

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marija Komljen, Martina Koren, Igor Lukanović

**Uklanjanje imidakloprida iz simuliranih otpadnih voda naprednim
oksidacijskim procesom**

Zagreb, 2019.

Ovaj rad izrađen na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod voditeljstvom prof. dr. sc. Vesne Tomašić i uz pomoć asistentice Kristine Babić, mag. ing. cheming. predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018./2019.

Rad je financiran sredstvima Hrvatske zaklade za znanost u okviru projekta *Intenzifikacija fotokatalitičkih i katalitičkih procesa za obradu otpadnih voda i otpadnih plinova, IN-PhotoCat* (IP-2018-01-8669).

POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis kratica

A – anataz

ACN – acetonitril, CH₃CN

AOP – napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Process*)

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

d_p – srednji promjer pora, nm

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

eV – elektron volt

EBG - energija zabranjene zone

FAO - Organizacija za hranu i agronomiju (engl. *Food and Agriculture Organization*)

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

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

nAChRs - postsinaptički nikotinski acetilkolinski receptori

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

L–H - Langmuir–Hinshelwoodov kinetički model

•OH - hidroksilni radikal

PTK - peroksotitanska kiselina

R – reflektancija

R – rutil

S_{BET} – specifična površina, m² g⁻¹

XRD – rendgenska difrakcija praha (engl. *X-ray powder diffraction*)

UV – ultraljubičasto zračenje (engl. *ultraviolet irradiation*)

Popis simbola

c – koncentracija reaktanta, g dm^{-3}

c_0 – početna koncentracija reaktanta, g dm^{-3}

$c_{(IM)0}$ – početna koncentracija imidakloprida, g dm^{-3}

c_{TiO_2} – koncentracija TiO_2 , g/dm^3

e^-_{CB} - elektron u vodljivoj vrpici

h – Planckova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

h^+ - šupljina

hVB^+ – šupljina u valentnoj vrpici

$h\nu$ – energija zračenja, eV

k – konstanta brzine reakcije, $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

K – parametar (veličina izložene/osvijetljene površine po jedinici volumena reakcijske smjese unutar reaktora (m^2/m^3 reaktora))

m – masa, g

$m_{\text{imb.sloj}}$ – masa imobiliziranog sloja, g

r_A - brzina fotokatalitičke razgradnje, $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

Q_R – protok recirkulacije, $\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$

t – vrijeme, min

T – temperatura, $^{\circ}\text{C}$

V – volumen, dm^3

V_P – volumen pora, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$

w – maseni udio, %

X_A - konverzija, %

λ – valna duljina, nm

Θ – pokrivenost površine fotokatalizatora molekulama reaktanta

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. Pesticidi	4
2.1.1. Insekticidi.....	6
2.1.2. Neonikotinoidi	6
2.1.3. Imidaklopid.....	7
2.2. Fotokatalitička razgradnja – definiranje temeljnih pojmova.....	8
2.2.1. Heterogena fotokataliza.....	10
2.2.2. Kinetika heterogene fotokatalitičke oksidacije	11
2.3. Osnovne izvedbe i podjele fotokatalitičkih reaktora	13
2.3.1. Fotoreaktori za obradu zraka	13
2.3.1. Fotoreaktori za obradu voda	13
2.4. Fotokataliza sa suspendiranim i imobiliziranim TiO ₂	14
2.5. Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa	16
2.5.1. Ograničenja fotokatalitičkih procesa s obzirom na njihovu primjenu u realnim sustavima	18
2.5.2. Rješavanje ograničenja fotokatalitičkih procesa	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali	25
3.2. Priprema fotokatalizatora.....	26
3.3. Određivanje fizičko-kemijskih značajki fotokatalizatora	27
3.4. Opis eksperimentalne aparature	28
3.4.1. Izvedba pločastog fotoreaktora.....	28
3.4.2. Izvedba mjerenja.....	29
3.5. Analiza produkata reakcije.....	30
4. REZULTATI KARAKTERIZACIJE FOTOKATALIZATORA.....	32
5. RASPRAVA.....	35
5.1. Karakterizacija fotokatalizatora	36
5.2. Fotokatalitička razgradnja imidakloprida	39
5.3. Kinetika heterogene fotokatalitičke reakcije.....	43
6. ZAKLJUČAK	47

