske smjese omogućena je peristaltičkom pumpom (akvarijska pumpa, Eheim), a cirkulira uzduž reakcijskog prostora. Uz otvore za prolaz reakcijske smjese, reaktor sadrži duple stijenke te karakteristične otvore za ulaz i izlaz medija u plašt s ciljem održavanja odgovarajuće temperature u reaktoru. Kao medij korištena je destilirana voda iz termostatisane kupelji zagrijana na odgovarajuću temperaturu (30 °C). U središnjem dijelu reaktora nalazi se kvarcna cijev unutar koje je smješten izvor pobude.

3.3.1. Izvedba fotoreaktora



Slika 3.2. Kotlasti fotoreaktor anularnog tipa s recirkulacijom reakcijske smjese



Slika 3.3. Shematski prikaz eksperimentalnog sustava

Tijekom eksperimentalnih mjerenja korištene su tri UV lampe:

- *Arcadia natural sunlight* (simulirano Sunčevo zračenje), snage 8 W (400-700 nm)
- UV-A lampa, snage 15 W (315-400 nm)
- UV-C lampa, snage 8 W (100-280 nm)

Mjeren je intenzitet zračenja UVX radiometrom (UVP), uz odgovarajuće senzore: UVX-36 za Sunčevo zračenje (*Arcadia natural sunlight*) i UV-A zračenje te UVX-25 za UV-C zračenje (slika 3.4). Na slikama 9.1. i 9.2. (Prilozi) vidljivo je da se intenzitet zračenja nije značajno mijenjao tijekom primjene lampi pri fotokatalitičkim istraživanjima.



Slika 3.4. Mjerenje intenziteta zračenja

3.3.2. Izvedba mjerenja

Eksperimentalna mjerenja provedena su pri različitim radnim uvjetima (izvedba fotokatalizatora, masa fotokatalizatora na nosaču, koncentracija fotokatalizatora u suspenziji, valna duljina zračenja) uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanata (Tablica 3.2.). Analiza je provođena u određenim vremenskim intervalima uzimanjem alikvota reakcijske smjese (0,3 mL), vodeći računa da ukupni volumen uzoraka za analizu bude beznačajan u odnosu na ukupni volumen reakcijske smjese u reaktoru. Na početku reakcije, kada je bila očekivana

najveća promjena koncentracije reaktanata, uzorci za analizu uzimani su svakih 15 minuta, a nakon sat vremena provođenja reakcije, uzorci za analizu uzimani su svakih 30 minuta. Reakcije fotolize (bez prisutnosti fotokatalizatora) provedene su tijekom 240 minuta, dok su reakcije fotokatalize provedene 270 minuta, pri čemu je prvih 30 minuta reakcije provedeno bez izvora zračenja da bi se osigurala prihvatljiva ravnotežna adsorpcija reaktanta. Prije samog početka provođenja reakcije i nakon završetka reakcije mjerena je pH vrijednost reakcijske smjese. U tablici 3.2. dani su uvjeti pri kojima su se provodila eksperimentalna mjerenja.

Tablica 3.2. Reakcijski uvjeti

| Početna koncentracija acetamiprida, c_0 | 10 mg/L | | |
|---|--------------------|------------------------------|--------------------------|
| Izvedba katalizatora | Suspendirani oblik | Imobilizirani sloj na nosaču | Bez katalizatora |
| Masa katalizatora, m | 0,0474 – 0,0745 g | 0,0244 – 0,0809 g | - |
| Izvor zračenja | Sunčevo zračenje | UV-A ($\lambda=365$ nm) | UV-C ($\lambda=254$ nm) |
| Temperatura, T | 30 °C | | |
| Protok recirkulacije, Q_R | 1,4 L/min | | |

3.3.3. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) – analiza produkata

Fotokatalitička reakcija praćena je na mjerenjem promjene koncentracije acetamiprida primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). HPLC metoda temelji se na razdvajanju komponenti smjese uslijed razlike njihove topljivosti u otapalu (mobilnoj fazi) u odnosu na stacionarnu fazu. Princip rada temelji se na potiskivanju smjese koja se analizira kroz kolonu (cijev punjena materijalom sitnih čestica, a samim time i velike površine) pod visokim tlakom. Na temelju fizikalnih i kemijskih interakcija, dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze, a vrijeme koje je potrebno da tvar dođe do kraja kolone naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za određenu tvar.[19] Na slici 9.3. (Prilozi) prikazan je baždarni pravac za određivanje koncentracije acetamiprida.

Tablica 3.3. Uvjeti kromatografske analize

| Kolona | Agilent Zorbax SB-C18 |
|---------------------------------|------------------------------|
| Veličina čestica | 5 μm |
| Dimenzije kolone | 46 x 250 mm |
| Valna duljina detektora | 254 nm |
| Mobilna faza | ACN/H ₂ O (30/70) |
| Protok kroz sustav | 1 mL/min |
| Radna temperatura kolone | 40 °C |
| Volumen injektiranja | 100 μL |
| Trajanje analize | 10 minuta |
| Tlak u koloni | 66 bar |

4. REZULTATI

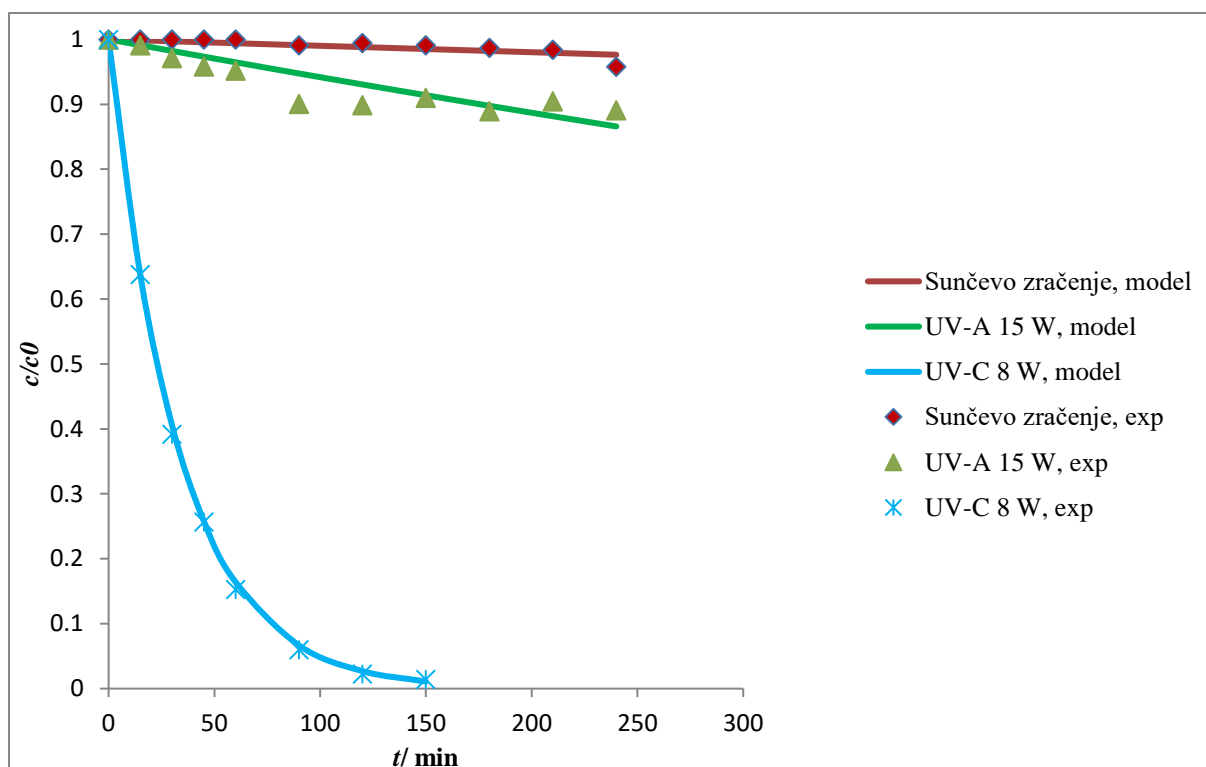
Utjecaj izvora zračenja na razgradnju acetamiprida

Tablica 4.1. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena uz različite izvore zračenja ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$)

| | Sunčevo zračenje | UV-A (15 W) | UV-C (8W) |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <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 | - |