7. ZAHVALA	49
8. LITERATURA	50
SAŽETAK	55
SUMMARY	56
ŽIVOTOPISI	57

1. UVOD

Primjena pesticida neizbježna je u suvremenoj poljoprivredi i kontinuirano se povećava zbog potrebe za učinkovitijom proizvodnjom hrane, kao i zbog porasta svjetske populacije. Usprkos pozitivnom učinku pesticida na prinos usjeva, sve je veća zabrinutost znanstvene i stručne javnosti zbog štetnih učinaka pesticida na ljude i druge organizme (korisne insekte, domaće životinje, pčele, ribe, ptice i dr.), kao i zbog njihove bioakumulacije u tlu i vodenim ekosustavima. Da bi se riješili spomenuti problemi i istodobno osigurala održiva proizvodnja hrane, u praksi se sve više primjenjuje relativno novi pristup suvremenoj proizvodnji hrane poznatiji kao „zelena poljoprivreda“ [1-2]. Takav održivi pristup poljoprivredi obuhvaća razvoj i primjenu novih aktivnih tvari za zaštitu bilja s izraženijom selektivnošću i nižom ne ciljanim toksičnošću, koja ih čini ekološki prihvatljivijima u usporedbi s konvencionalno primjenjivanim tvarima [3]. Dizajniranje „zelenih pesticida“ zasniva se na strukturi prirodnih tvari koje sintetiziraju biljke s ciljem zaštite od nametnika. Međutim, novije generacije pesticida, kao što su piretroidi i neonikotinoidi koji su nastali u skladu s takvim pristupom također pokazuju neželjene učinke na životinje i ljude [4]. Prema opće prihvaćenoj definiciji pesticidi su postojani organski toksični spojevi, najčešće sintetskog podrijetla, koji su u većini slučajeva otporni na fotolitičku, biološku i kemijsku razgradnju, pa zbog toga može doći do njihove bioakumulacije u okolišu, a mogu se i uključiti u biogeokemijske cikluse u okolišu. Najznačajnija područja primjene pesticida su zaštita bilja i biljnih proizvoda, suzbijanje nametnika na ljudima i životinjama, suzbijanje štetnih kukaca u javnom zdravstvu, zaštita drva i tekstila, itd. Pesticidi sadrže aktivne ili djelatne tvari koje se ubrajaju u skupinu postojanih organskih spojeva. Prema namjeni dijele se u nekoliko karakterističnih skupina, kao što su insectidi, herbicidi, rodenticidi, fungicidi i dr.

Zbog velike kemijske stabilnosti, mnogi pesticidi nakon primjene u okviru odgovarajućih agrotehničkih mjera, ispiranjem dospijevaju do površinskih i podzemnih voda i izazivaju njihovo onečišćenje. Apsorpcija pesticida preko korijenske strukture također može uzrokovati akumulaciju pesticida u biljkama, što preko lanca ishrane može dodatno ugroziti živi svijet. Putem padalina dospijevaju u zemljište kao i u vodotokove koji se nakon odgovarajuće obrade upotrebljavaju za piće i za druge svrhe. Iako je glavni zadatak pesticida da smrtonosno

djeluju na ciljanog nametnika, vrlo često područje njihove primjene izmiče kontroli te štetno djeluju i na neciljane vrste, uključujući i čovjeka.

Zbog velike zastupljenosti pesticida na tržištu i potencijalne izloženosti ljudi njihovom djelovanju, postaje neizbježan razvoj novih tehnologija i metoda za razgradnju pesticida koji dopijevaju u okoliš [5]. U okviru Direktive za pitku vodu (98/83/EC) propisane su granične vrijednosti od 0,1 $\mu\text{g/L}$ za pojedinačnu i 0,5 $\mu\text{g/L}$ za ukupnu koncentraciju pesticida u pitkoj vodi, a u međuvremenu su prihvaćene i izmjene EU Direktive za pitku vodu kojima je cilj osigurati čišću i sigurniju pitku vodu dostupnu svima.

Heterogena fotokataliza, posljednjih godina postaje sve češća tema proučavanja u zaštiti okoliša. Tehnologije koje se zasnivaju na primjeni heterogene fotokatalize uglavnom se primjenjuju za obradu otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metode tzv. samočišćenja površina (*engl. self-cleaning of surfaces*), a također imaju potencijalnu primjenu u medicini te u pretvorbi energije. Zbog brzog industrijskog razvoja, broj radova koji se bave razgradnjom i mineralizacijom organskih onečišćavala prisutnih u otpadnim vodama i zraku u eksponencijalnom je porastu [6]. Od brojnih fotokatalizatora koji su do sada izučavani, titanijev dioksid, TiO_2 pokazao se najučinkovitijim za razgradnju toksičnih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u različitim ekosustavima. TiO_2 može biti imobiliziran na čvrste nosače ili se može koristiti u obliku suspenzije. Zbog jake oksidacijske moći, male toksičnosti, fotokemijske stabilnosti i visokog stupnja mineralizacije, glavni je fotokatalitički materijal koji se primjenjuje u tehnologijama za pročišćavanje otpadnih voda. TiO_2 u obliku suspenzije često se koristi u preliminarnim istraživanjima u području naprednih oksidacijskih procesa (*engl. Advanced Oxidation Process, AOP*) za učinkovitu razgradnju toksičnih spojeva, s obzirom da je kemijski inertan, stabilan i posjeduje veliku površinu dostupnu za provođenje redoks reakcija [7].

Istraživanja provedena u okviru ovog rada odnose se na primjenu metodologije kemijskog inženjerstva i općih principa identifikacije procesa s ciljem razvoja naprednih fotokatalitičkih procesa koji pokazuju velike i još uvijek nedovoljno istražene mogućnosti za rješavanje globalnih problema u zaštiti okoliša. Cilj ovog rada je izučavanje fotokatalitičke razgradnje odabranog neonikotinoidnog insekticida imidakloprida na imobiliziranom sloju TiO_2 fotokatalizatora. Imidakloprid izabran je kao modelna komponenta zbog činjenice da su neonikotonoidni insekticidi (ili neonikotinoidi) koji uključuju imidakloprid, tiakloprid, tiametoksam, klotianidin i acetamiprid od 2018. godine uvršteni na proširenu tzv. "watch" listu

Europske komisije unutar Okvirne direktive o vodama zbog potvrđenog rizika i opasnosti za vodeni okoliš. U ovom radu istraživanja su provedena u pločastom fotoreaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese pri različitim radnim uvjetima koji utječu na brzinu i učinkovitost fotokatalitičke razgradnje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pesticidi

Onečišćenje svih segmenata ekosustava predstavlja jedan od najvećih globalnih problema u svijetu i predstavlja ozbiljnu prijetnju čovječanstvu. Glavni uzročnici vezani uz globalno onečišćenje voda su ispuštanje otpadnih voda iz industrija i naselja u prirodu bez odgovarajuće prethodne obrade, neprimjerena odlagališta otpada i s njima povezane procjedne vode, ispiranja prometnica, itd. Prema nekim statistikama, dva milijuna tona nepročišćene otpadne vode dnevno ispušta se u jezera, rijeke i mora. Upravo iz tog razloga, tlo i voda postali su glavna sakupljališta otpada i štetnih tvari [8].

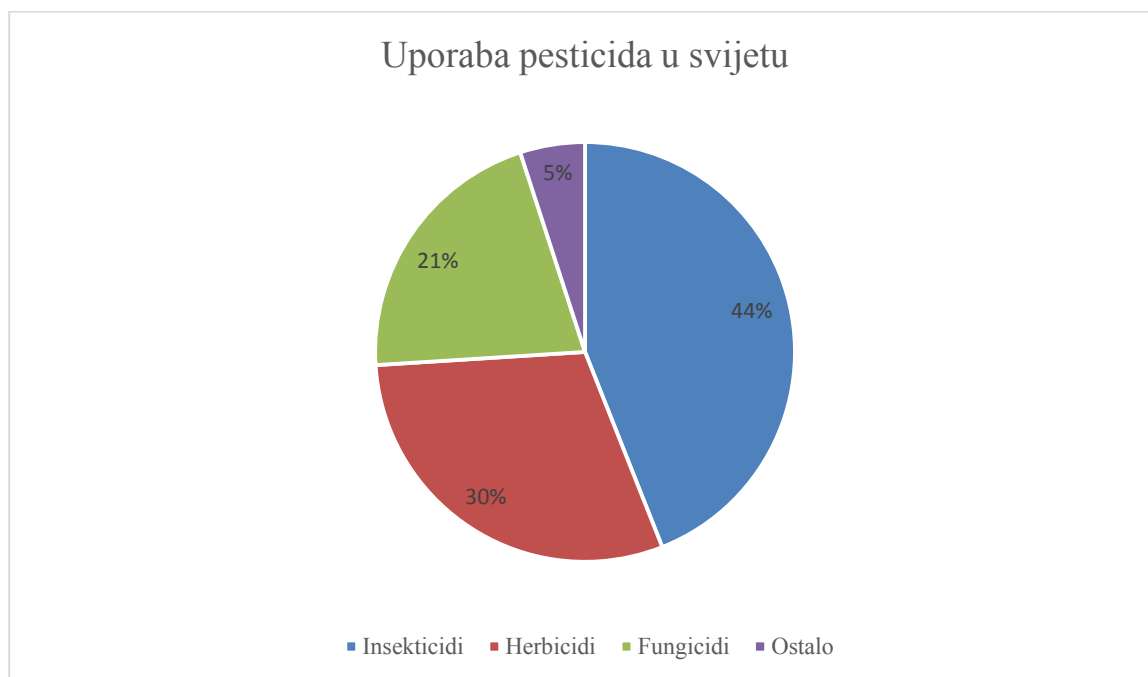
Pesticidi su tvari ili smjese tvari koje se uglavnom koriste u poljoprivredi, šumarstvu te javnom zdravstvu, a osnovna im je namjena zaštita biljaka od štetočina, korova i bolesti [9]. Pesticid je toksična kemijska tvar ili mješavina tvari ili bioloških agensa koje se namjerno ispuštaju u okoliš s ciljem uništavanja, sprječavanja ili kontroliranja populacija kukaca, glodavaca, gljiva, korova i ostalih štetnih nametnika. Djeluje na način da najprije privlači nametnika, a potom ga uništi [10]. Organizacija za hranu i agronomiju FAO ((engl. *Food and Agriculture Organization*) koja djeluje pri Ujedinjenim narodima definira pesticide kao *tvari ili smjese više tvari koje se upotrebljavaju u svrhu prevencije najezde, uništavanja ili suzbijanja bilo koje vrste štetočina (vektori u prijenosu bolesti ljudi i životinja, nepoželjne vrste biljaka i životinja koje stvaraju gubitke u procesu proizvodnje, obrade, uskladištenja, prijevoza ili stavljanja hrane na tržište, poljoprivrednih proizvoda, drveta, drvnih prerađevina te hrane za životinje) te suzbijanja štetočina koje parazitiraju u tijelu životinja ili na njihovom tijelu* [11]. Insekticidi dolaze u različitim formulacijama u obliku spreja, praha, gela te u drugim oblicima. Najčešće djeluju na živčani sustav, izazivajući njegovo narušavanje. Osim što djeluju na ciljane skupine, insekticidi djeluju i na neciljane skupine - kukce, ljude, kućne ljubimce, okoliš i slično.

Povijest upotrebe pesticida seže od stare Grčke, a može se podijeliti u tri faze. Prva faza obuhvaća upotrebu prirodnih pesticida (npr. sumpor), druga je faza era anorganskih sintetskih pesticida (1870.-1945.) i obuhvaća upotrebu prirodnih i anorganskih spojeva, a treća faza (od 1945.) je faza u kojoj se uglavnom primjenjuju organski sintetski pesticidi. Pesticidi su neophodni u poljoprivrednoj proizvodnji, jer se zahvaljujući njihovoj primjeni osigurava očekivana proizvodnja hrane i ujedno se sprječavaju veliki ekonomski gubici [12].