Tablica 4.2. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije uz različite izvore zračenja

| Lampa | Sunčevo zračenje | UV-A (15 W) | UV-C (8W) |
|-----------------------------|------------------|-------------|-----------|
| pH₀ | 6,85 | 6,85 | 6,91 |
| pH_{240 min} | 7,24 | 7,33 | 6,88 |



Slika 4.1. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) uz različite izvore zračenja za fotolitičku razgradnju acetamiprida ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$)

Tablica 4.3. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) uz različite izvore zračenja

| Parametri | Sunčevno zračenje | 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 4.4. Ukupna konverzija acetamiprida uz različite izvore zračenja

| | Sunčevno zračenje | 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 simulirano Sunčevo zračenje

Tablica 4.5. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{imb.sloj}}=0,5052 - 1,5332 \text{ g}$, $m_{\text{TiO}_2}=0,0244 - 0,0741 \text{ g}$)

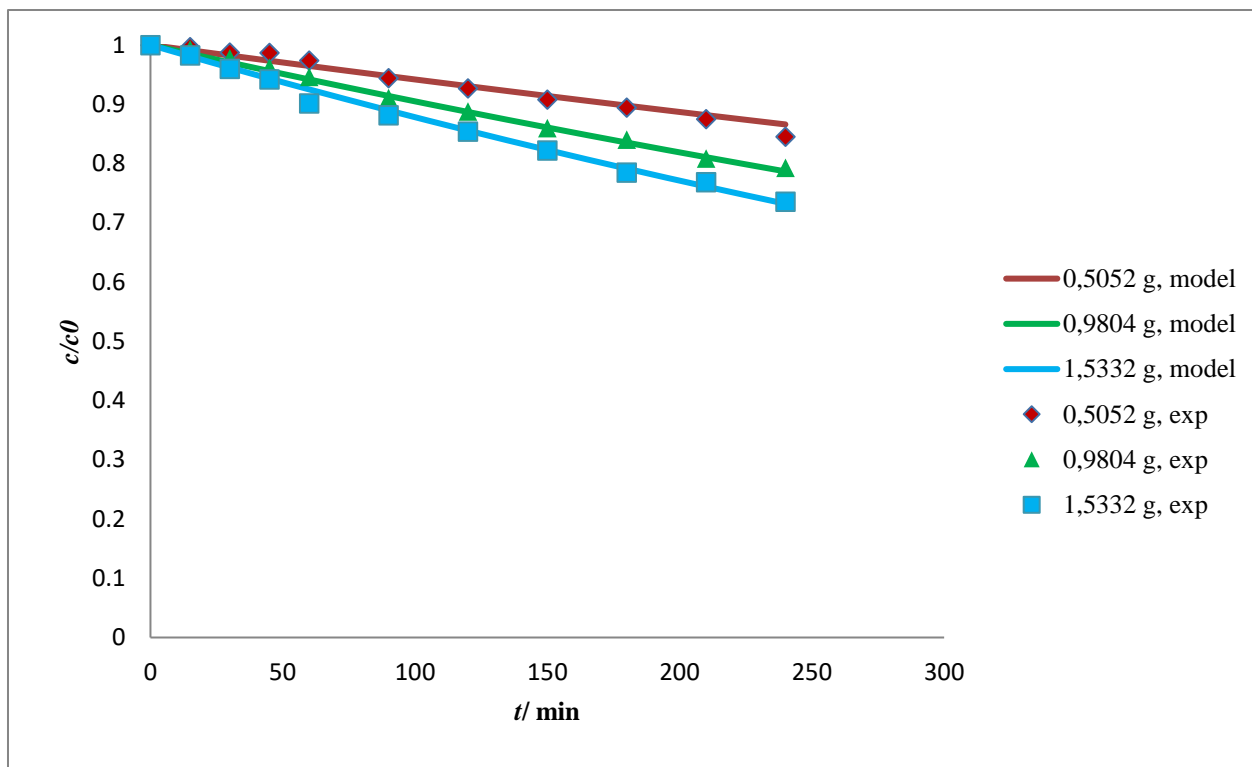
| $m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$ | 0,5052 | 0,9804 | 1,5332 |
|---------------------------------|-----------|----------|-----------|
| t/ min | c/c_0 | c/c_0 | c/c_0 |
| 0 | 1 | 1 | 1 |
| 15 | 0,9965954 | 0,992599 | 0,982436 |
| 30 | 0,9876184 | 0,977638 | 0,9597461 |
| 45 | 0,9870311 | 0,961881 | 0,9417197 |
| 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 |

Tablica 4.6. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču

| $m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$ | 0,5052 | 0,9804 | 1,5332 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| pH_0 | 6,70 | 6,77 | 6,75 |
| $\text{pH}_{240 \text{ min}}$ | 7,14 | 7,44 | 7,50 |

Tablica 4.7. Gubitak mase imobiliziranog sloja

| masa imobiliziranog sloja, p.r./ g | masa imobiliziranog sloja, n.r./ g | gubitak mase/ % |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| 0,5052 | 0,4477 | 11,38 |
| 0,9804 | 0,842 | 14,12 |
| 1,5332 | 1,2015 | 21,63 |



Slika 4.2. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{imb.sloj}}=0,5052 - 1,5332 \text{ g}$, $m_{\text{TiO}_2}=0,0244 - 0,0741 \text{ g}$)

Tablica 4.8. 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 4.9. Ukupna konverzija acetamiprida pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču

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

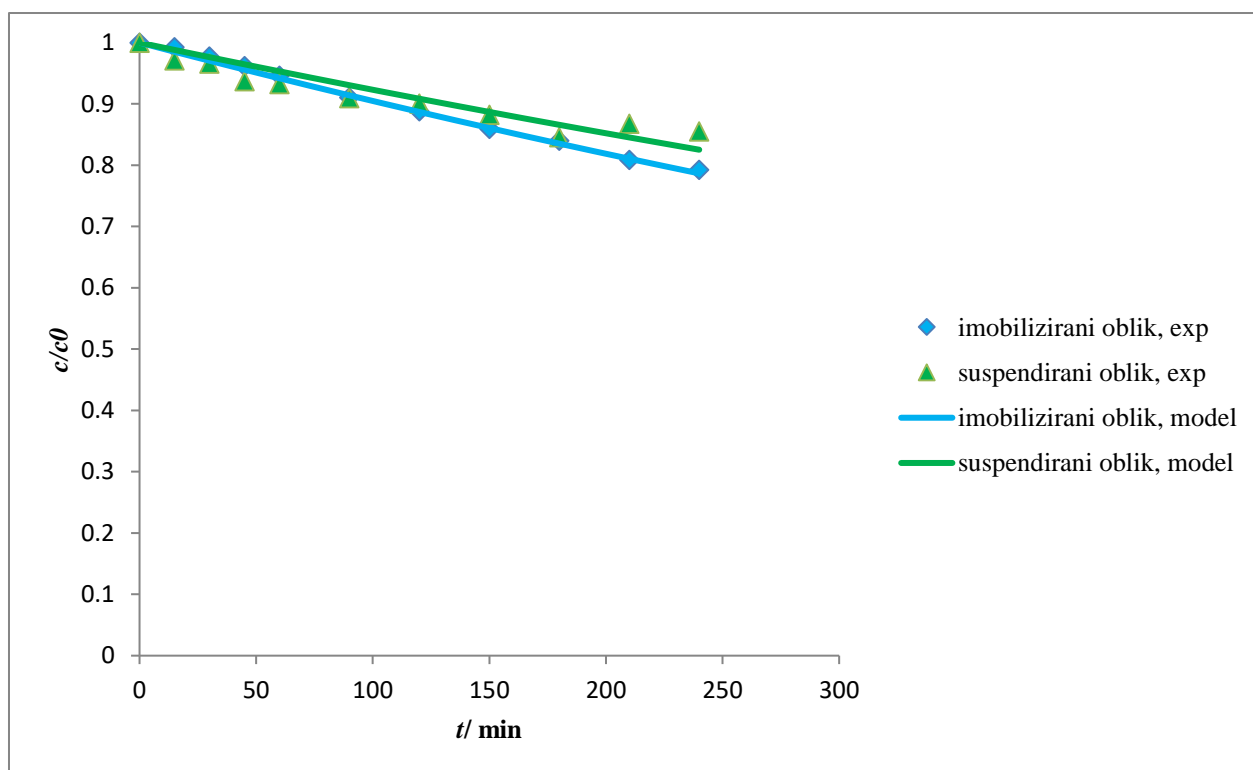
Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida uz simulirano Sunčevo zračenje