Pesticidi se mogu razvrstati prema namjeni, podrijetlu i načinu djelovanja. Najčešća je podjela prema ciljnoj skupini organizama na koje djeluju. Prema toj podjeli razlikuju se:

- akaricidi (sredstva za suzbijanje štetnih grinja),
- fungicidi (sredstva za suzbijanje gljivičnih bolesti),
- herbicidi (sredstva za suzbijanje korova),
- insekticidi (sredstva za suzbijanje štetnih insekata),
- limacidi (sredstva za suzbijanje puževa),
- nematocidi (sredstva za suzbijanje štetnih nematoda) te
- rodenticidi (sredstva za suzbijanje štetnih glodavaca) [13].

Slika 1. prikazuje učestalost primjene pojedine skupine pesticida. Vidljivo je da se u najvećoj mjeri koriste insekticidi, koji ponekad sprječavaju i širenje smrtonosnih bolesti, poput malarije, koja je jedan od najvećih uzroka smrtnosti u zemaljama u razvoju (čak 5000 smrtnih slučajeva dnevno) [14].



Slika 1. Učestalost primjene pesticida prema pojedinim kategorijama [15]

U Republici Hrvatskoj primjenjuje se Zakon o održivoj uporabi pesticida s ciljem ograničenja uporabe pesticida, tj. u svrhu bolje kvalitete života stanovništva, očuvanja biološke

raznolikosti u prirodi te radi smanjenja rizika i negativnih učinaka upotrebe pesticida za okoliš. Zakon definira sve ključne pojmove vezane uz primjenu pesticida i uređuje Nacionalan akcijski plan koji donosi Vlada Republike Hrvatske, propisuje obaveznu izobrazbu svih uključenih osoba koji se služe takvim sredstvima i uređuje ostala pitanja vezana uz provedbu Zakona i navedenu problematiku [16].

2.1.1. Insekticidi

Insekticidi su skupina pesticida biološkog ili kemijskog podrijetla koji se primjenjuju s ciljem suzbijanja insekata, odnosno štetnih kukaca. Njihovo djelovanje može biti inicijalno (brzo početno djelovanje) ili rezidualno (sporo početno djelovanje, a samim time i dulje trajanje). Prema toj značajci, ovisno o okolišnim aspektima i zahtjevima, vrši se odabir odgovarajućeg načina djelovanja. Prema načinu primjene insekticidi dijele se na sljedeći način:

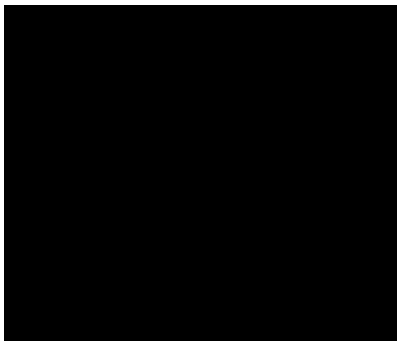
- za tretiranje biljaka,
- za tretiranje tla i sjemena,
- za tretiranje žita i zrnatih mahunarki u skladištima,
- za zaštitu drva,
- za fumigaciju.

Također, insekticidi se dijele i prema kemijskim značajkama u tri osnovne skupine: a) kemijske insekticide, b) biološke insekticide te c) biotehničke insekticide. Kemijski se insekticidi dijele na karbamate, klorirane ugljikovodike, organofosforne insekticide, sintetske piretroide, inhibitore gaba receptora sinapsa, mineralna ulja, selektivne aficide te na neonikotinoide koji su tema istraživanja provedenih u okviru izrade ovog rada [17].

2.1.2. Neonikotinoidi

Neonikotinoidi su s obzirom na intenzitet primjene najbrže rastuća skupina insekticida u svijetu. Registrirani su u čak 120 zemalja svijeta, a koriste se od 1980-ih, kada su uvedeni. Na njih se trenutno odnosi 20-24 % svjetskog tržišta insekticida. Relativno su nova skupina insekticida, no stekli su veliku popularnost. Neonikotinoide su otkrili kemičari tvrtke *Shell*

Chemical Company istražujući heterocikličke nitrometilene (slika 2). Neonikotinoide su agonisti nikotinskih receptora, a djeluju kao ligandi za nikotinske receptore insekata.



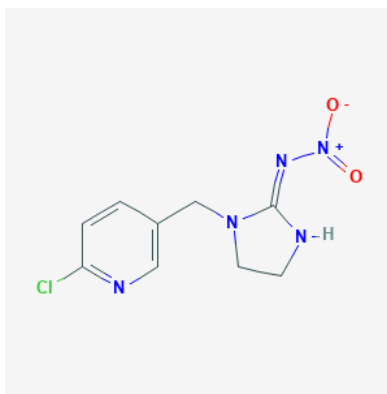
Slika 2. Strukturna formula neonikotinoide [18]

Neonikotinoide djeluju na način da stimuliraju receptor i uzrokuju depolarizirajuću blokadu koja kasnije dovodi do smrti, kao rezultat paralize. Djeluju na postsinaptičke nikotinske acetilkolinске receptore (nAChRs), inicijalno stimulirajući postsinaptičke receptore, povećavajući ulazak Na^+ i izlazak K^+ , a potom paralizirajući živčanu provodljivost, što dovodi do brze smrti. Imaju nisku hidrofobnost, češće djeluju na način da ih kukci progutaju, a rjeđe dolazi do trovanja kontaktnim putem. Selektivna toksičnost neonikotinoide kod insekata i sisavaca obično se može pripisati različitoj osjetljivosti nAChR podtipova kukaca i kralježnjaka. Stoga imaju puno manju aktivnost kod kralježnjaka, nego kod insekata zbog različitih svojstava vezivanja različitih podtipova receptora. Također uzrokuju relativno slabo prodiranje krvno-moždane barijere sisavaca. Zaključno, smatra se da neonikotinoide imaju nisku toksičnost za kralježnjake zbog relativno niskog afiniteta za nikotinske receptore kralježnjaka u usporedbi s nikotinskim receptorima za insekte. Glavni predstavnici skupine neonikotinoide su: acetamiprid, klotianidin, dinotefuran, imidakloprid, nitenpiram, tiakloprid i tiametoksam [19].

2.1.3. Imidakloprid

Imidakloprid je prvi komercionalno razvijen neonikotinoid. Njegov standardni naziv je (NE)-N-[1-[(6-kloropiridin-3-il)metil]imidazolidin-2-iliden]nitramid, molekulska formula mu je $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, a molekulska masa 255,662 g/mol. Imidakloprid je spoj koji dolazi u obliku bijelih ili žućkastih bezbojnih kristala blagog, karakterističnog mirisa. Topljiv je u vodi, diklormetanu, izopropanolu i toluenu. Stabilan je na hidrolizu pri $\text{pH}=7-11$ [20]. Otkriven je

1984. godine, ugradnjom 3-piridilmetilne skupine u nitrometilensku heterocikličku roditeljsku molekulu. Na taj način povećana je aktivnost polaznog insekticida i smanjeno je njegovo toksično djelovanje na sisavce [19]. Imidakloprid se primjenjuje kao djelatna tvar u brojnim komercijalnim insekticidima, kao što su Kohinor, Magnum, Confidor, Gaucho, Macho i drugi.



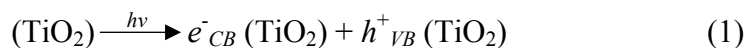
Slika 3. Strukturna formula imidakloprida [20]

2.2. Fotokatalitička razgradnja – definiranje temeljnih pojmova

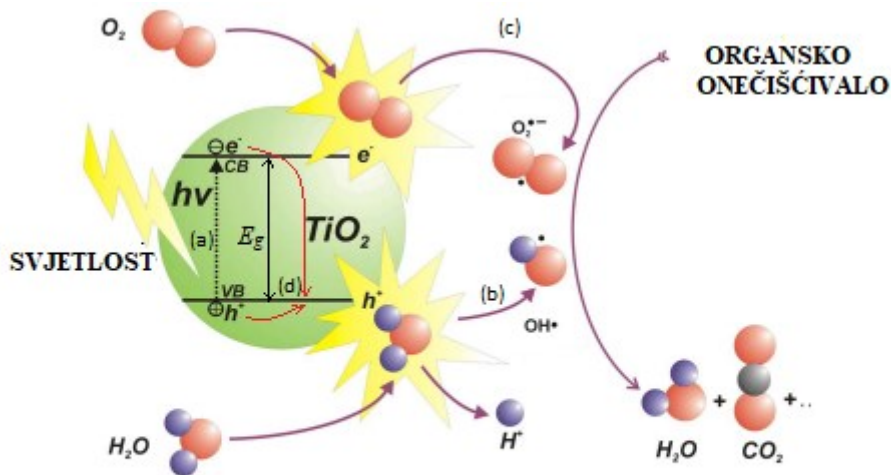
Poluvodički materijal je tvar koja se fotoinducira apsorpcijom kvanta svjetlosti i sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata tijekom fotokatalize. Elektronska struktura većine poluvodičkih materijala sastoji se od najviše zauzete vrpce ispunjene elektronima, nazvane valentna vrpca (VB) i najniže neispunjene vrpce, nazvane vodljiva vrpca (CB). Ove dvije vrpce odvojene su energijskim područjem koje ne sadrži energijske nivoe dopuštene za elektrone koje se naziva zabranjena zona, E_g (slika 4). Pri sobnoj temperaturi bez primjene vanjske pobude jako malo elektrona se pobuđuje iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone i karakteristična je za primjenjeni poluvodički materijal, odnosno njegov kemijski sastav.

Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina. Sposobnost apsorpcije svjetlosti zadovoljavajuće energije imaju određeni poluvodički materijali, kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala. Pri sobnoj temperaturi, vrijednosti njihove zabranjene zone E_g manje su od 4 eV. Djelovanjem fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjenje zone poluvodiča (npr. približno 3,2 eV za anatazni oblik TiO_2) na poluvodički materijal kao što je TiO_2 , elektroni e^-_{CB}

pobuđuju se iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaju šupljine, h^+_{VB} , odnosno dolazi do nastajanja parova elektrona i šupljina:



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i doći do oslobađanja energije. Fotokatalitički proces na TiO_2 katalizatoru shematski je prikazan na slici 4. Nastali par e^-_{CB} i h^+_{VB} , u slučaju fotoeksitacije elektrona, može reagirati na različite načine, npr. prilikom prijenosa naboja na vrste adsorbirane na međupovršini poluvodiča i odgovarajuće otopine. Ukoliko je stalan prijenos naboja na adsorbirane molekule, a poluvodič je inertan, tj. kemijski neaktivan, dolazi do egzotermnog procesa, tj. do procesa heterogene fotokatalize.