Tablica 4.10. 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 |
|------------------|---------------------|--------------------|
| $t/ \text{ min}$ | c/c_0 | c/c_0 |
| 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 |

Tablica 4.11. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije pri različitim izvedbama katalizatora

| | Imobilizirani oblik | Suspendirani oblik |
|-------------------------------|---------------------|--------------------|
| pH_0 | 6,77 | 6,75 |
| $\text{pH}_{240 \text{ min}}$ | 7,44 | 7,15 |



Slika 4.3. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) pri različitim izvedbama katalizatora ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{TiO}_2} \approx 0,0474 \text{ g}$)

Tablica 4.12. 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 |
| $SD \cdot 10^3$ | 1,410 | 5,658 |

Tablica 4.13. Ukupna konverzija acetamiprida pri različitim izvedbama katalizatora

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

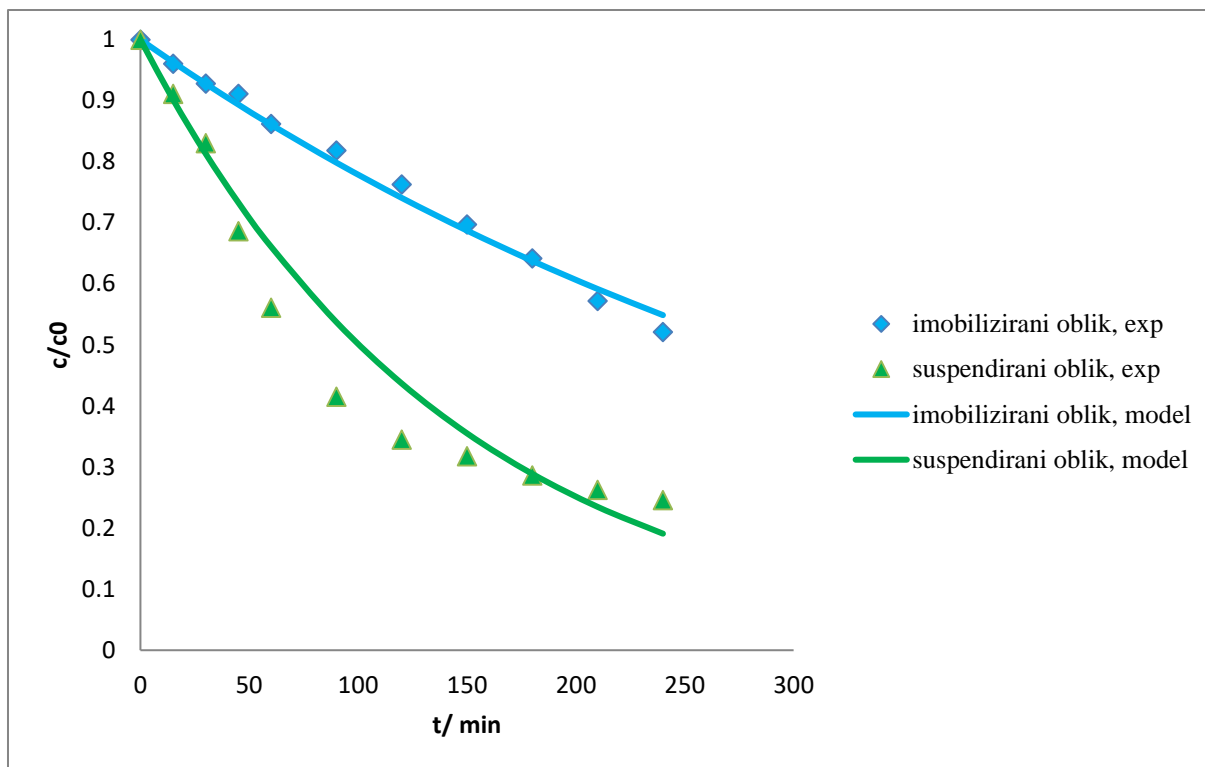
Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida, UV-A 15 W

Tablica 4.14. 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 |
|------------------|---------------------|--------------------|
| $t/ \text{ min}$ | c/c_0 | c/c_0 |
| 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 |

Tablica 4.15. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije pri različitim izvedbama katalizatora

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



Slika 4.4. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) pri različitim izvedbama katalizatora ($c_{(AC)0} = 10$ mg/L, $T=30$ °C, $Q_R = 1,4$ L/min, $m_{TiO_2} \approx 0,0809$ g)

Tablica 4.16. 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 |
| $SD \cdot 10^3$ | 4,515 | 18,404 |

Tablica 4.17. Ukupna konverzija acetamiprida pri različitim izvedbama katalizatora

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

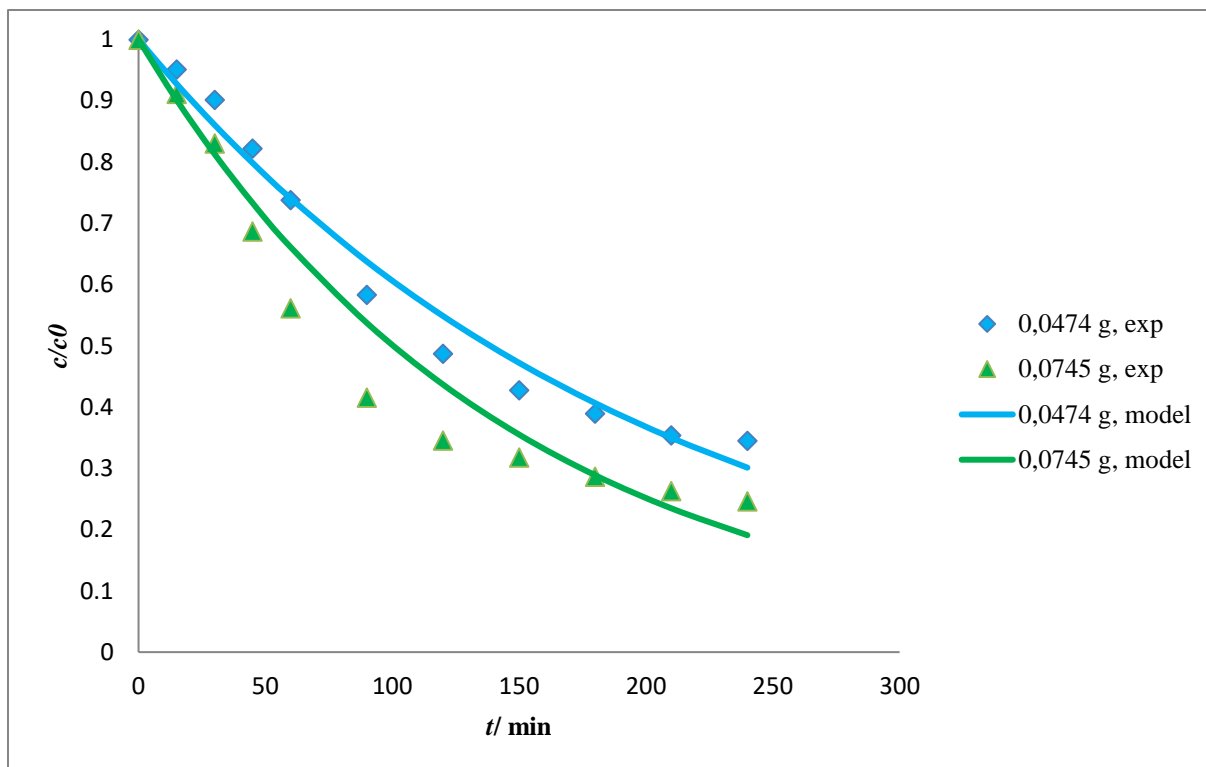
Utjecaj koncentracije katalizatora u suspenziji na razgradnju acetamiprida, UV-A 15 W

Tablica 4.18. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}}=0,0474 - 0,0745 \text{ g}$)

| $m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}}/\text{g}$ | 0,0474 | 0,0745 |
|--|-----------|-----------|
| t/min | c/c_0 | c/c_0 |
| 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 |

Tablica 4.19. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji

| $m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}}/\text{g}$ | 0,0474 | 0,0745 |
|--|--------|--------|
| pH_0 | 6,64 | 6,80 |
| $\text{pH}_{240 \text{ min}}$ | 7,27 | 7,13 |



Slika 4.5. 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 4.20. 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 |
| $SD \cdot 10^3$ | 10,665 | 18,404 |

Tablica 4.21. 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 |

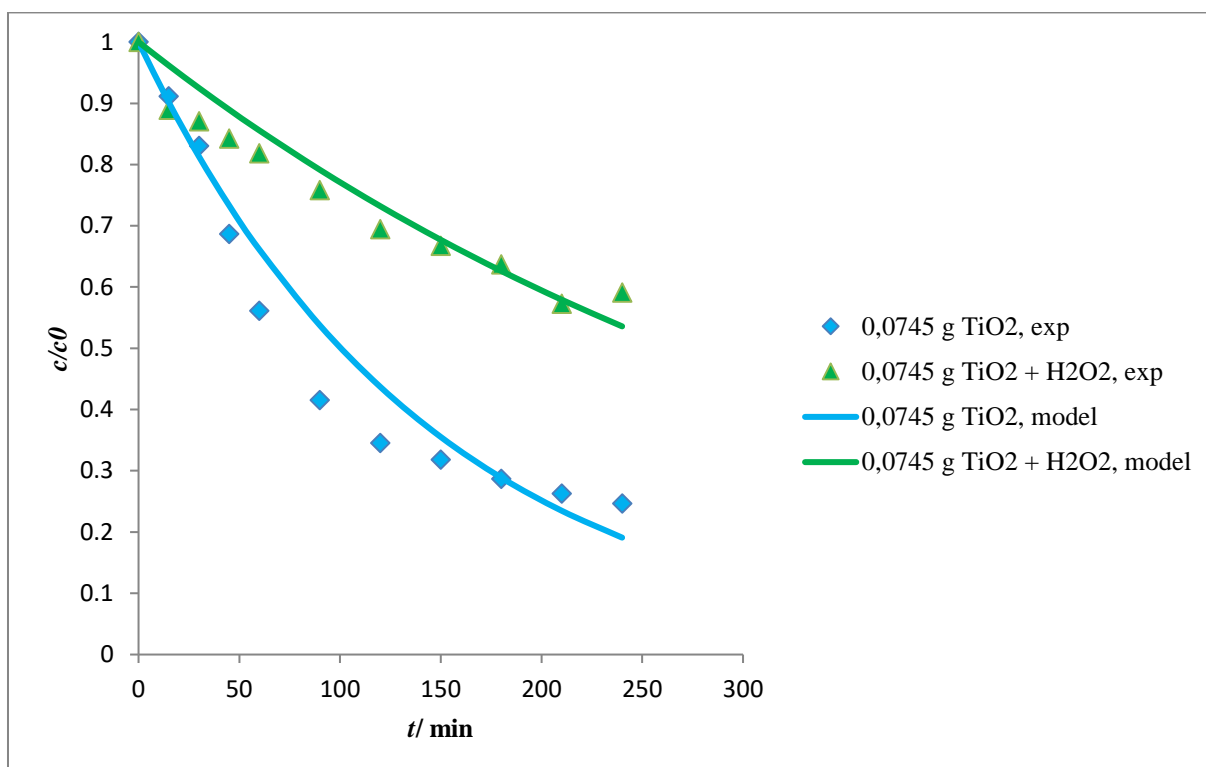
Utjecaj H₂O₂ na brzinu razgradnje acetamiprida, UV-A 15 W

Tablica 4.22. Promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena za reakciju bez prisutnosti H₂O₂ i uz dodatak H₂O₂ ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ °C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=200 \text{ mg/L}$, $m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}}=0,0745 \text{ g}$)

| | 0,0745 g TiO ₂ | 0,0745 g TiO ₂ +H ₂ O ₂ |
|----------------|----------------------------------|--|
| <i>t</i> / min | <i>c</i> / <i>c</i> ₀ | <i>c</i> / <i>c</i> ₀ |
| 0 | 1 | 1 |
| 15 | 0,9114533 | 0,8892788 |
| 30 | 0,8304377 | 0,8702375 |
| 45 | 0,6866636 | 0,8420113 |
| 60 | 0,5612619 | 0,8180998 |
| 90 | 0,4154945 | 0,7582544 |
| 120 | 0,3453999 | 0,694428 |
| 150 | 0,3180128 | 0,6673224 |
| 180 | 0,286568 | 0,6368513 |
| 210 | 0,2628711 | 0,5722971 |
| 240 | 0,246274 | 0,591012 |

Tablica 4.23. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije za reakciju bez prisutnosti H₂O₂ i uz dodatak H₂O₂

| | 0,0745 g TiO ₂ | 0,0745 g TiO ₂ +H ₂ O ₂ |
|-----------------------------|---------------------------|--|
| pH₀ | 6,80 | 6,59 |
| pH_{240 min} | 7,13 | 7,09 |



Slika 4.6. Usporedba eksperimentalnih rezultata (točke) s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (linije) za reakciju bez prisutnosti H₂O₂ i uz dodatak H₂O₂ ($c_{(AC)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 1,4 \text{ L/min}$, $c_{\text{H}_2\text{O}_2}=200 \text{ mg/L}$, $m_{\text{TiO}_2, \text{suspenzija}}=0,0745 \text{ g}$)

Tablica 4.24. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) za reakciju bez prisutnosti H₂O₂ i uz dodatak H₂O₂

| Parametri | 0,0745 g TiO ₂ | 0,0745 g TiO ₂ + H ₂ O ₂ |
|-----------------------|---------------------------|---|
| k / min^{-1} | 0,0069 | 0,0026 |
| $SD \cdot 10^3$ | 18,404 | 12,103 |

Tablica 4.25. Ukupna konverzija acetamidrida za reakciju bez prisutnosti H₂O₂ i uz dodatak H₂O₂

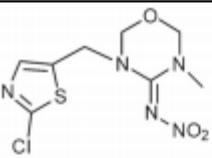
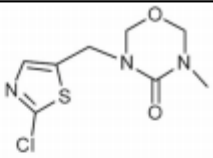
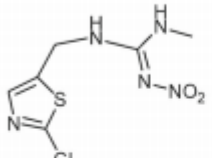
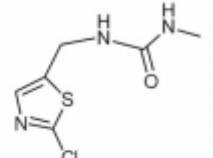
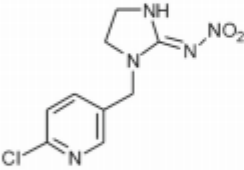
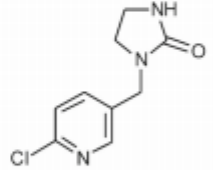
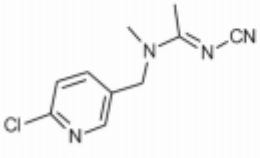
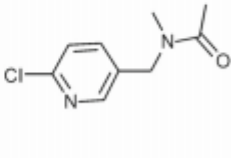
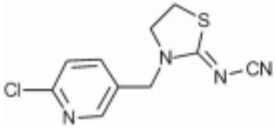
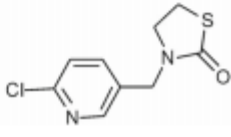
| | 0,0745 g TiO ₂ | 0,0745 g TiO ₂ + H ₂ O ₂ |
|---------------|---------------------------|---|
| $X_{AC} / \%$ | 75,37 | 40,90 |

5. RASPRAVA

Neonikotinoidi su u početku njihova korištenja predstavljani kao novo, jednostavno i korisno rješenje u borbi protiv štetnika i poljoprivrednici su ih počeli koristiti čak i preventivno. Kao rezultat toga, kontaminacija okoliša neonikotinoidima i dalje raste, a to uzrokuje razorne utjecaje na beskralježnjake, koji igraju važnu ulogu u ekosustavu. Prekomjerna i sustavna primjena neonikotinoida dovela je do uništenja populacija korisnih insekata, što u konačnici ugrožava temelje prehrambenog lanca. Zbog ekoloških rizika koje predstavlja njihova upotreba, sve više i više istraživanja pokazuje da je njihova korisnost ograničena. Učinkovitost neonikotinoida kao sredstava za kontrolu štetočina slabi, jer su štetnici postali sve imuniji na njihovo djelovanje. Sve više istraživanja pokazuje da upotreba neonikotinoida nije nužna za održavanje ravnoteže u poljoprivredi te da u globalnom pogledu donosi više štete, nego koristi. [20]