Slika 4. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje parova elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija elektrona i šupljine [21]

2.2.1. Heterogena fotokataliza

Heterogena fotokataliza u posljednjem desetljeću postaje sve češća tema proučavanja, a koristi se kao napredan proces za obradu otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metoda tzv. samočišćenja površina (engl. *self-cleaning of surfaces*) i sl. [22]. Heterogena fotokataliza može se definirati kao ubrzanje fotoreakcije u prisutnosti fotokatalizatora. Interes za heterogenom fotokatalizom potječe iz 1972. godine, kada su Fujishima i Honda otkrili fotokemijsko razdvajanje molekule vode u vodik i kisik u prisutnosti TiO_2 kao katalizatora. Posljednjih godina fotokataliza je usmjerena na upotrebu poluvodičkih materijala, npr. TiO_2 kao potencijalnih fotokatalizatora za uklanjanje različitih vrsta organskih i anorganskih tvari iz plinovitih i vodenih faza u sustavima za pročišćavanje zraka, pitkih i otpadnih voda te za različite industrijske i zdravstvene namjene. Razlog tome je sposobnost TiO_2 da oksidira organske i anorganske spojeve prisutne u zraku i/ili vodi putem složenih redoks procesa [23].

Učinkovitost heterogenog fotokatalitičkog sustava određena je različitim čimbenicima, kao što su izvedba fotoreaktora, vrsta primijenjenog fotokatalizatora i način njegovog smještaja unutar reaktora, značajkama izvora svjetlosti/fotoinducirane pobude fotokatalizatora te fizičko-kemijskim značajkama reaktanata. Dobar kontakt među sudionicima fotoreakcije ključan je preduvjet za zadovoljavajuću učinkovitost takovog sustava, a samim tim i za postizanje očekivanog stupnja razgradnje onečišćivala. Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora, a primjena odgovarajućeg izvora svjetlosti omogućava nastajanje parova elektron–šupljina koji imaju ključnu ulogu u ukupnom mehanizmu fotokatalitičke reakcije. Postoji izravna povezanost između vrste spoja koji se razgrađuje, relativne vlažnosti i stupnja pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama reaktanata. Općenito, heterogeni fotokatalitički sustav uključuje sljedeće elementarne stupnjeve:

- Prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora: zbog trošenja reaktanata i nastajanja produkata na površini katalizatora, između mase fluida i međufazne površine javlja se koncentracijski gradijent. Ukoliko se zanemari konvekcijski prijenos, prijenos tvari opisuje se međufaznom difuzijom.
- Apsorpciju UV-zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron–šupljina.

- Fizičku adsorpciju ili kemisorpciju barem jednog reaktanta na aktivnim centrima. Pritom dolazi do kidanja međumolekulskih veza i nastajanja veza s aktivnim centrom na površini fotokatalizatora.
- Reakciju na površini fotokatalizatora: ovaj stupanj uključuje složeni mehanizam reakcije, nastajanje prijelaznih (aktiviranih) kompleksa i konačnih produkata.
- Desorpciju produkata s površine katalizatora: da bi se mogao obnoviti ciklus djelovanja fotokatalizatora, nužno je da se nastali produkti desorbiraju s površine fotokatalizatora i na taj način aktivne centre na površini učine dostupnima za adsorpciju novih molekula reaktanata.
- Prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom [21].

Brzina navedenih stupnjeva i odnos pripadajućih brzina određivat će ukupnu brzinu heterogenog fotokatalitičkog procesa.

2.2.2. Kinetika heterogene fotokatalitičke oksidacije

Kinetika u heterogenim fotokatalitičkim sustavima jednaka je kinetici uobičajnih reakcijskih sustava s čvrstim fotokatalizatorima, uz uvažavanje specifičnosti fotokatalitičkih sustava. Pritom je ključno da čvrsti katalizator, tj. fotokatalizator ostaje nepromijenjen tijekom reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije nužan je proces na ukupnom reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Prema tome, eksperimentalno istraživanje kinetike heterogenih fotokatalitičkih reakcija obuhvaća niz stupnjeva: određivanje reakcijskog područja, određivanje brzine reakcije na površini fotokatalizatora te određivanje ukupne brzine kao rezultante svih sudjelujućih procesa (koju čine fotoreakcija na površini fotokatalizatora i ranije spomenuti fizički procesi prijenosa). Poznato je da se u heterogenoj fotokatalizi fotoreakcija ne provodi u masi fluida, nego na granici faza. Stoga međufazni prijenos tvari (prijenos iz mase fluida do površine fotokatalizatora) primarno određuje ukupnu brzinu razgradnje/oksidacije onečišćivala. U određenim uvjetima rada može biti prisutan i unutarfazni prijenos tvari, koji može biti rezultat prijenosa tvari kroz poroznu strukturu fotokatalizatora odnosno fotokatalitičkog sloja. Zbog toga je važno poznavati čimbenike koji utječu na ukupnu brzinu prijenosa tvari, a to su: priroda

reaktanta i medija (fluida) kroz koji se reaktant prenosi (koji su karakterizirani koeficijentom molekulske difuzije), temperatura i hidrodinamika graničnog sloja. Odabirom odgovarajuće izvedbe fotoreaktora na način da se intenzivira miješanje faza, kao i radom pri većim brzinama strujanja, može se smanjiti debljina graničnog sloja i na taj način smanjiti otpor prijenosu tvari međufaznom difuzijom, a samim time i povećati ukupna brzina fotorazgradnje [24-25].

Pod pojmom kinetički model obično se podrazumijeva matematička funkcija koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. Prema mišljenju brojnih istraživača, brzina razgradnje različitih organskih onečišćujućih tvari tijekom fotokatalitičke oksidacije u prisutnosti fotoinduciranog TiO₂ fotokatalizatora može se opisati mehanističkim Langmuir–Hinshelwoodovim (L–H) kinetičkim modelom [26-27]. Prema ovom modelu brzina fotokatalitičke razgradnje, r_A (mol dm⁻³ min⁻¹), proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanta (npr. organske tvari):

$$r_A = -dc_A/dt = k\Theta = kKc_A/(1+Kc_A) \quad (2)$$

gdje su: k – konstanta brzine reakcije (mol dm⁻³ min⁻¹),

K – ravnotežna konstanta adsorpcije (dm³ mol⁻¹),

c_A – početna koncentracija reaktanta (mol dm⁻³) i

Θ – pokrivenost površine fotokatalizatora molekulama reaktanta.

Integracijom jednadžbe (2) od c_{A0} do $c_{A,t}$ u vremenskom intervalu od 0 do t dobiva se izraz:

$$\ln(c_{A0}/c_{A,t}) + K(c_{A0} - c_{A,t}) = kKt \quad (3)$$

Jednadžba (3) predstavlja zbroj kinetičkih jednadžbi za reakcije prvog i nultog reda. Njihov doprinos ukupnoj brzini reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanta. Pri nižim početnim koncentracijama reaktanta drugi član postaje zanemarivo malen u odnosu na prvi i tada vrijedi:

$$\ln(c_{A0}/c_{A,t}) = k't \quad (4)$$

gdje je $k' = k K$, tj. prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda. Ovaj izraz opisuje linearnu ovisnost logaritamske vrijednosti koncentracije i vremena zračenja, t . Pri višim koncentracijama reaktanta pri kojima se postiže zasićenje površine katalizatora s molekulama reaktanta (tj. kada je $Kc_{A0} \gg 1$), izraz (2) se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda [30-32].

$$-dc_A/dt = k \quad (5)$$

2.3. Osnovne izvedbe i podjele fotokatalitičkih reaktora

Postoje različite izvedbe fotoreaktora, a odabir odgovarajućeg reaktora ovisi o eksperimentalnim uvjetima rada i području primjene, tj. zavisno o tome primjenjuju li se za obradu zraka ili za obradu pitkih, podzemnih ili otpadnih voda.

2.3.1. Fotoreaktori za obradu zraka

Uobičajene izvedbe fotoreaktora za obradu zraka detaljno su opisane u brojnim znanstvenim radovima i patentima [33-38], a s obzirom na geometriju uključuju: cijevne, anularne i pločaste izvedbe fotoreaktora. Druga podjela fotoreaktora za obradu zraka odnosi se na način njihovog rada, pri čemu se dijele na kotlaste (ili šaržne) i protočne tipove reaktora. S obzirom na vrstu fotokatalizatora i njegov smještaj unutar reaktora postoji čitav niz različitih izvedbi fotoreaktora (npr. s nepokretnim i s pokretnim slojem fotokatalizatora, itd.). U nastavku će detaljnije biti opisani fotoreaktori za obradu voda koji su tema provedenog istraživanja.

2.3.1. Fotoreaktori za obradu voda

U ovom radu koristio se fotoreaktor za obradu voda onečišćenih modelnom insekticidnom komponentom. Usprkos brojnih istraživanja fotokatalitička razgradnja još uvijek se smatra praktičnom alternativom postojećim postupcima obrade voda. Trenutno fotokataliza pronalazi primjenu u jedinicama male do srednje veličine u postupcima obrade kontaminiranih

podzemnih voda te pri proizvodnji ultračiste vode, posebice u farmaceutskoj i mikroelektroničkoj industriji. Fotoreaktori za obradu voda uobičajeno se dijele na sljedeći način:

a) s obzirom na oblik fotokatalizatora odnosno s obzirom na njegov smještaj u reaktoru:

- suspenzijski fotoreaktori,
- fotoreaktori s imobiliziranim slojem,

b) s obzirom na vrstu primijenjenog zračenja ili fotoinducirane pobude katalizatora:

- fotoreaktori s različitim UV polikromatskim lampama,
- solarni fotoreaktori,

c) s obzirom na položaj izvora zračenja:

- reaktori s „uronjenim“ izvorom zračenja, tj. izvorom zračenja smještenim unutar reaktora,
- reaktori s izvorom zračenja smještenim izvan reaktora te
- reaktori s raspodijeljenim izvorima zračenja (reflektori i sl.) [39].

S obzirom na temu provedenog istraživanja, u nastavku će biti dana usporedba suspenzijskog fotoreaktora i fotoreaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora.