Neonikotinoidni spojevi posjeduju nitrometilnu, nitroiminsku ili cijanoiminsku skupinu, a njihovi predstavnici su imidaklopid, nitenpiram, acetamiprid, dinotefuran, klotianidin, tiaklopid i tiametoksam. Kineski znanstvenici proveli su analizu standarda neonikotinoida (acetamiprida, tiametoksama, klotianidina, tiakloprida i imidakloprida) masenom spektrometrijom. Promatrana je njihova razgradnja ionizacijom pod atmosferskim tlakom i dobiveno je da se $M-C=N-R$ razgrađuje u $M-C=O$ (M je „kostur“ spoja, a R je supstituent; NO_2 i CN). Prema različitim farmakoforima ($C=N-R$), ovih pet neonikotinoidnih insekticida može se podijeliti u dvije kategorije; nitrogvanidini ($R = NO_2$) i cijanoamidini ($R = CN$). U tablici 5.1. prikazane su strukture neonikotinoida i produkti njihove razgradnje. Zanimljiva je činjenica da je vrijeme zadržavanja neonikotinoida i njegovog produkta razgradnje isto. Također, još zanimljivije je da cijanoamidi (acetamiprid i tiaklopid) sami nemaju atom kisika, dok njihovi produkti razgradnje sadrže kisikov atom. Mehanizam razgradnje neonikotinoidnih insekticida složen je i nedovoljno istražen. Kao primarni mehanizam navodi se reakcija ion/molekula u kojoj molekula vode napada ugljikov atom iminske skupine, što je popraćeno gubitkom supstituenta NH_2R ($R=NO_2, CN$). Masena spektrometrija pokazala se kao dobra tehnika za praćenje razgradnje neonikotinoida, no postojanje izvora iona smanjuje osjetljivost i točnost kvantitativne analize i dovodi u pitanje postojanje tih produkata u stvarnim uzorcima.[21]

Tablica 5.1. Kemijske strukture neonikotinoidnih insekticida i njihovih produkata razgradnje[21]

| | Struktura neonikotinoida | Struktura produkta razgradnje |
|-------------|---|---|
| Tiametoksam |  |  |
| Klotianidin |  |  |
| Imidaklopid |  |  |
| Acetamiprid |  |  |
| Tiaklopid |  |  |

Iznenadujuće je da je vrlo malo radova posvećeno ovoj grupi spojeva. Prema agenciji za zaštitu okoliša (EPA), neonikotinoidi su klasificirani kao toksični agensi uz naznaku „Upozorenje“ i „Oprez“. Budući da blokiraju specifični put neurona u živčanom sustavu, toksični su za insekte, dok su za sisavce manje toksični. Najviše podataka dostupno je o toksičnosti imidakloprida. Podaci pokazuju da je manje toksičan kada se adsorbira preko kože, nego kada se udahne.[22]

Čovjek u kontakt s toksičnim kemikalijama najčešće dolazi putem podzemnih voda. Kako bi se taj značajan problem riješio, provode se istraživanja kojima se razvijaju napredne analitičke, biokemijske i fizikalno-kemijske metode za karakterizaciju i uklanjanje opasnih kemijskih spojeva iz zraka, tla i vode. Fotokataliza je jedna od obećavajućih tehnika za

uklanjanje onečišćivala iz okoliša. Prednosti heterogene fotokatalize su: kontrolirani uvjeti provedbe procesa (temperatura, tlak), potpuna mineralizacija onečišćivala i njihovih međuprodukata bez nastajanja dodatnog sekundarnog onečišćenja te niski operativni troškovi.

U najnovijih istraživanjima radi se na poboljšanjima ove tehnike:

- upotrebom novih materijala i koncepata za premazivanje fotokatalizatora i njihova primjena na različitim površinama, kao što su staklo, keramika, plastika, metali (sprječavanje oštećenja samooksidacijom),
- optimiranjem vijeka trajanja fotokatalitičkog procesa,
- razvijanjem odgovarajućih kvantitativnih metoda,
- brigom o zaštiti okoliša i biokompatibilnosti.[14]

Izvedba fotokatalizatora i fotoreaktora ovisi o reakcijskom sustavu na koji se primjenjuje. U literaturi su opisane izvedbe s obzirom na smještaj fotokatalizatora u reaktoru te smještaj izvora zračenja unutar ili izvan fotoreaktora. Najčešće su primjenjivani reaktori sa suspendiranim slojem fotokatalizatora i reaktori s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Reaktori sa suspendiranim slojem fotokatalizatora pokazuju veću fotokatalitičku aktivnost od reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora, jer osiguravaju veću ukupnu površinu fotokatalizatora po jedinici volumena. No, reaktori sa suspendiranim slojem fotokatalizatora zahtijevaju odvajanje čestica fotokatalizatora, što komplicira i poskupljuje proces obrade vode. [18]

Parametri koji utječu na fotokatalizu su: odnos veličine čestica fotokatalizatora, promjera reaktora i koncentracije fotokatalizatora; priroda i koncentracija onečišćivala; prisutnost otopljenih iona; pH vrijednost; temperatura; prisutnost O_2 , H_2O_2 , O_3 te valna duljina zračenja. [23]

Među mnogim potencijalnim fotokatalizatorima, TiO_2 je gotovo jedini prikladan za industrijsku upotrebu zbog najučinkovitije fotoaktivnosti, najviše stabilnosti i najniže cijene. Najčešće upotrebljavani oblik u fotokatalizi je anatas, jer pokazuje najveću aktivnost te posjeduje najbolji odnos fotoaktivnosti i stabilnosti. Glavni problem upotrebe TiO_2 kao fotokatalizatora u procesu obrade vode je njegovo odvajanje nakon obrade. Čestice TiO_2 sklone su aglomeraciji što smanjuje njegovu učinkovitost u narednom ciklusu te vijek trajanja. [14]

Za opisivanje kinetike fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje acetamiprida najčešće se primjenjuju Langmuir–Hinshelwoodovi mehanistički kinetički modeli koji se često prevode u jednostavnije modele uz uvažavanje odgovarajućih pretpostavki. Temeljna pretpostavka tog

modela je da se reakcija odigrava na površini katalizatora/katalitičkog sloja. Kinetički model reaktora najčešće se uvrštava u odgovarajući model reaktora, kao što je prikazano u nastavku teksta.

Model reaktora:

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

Langmuir–Hinshelwoodov mehanistički kinetički model:

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

Pri malim početnim koncentracijama reaktanta ($C_{AC} \ll 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) [24], član u nazivniku jednadžbe (8) može se zanemariti, jer je u tom slučaju:

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

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

Kad se ove pretpostavke uzmu u obzir, jednadžba kinetičkog modela (8) dobiva izgled jednadžbe za brzinu reakcije pseudo – prvog reda (11):

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

gdje je

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

k_{app} se može zamijeniti s k radi jednostavnijeg pisanja, pri čemu je k - konstanta brzine reakcije pseudo – prvog reda.

Izjednačavanjem modela reaktora i kinetičkog modela slijedi:

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

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

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

Integriranjem se dobiva:

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

Odnosno antilogaritmiranjem:

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

Iz jednadžbe (17) računa se konstanta brzine kemijske reakcije, k . U ovom radu konstanta brzine reakcije, k , jedini je kinetički parametar koji je bio uključen u postupak procjene parametara modela. Kao kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata i rezultata simulacije prema pretpostavljenom modelu obično se uzima korijen srednjeg kvadratnog odstupanja definiran izrazom:

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (18)$$

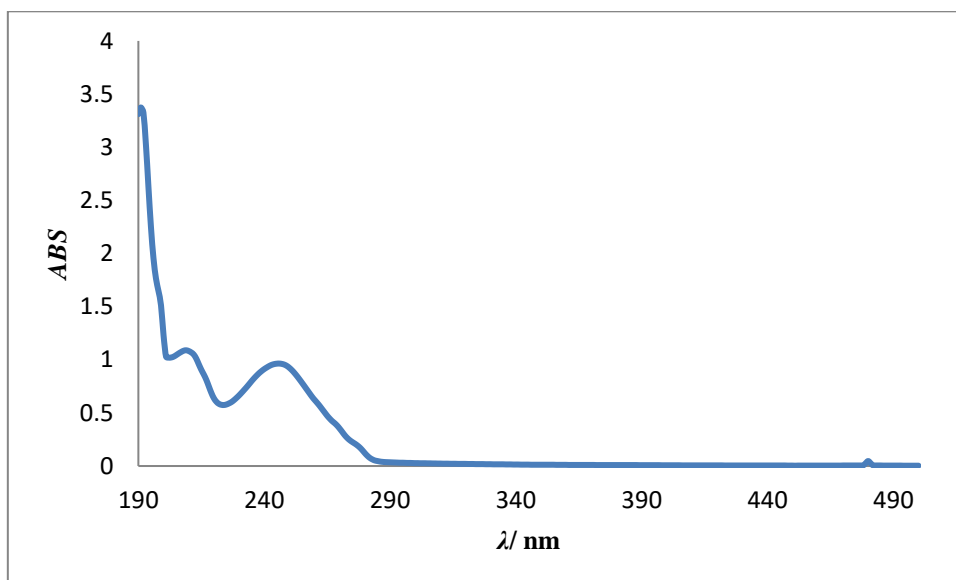
gdje su y_e i y_t eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable y , a N je broj eksperimentalnih točaka.

Utjecaj izvora zračenja na razgradnju acetamiprida

U tablici 4.1. prikazana je promjena koncentracije acetamiprida uz različite izvore zračenja. Podaci pokazuju da se acetamiprid fotolitički razgrađuje samo uz primjenu UV-C lampe, pri čemu se potpuno razgrađuje već nakon 150 minuta provedbe reakcije. Primjenom simuliranog Sunčeva zračenja i UV-A lampe gotovo da i ne dolazi do promjene koncentracije acetamiprida. Takvo ponašanje acetamiprida bilo je i očekivano, jer se temeljem apsorpcijskog spektra acetamiprida (slika 5.1.) moglo pretpostaviti da apsorbira zračenje u području valnih duljina zračenja UV-C lampe (100-280 nm).

pH vrijednost (tablica 4.2.) se tijekom zračenja UV-A lampom i simuliranog Sunčevog zračenja nakon 240 minuta reakcije malo povećala, dok se uz zračenje UV-C lampom smanjila. Usporedbom eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (slika 4.1.) vidljivo je da je postignuto dobro slaganje, što potvrđuje da se fotolitička razgradnja može opisati kao reakcija pseudo-prvog reda. Konstanta brzine reakcije (tablica 4.3.) najveća je za razgradnju uz primjenu UV-C lampe, a ukupna konverzija iznosi 98,57 % (tablica 4.4.) Najmanje odstupanje od modela pokazuje reakcija fotorazgradnje provedena uz simulirano Sunčevo zračenje (tablica 4.3.). Iako se UV-C lampa

pokazala kao jedina učinkovita kod fotolitičke razgradnje, cilj je bio koristiti je što manje zbog njenog štetnog zračenja. Treba napomenuti da je cilj istraživanja bio istražiti fotokatalitičku razgradnju i doprinos fotokatalizatora ukupnoj učinkovitosti procesa, što također ukazuje zbog čega se u nastavku istraživanja izbjegavala primjena UV-C lampe kao izvora zračenja.



Slika 5.1. Apsorpcijski spektar acetamiprida

Utjecaj mase imobiliziranog sloja na nosaču na razgradnju acetamiprida uz simulirano Sunčevo zračenje

U tablici 4.5. prikazana je promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču. Brzina fotokatalitičke reakcije najveća je pri najvećoj masi imobiliziranog sloja. Što je veća masa imobiliziranog sloja, veći je i broj katalitički aktivnih centara, pa je i reakcija brža. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon vremena od 240 minuta (tablica 4.6.) povećale su se u sva tri reakcijska sustava.

Da bi se utvrdilo dolazi li do gubitka mase imobiliziranog sloja na nosaču tijekom reakcije, mjerena je masu fotokatalizatora prije i nakon provedene reakcije (tablica 4.7.). Ustanovljeno je da tijekom reakcije dolazi do djelomičnog otapanja imobiliziranog sloja, pri čemu gubitak mase raste s porastom debljine imobiliziranog sloja, pa je primjerice kod imobiliziranog sloja čija je masa iznosila 1,5332 grama došlo do gubitka mase od 21,63 %.

Usporedbom eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (slika 4.2.) dobiveno je dobro slaganje te mala odstupanja eksperimentalnih od teorijskih vrijednosti (tablica 4.8.). Konstanta brzine fotokatalitičke reakcije najveća je uz imobilizirani sloj mase 1,5332 grama (tablica 4.8.), pri čemu je ukupna konverzija iznosila 26,46 % (tablica 4.9.).

Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida uz simulirano Sunčevo zračenje

U tablici 4.10. prikazana je promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim izvedbama katalizatora uz primjenu simuliranog Sunčeva zračenja. Brzina fotokatalitičke reakcije razgradnje acetamiprida veća je kod izvedbe reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Očekivano je da će brzina biti veća kod reaktora sa suspendiranim (pokretnim) slojem čestica katalizatora, jer su čestice katalizatora raspršene unutar reaktora pa je veća dostupnost katalitički aktivnih centara molekulama reaktanta. No, udio apsorbiranog zračenja u suspenzijskim fotokatalitičkim reaktorima može biti znatno manji, zbog većeg raspršenja zračenja, što se u našem sustavu i dogodilo. Kod reaktora s imobiliziranim (nepokretnim) slojem katalizatora, čestice katalizatora izolirane su na površini nosača, a u unutrašnjosti katalitičkog sloja (ukoliko je dovoljno porozan) očekuje se najveći broj katalitički aktivnih centara. Na slici 4.3. dana je usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu. Vidljivo je da je primjenom fotoreaktora sa suspendiranim slojem fotokatalizatora dobiveno veće odstupanje eksperimentalnih rezultata od teorijskih vrijednosti predviđenih modelom (tablica 4.12.). Ustanovljeno je da je konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje acetamiprida veća uz primjenu imobiliziranog sloja fotokatalizatora (tablica 4.12.). Ukupna konverzija acetamiprida u tom slučaju iznosila je 20,71 %, dok je uz suspendirani sloj fotokatalizatora iznosila 14,48 % (tablica 4.13.).

Utjecaj izvedbe katalizatora na razgradnju acetamiprida uz primjenu UV-A 15 W lampe

U tablici 4.14. prikazana je promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim izvedbama katalizatora uz primjenu UV-A lampe snage 15 W. Uz primjenu UV-A lampe, brzina fotokatalitičke reakcije razgradnje acetamiprida veća je kod izvedbe reaktora sa suspendiranim slojem fotokatalizatora. To je u skladu s pretpostavkama o dostupnosti katalitički aktivnih centara, kao što je opisano ranije. S obzirom da UV-A lampa emitira zračenje veće energije (manja valna duljina) od Sunčevog zračenja, dolazi do boljeg

raspršenja zračenja i veća je pobuđenost molekula. Može se uzeti u obzir i masa katalizatora koja je kod primjene simuliranog Sunčeva zračenja u obje izvedbe fotoreaktora iznosila približno 0,0474 grama, dok je kod primjene UV-A lampe dana usporedba s izvedbama fotoreaktora gdje je masa katalizatora iznosila približno 0,0809 grama. Usporedbom eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu (slika 4.4.) vidljivo je da kod fotoreaktora sa suspendiranim slojem fotokatalizatora ne dolazi do potpunog slaganja eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenih modelom. To je vidljivo i iz karakteristične vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja (tablica 4.16.), koje je čak četiri puta veće kod fotoreaktora sa suspendiranim slojem od onog kod reaktora sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Konstanta brzine reakcije tri puta je veća za reakciju razgradnje acetamiprida u fotoreaktoru sa suspendiranim slojem u usporedbi s reaktorom s imobiliziranim slojem fotokatalizatora (tablica 4.16.). Ukupna konverzija acetamiprida u fotoreaktoru sa suspendiranim slojem iznosila je 75,37 %, dok je u fotoreaktoru s imobiliziranim slojem iznosila 47,85 %.

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

U tablici 4.18. prikazana je promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena pri različitim koncentracijama katalizatora u suspenziji uz primjenu UV-A lampe snage 15 W. Što je veća koncentracija katalizatora u suspenziji, veća je i brzina fotokatalitičke razgradnje acetamiprida. To se vidi i iz procijenjene konstante brzine reakcije (tablica 4.20.). Veća koncentracija katalizatora u suspenziji osigurava veći broj katalitički aktivnih centara za molekule reaktanta. Na slici 4.5. dana je usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu i vidljiva su velika odstupanja (SD, tablica 4.20.), što ukazuje da bi se u daljnjem istraživanju trebalo posvetiti pažnju primjeni prikladnijeg modela za opis fotokatalitičke razgradnje acetamiprida u reaktoru sa suspendiranim slojem fotokatalizatora.

Utjecaj H_2O_2 na brzinu razgradnje acetamiprida, UV-A 15 W

U tablici 4.22. prikazana je promjena koncentracije acetamiprida kao funkcija vremena prilikom provedbe fotorazgradnje bez prisutnosti H_2O_2 i uz dodatak H_2O_2 . Dodavanje elektron akceptora, kao što su O_2 , H_2O_2 i O_3 u reakcijsku smjesu koja sadrži i TiO_2 može se povećati brzina razgradnje onečišćujućih tvari. Vodikov peroksid bolji je elektron akceptor od molekularnog kisika. Prema literaturnim saznanjima, dodavanjem vodikova peroksida ograničava se rekombinacija elektrona i povećava koncentracija hidroksilnih radikala na

površini TiO_2 . [23] Prema očekivanju, brzina fotokatalitičke razgradnje acetamiprida trebala bi biti veća uz dodatak vodikova peroksida. Međutim, na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da dolazi do usporavanja fotokatalitičke razgradnje acetamiprida. U literaturi je nađeno da mala koncentracija vodikova peroksida ubrzava fotokatalitičku razgradnju, dok uz veće koncentracije može doći do usporavanja fotokatalitičke razgradnje. Također, treba napomenuti da učinkovitost vodikova peroksida ovisi i o valnoj duljini zračenja (manja valna duljina, bolja učinkovitost djelovanja).[25] Zaključno, konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje acetamiprida tri puta je veća bez dodatka vodikova peroksida (tablica 4.24.). Također je ustanovljeno da je ukupna konverzija pri fotokatalitičkoj razgradnji acetamiprida bez prisutnosti vodikova peroksida iznosila 75,37 %, dok je u prisutnosti vodikova peroksida iznosila 40,90 % (tablica 4.25.).

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je fotokatalitička razgradnja acetamiprida u kotlastom reaktoru anularnog tipa uz recirkulaciju reakcijske smjese. Pripremljeni su fotokatalizatori, testirana je njihova aktivnost te su ispitani utjecaji različitih procesnih uvjeta na promjenu koncentracije odabranog insekticida, acetamiprida. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- fotolitičkom reakcijom dolazi do razgradnje acetamiprida uz primjenu zračenja visoke energije (UV-C lampa), dok primjenom simuliranog Sunčevog zračenja i UV-A lampe dolazi do neznatne razgradnje acetamiprida,
- brzina fotokatalitičke razgradnje acetamiprida uz primjenu simuliranog Sunčevog zračenja povećava se s povećavanjem mase imobiliziranog sloja fotokatalizatora, što je sukladno očekivanjima,
- fotokatalitička razgradnja acetamiprida uz primjenu simuliranog Sunčevog zračenja učinkovitija je uz primjenu reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora,
- fotokatalitička razgradnja acetamiprida uz primjenu UV-A lampe kao izvora zračenja znatno je učinkovitija uz primjenu reaktora sa suspendiranim slojem fotokatalizatora u odnosu na reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora,
- s porastom koncentracije fotokatalizatora u suspenziji, raste broj katalitički aktivnih centara, pa samim time raste i brzina fotokatalitičke razgradnje acetamiprida,
- postoji optimalna koncentracija vodikova peroksida i optimalna valna duljina pri kojoj se uz dodatak vodikova peroksida povećava brzina fotokatalitičke razgradnje acetamiprida.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis simbola

c , – koncentracija naznačene komponente, mol dm⁻³

c_r – ravnotežna koncentracija naznačene komponente, mol dm⁻³

c_0 – početna koncentracija naznačene komponente, mol dm⁻³

E_g – širina zabranjene zone, eV (eng. *band gap*)

e_{CB}^- – elektron u vodljivoj vrpici

h – Planckova konstanta, 6,626 · 10⁻³⁴ J s

$h\nu$ – energija zračenja, eV

h^+ – šupljina

h_{VB}^+ – šupljina u valentnoj vrpici

K , – ravnotežna konstanta adsorpcije naznačene komponente, Pa⁻¹

k_r – konstanta brzine reakcije, mol dm⁻³ min⁻¹

k_{app} – konstanta brzine reakcije pseudo – prvog reda, mol⁻¹

m – masa, g

Q_r – protok recirkulacije, L/min

r_{AC} – brzina razgradnje acetamiprida (mol/min)

\overline{SD} – normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijska veličina

t – vrijeme, min

T – temperatura, °C

w – maseni udio, %

X_A – konverzija, %

λ – valna duljina, nm

θ_x – pokrivenost površine adsorbiranom komponentom

Popis kratica

ACN – acetonitril

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

DDT - diklor-difenil-trikloretan

EPA – agencija za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*)

eV – elektron volt

HCH – heksa kloro cikloheksan (eng. *hexachlorocyclohexane*)

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

IUPAC - Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (eng. *International Union 68 for Pure and Applied Chemistry*)

UV – ultraljubičasto (eng. *ultraviolet*)

VB – valentna vrpca (eng. *valence band*)

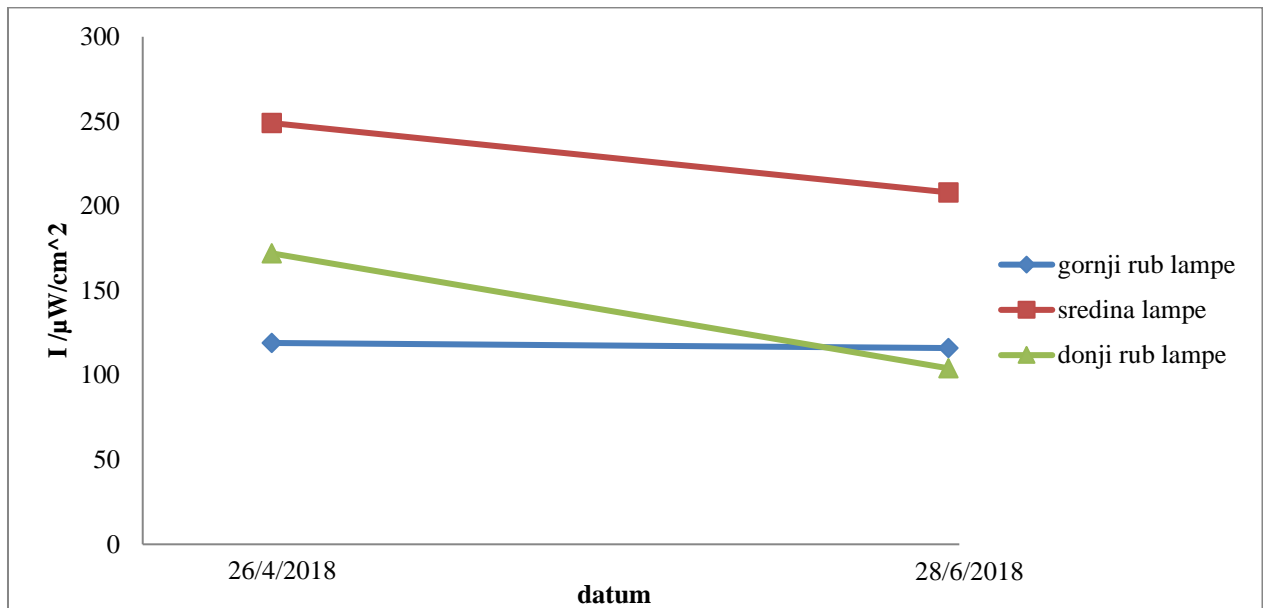
WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Healthy Organisation*)

8. LITERATURA

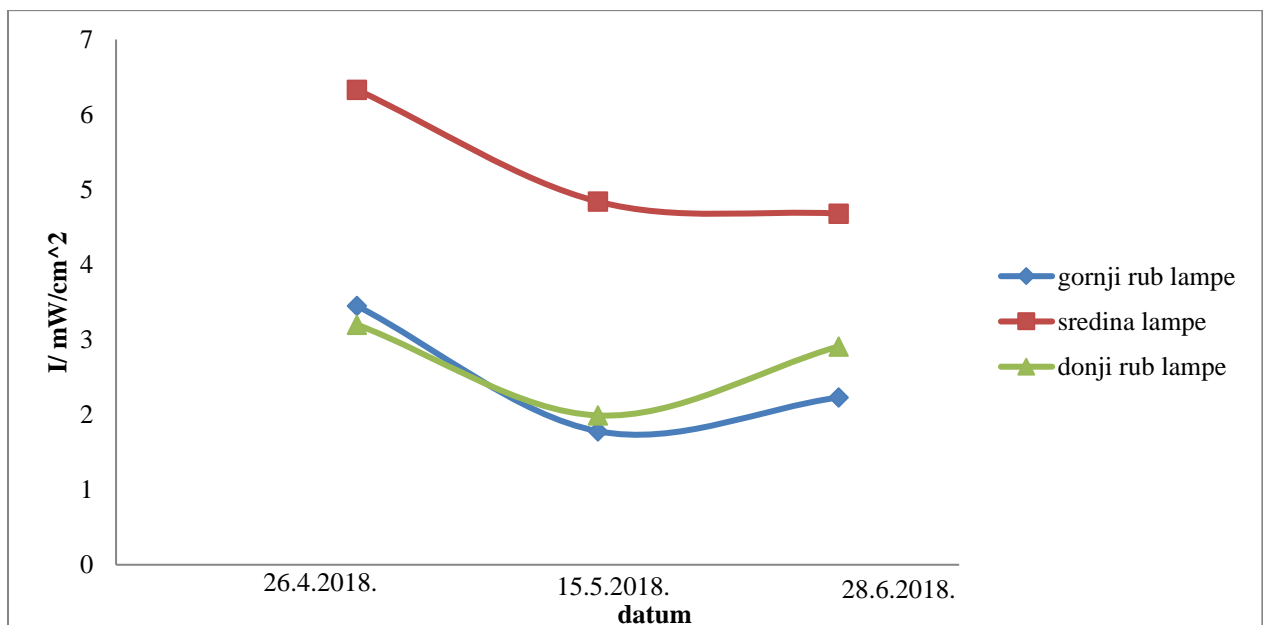
- [1] M. Đokić, N. Bilandžić, F. Briški, *Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša*, Kem. Ind. 61 (7-8) 341–348(2012.)
- [2] C. Frazar, *The Bioremediation and Phytoremediation of Pesticide-contaminated Sites*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington (2000.)
- [3] Md.W. Aktar, D. Sengupta, A. Chowdhury, *Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards*, *Interdisciplinary toxicology*, 2(1): 1-12 (2009.)
- [4] I. Mahmood, S.R. Imadi, K. Shazadi, A. Gul, K.R. Hakeem, *Effects of Pesticides on Environment*, Springer International Publishing Switzerland, Vol 1: 254-266 (2016.)
- [5] W.J. Zhang, F.B. Jiang, J.F. Ou, *Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus*, *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, Vol. 1(2):125-144 (2011.)
- [6] F.P. Garcia, S.Y.C. Ascencio, J.C.G. Oyarzun, A.C. Hernandez, P.V. Alavarado, *Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks*, *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, Vol. 1(11): 279-293(2012.)
- [7] B.F. Eldridge, *Pesticide application and safety training for applicators of public health pesticides*, California Department of Public Health, California (2008.)
- [8] <https://www.worldatlas.com/articles/what-is-the-environmental-impact-of-pesticides.html> (pristup: 15.06.2018.)
- [9] F. van der Berg, R. Kubiak, W.G. Benjey, M.S. Majewski, S.R. Yates, G.L. Reeves, J.H. Smelt, *Emission of pesticides into the air*, *Water, Air & Soil Pollution*, Vol. 115:195-210 (1999.)
- [10] M.F.F. Bernardes, M. Pazin, L.C. Pereira, D.J. Dorta, *Impact of Pesticides on Environmental and Human Health*, Universidade de São Paulo- USP, Brazil, Vol. 8
- [11] K.B. Tierney, A.P. Farrell, C.J. Brauner, *Organic chemical toxicology of fishes*, Vol. 33:369-409 (2013.)
- [12] https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances/approval_renewal/neonicotinoids_en (pristup: 21.06.2018.)
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetamiprid#section=Top> (pristup: 22.06.2018)
- [14] S. Chaturvedi, P.N. Dave, *Environmental application of photocatalysis*, *Materials Science Forum* Vol. 734:273-294 (2013.)

- [15] F. Jović, V. Tomašić, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kem. Ind. 60 (7-8) 387–403 (2011.)
- [16] M. M. Haque, D. Bahnemann, M. Muneer, *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics*, Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Dr. Tomasz Puzyn, InTech, Vol 12(2012.)
- [17] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2013.)
- [18] M. Umar, H. A. Aziz, *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*, InTech (<http://dx.doi.org/10.5772/53699>)
- [19] https://hr.wikipedia.org/wiki/Teku%C4%87inska_kromatografija_visoke_djelotvornosti (pristup: 28.06.2018.)
- [20] N. Soumis, *Neonicotinoids: a threat to food security*, Equiterre (2017.)
- [21] C. Yunfeng, C. Hongping, L. Xin, L. Chengyin, *Degradation of the Neonicotinoid Pesticides in the Atmospheric Pressure Ionization Source*, American Society for Mass Spectrometry, 29:373-381 (2017.)
- [22] F. M. Fishel, *Pesticide Toxicity Profile: Neonicotinoid Pesticides*, The Institute of Food and Agricultural Sciences, PI-80 (2005.)
- [23] R. Didier, *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*, Vol. 291:85-97 (2002.)
- [24] J. M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today 53:115-129(1999.)
- [25] W. Chu, C.C. Wong, *The Hydrogen Peroxide-Assisted Photocatalytic Degradation of Alachlor in TiO₂ Suspensions*, Environmental Science and Technology 37(10):2310-2316 (2003.)

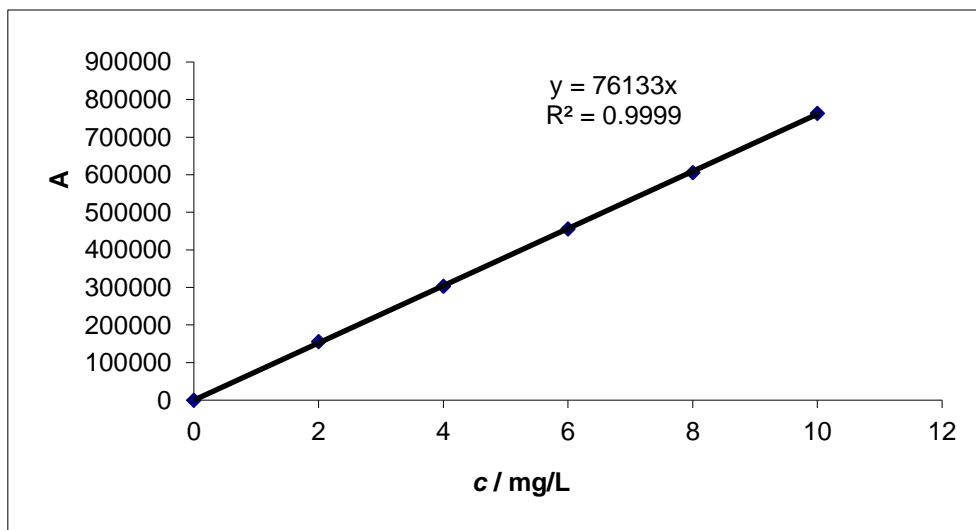
9. PRILOZI



Slika 9.1. Radna karakteristika lampe koja emitira simulirano Sunčevo zračenje; na ulazu u reaktor (gornji rub lampe), u središnjem dijelu reaktora (sredina lampe) i na izlazu iz reaktora (donji rub lampe)



Slika 9.2. Radna karakteristika UV-A lampe; na ulazu u reaktor (gornji rub lampe), u središnjem dijelu reaktora (sredina lampe) i na izlazu iz reaktora (donji rub lampe)



Slika 9.3. Kalibracijska krivulja za određivanje acetamiprida prema HPLC metodi pri 260 nm

10. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime:

Anita Dergez

██████████

██████████

██████████

██████████

██████

████████████████████

██████

████████████████

Obrazovanje:

2016. - upisala Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;

smjer: Kemijsko inženjerstvo, modul: Kemijske tehnologije i proizvodi

2013. – 2016. - Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,

Zagreb; smjer: Kemijsko inženjerstvo

2009. – 2013. - Gimnazija dr. Ivana Kranjčeva, Đurđevac

2001. – 2009. - Osnovna škola Grgura Karlovčana, Đurđevac

2017. koautorica rada „*Razvoj i primjena metalnih monolitnih struktura za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu*“ nagrađenog Rektorovom nagradom