2.4. Fotokataliza sa suspendiranim i imobiliziranim TiO_2

Heterogena fotokataliza koja se provodi u različitim izvedbama fotoreaktora ubraja se u skupinu naprednih oksidacijskih procesa koji su tema brojnih proučavanja. Primjeri naprednih oksidacijskih procesa s obzirom na njihovu izvedbu i reagirajuće sudionike procesa prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Uobičajene izvedbe naprednih oksidacijskih procesa

sonoliza
ozonska sonoliza
katalitička oksidacija
ozon/TiO_2
H_2O_2/ozon
ozon/TiO_2/H_2O_2

Fentonova reakcija ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)
ozon/$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
TiO_2/UV (heterogena fotokataliza)
ozon/UV

Osnovni princip rada naprednih oksidacijskih procesa svodi se na nastajanje jako reaktivnih hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$), koji neselektivno mogu oksidirati velik broj teško razgradivih organskih i anorganskih spojeva. Većina fotokatalitičkih istraživanja odnosi se na primjenu titanijevog dioksida (TiO_2), koji se smatra jednim od najučinkovitijih fotokatalizatora. TiO_2 može se primjenjivati u obliku suspenzije ukoliko se radi o preliminarnim istraživanjima ili može biti imobiliziran na odgovarajući nosač. TiO_2 u obliku suspenzije pokazuje brojne prednosti, kao što su stabilnost, kemijska inertnost, velika površina dostupna za provođenje reakcije i veća sposobnost oksidacije u odnosu na TiO_2 imobiliziran na odgovarajući čvrsti nosač. Međutim, naknadna separacija fotokatalizatora od produkata fotorazgradnje, što je dugotrajan proces koji iziskuje velike troškove, glavno je tehničko ograničenje TiO_2 u obliku suspenzije. Dodatan problem je i velika disperzija/raspršenje zračenja, posebice u uvjetima povećane koncentracije fotokatalizatora u suspenziji, što dovodi do smanjenja učinkovitosti procesa. Imobiliziranje TiO_2 na učinkovite nosače, kao što su staklo, nehrđajući čelik, keramika, SiO_2 , zeolit, aktivni ugljen ili polimeri učinkovito je rješenje prethodno opisanog problema. Do sada su provedena mnoga istraživanja u kojima je istražena mogućnost imobilizacija TiO_2 na različite inertne nosače. Međutim, još uvijek postoje brojni problemi vezani uz imobilizaciju, kao što su nedovoljna mehanička stabilnost zbog pucanja fotokatalitičkog sloja, gubitak mase fotokatalitički aktivne komponente tijekom rada u uvjetima recirkulacije reakcijske smjese i dr. koji još uvijek nisu uspješno riješeni [39-40]. Problem je i gubitak dijela aktivne površine fotokatalizatora uzrokovan imobilizacijom.

Od fotokatalizatora koji se primjenjuje u realnom sustavu očekuje se velika aktivnost u protočnim uvjetima rada (npr. prilikom recikliranja reakcijske smjese) s ciljem smanjenja otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom i poboljšanja ukupne učinkovitosti procesa. Također je

cilj primijeniti fotokatalizator tijekom više ciklusa rada, tj. osigurati kontinuiran način rada. Da bi se izbjegao gubitak TiO_2 nanočestica tijekom dugotrajne primjene u uvjetima recikliranja, potrebno je postići jake interakcije između nosača i sloja fotokatalizatora. Pritom se kemijska veza smatra najboljim načinom vezanja nanočestice TiO_2 na inertni nosač. Zbog toga se intenzivno istražuje mogućnost imobilizacije nanočestica TiO_2 na odgovarajući nosač putem stvaranja kemijskih veza, pri čemu se istovremeno nastoji zadržati velika fotokatalitička aktivnost tijekom dugotrajne primjene [41].

2.5. Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa

U novije vrijeme sve veća pozornost istraživača usmjerena je na intenzifikaciju procesa u kemijskoj procesnoj industriji kao i fotokatalitičkih procesa [42,43]. Postoje različite definicije intenzifikacije procesa koje se uglavnom svode na novu strategiju tehnološkog razvoja koja podrazumijeva značajno smanjenje veličine proizvodnih procesnih postrojenja ili pojedinih procesnih uređaja, povećanje ukupnih proizvodnih kapaciteta s obzirom na dimenzije procesnih uređaja, smanjenje potrošnje energije te značajno smanjenje nastajanja otpada i/ili sporednih produkata [42]. Intenzifikacija procesa u širem smislu uključuje dva osnovna inženjerska pristupa [43]:

- a) **razvoj novih procesnih uređaja** (npr. naprednih izvedbi (foto)reaktora koji se razlikuju od tradicionalnih izvedbi, jer omogućavaju intenzivnije miješanje, učinkovitije procese prijenosa tvari i energije i sl.) te
- b) **razvoj novih procesnih metoda i/ili tehnika** (npr. nove metode separacije, integracija kemijske reakcije i separacijskih procesa i dr.), tehnike koje primjenjuju alternativne izvore energije (npr. sunčevu energiju, ultrazvuk, mikrovalove, električno polje, plazma tehnologije i sl.), metode koje se zasnivaju na primjeni superkritičnih fluida, nove metode vođenja i razvoja procesa i dr. pristupe.

Poznato je da je TiO_2 jedan od najučinkovitijih fotokatalizatora koji se primjenjuje u fotokatalizi. Međutim, njegov velik nedostatak nalazi se u tome što je za njegovu uspješnu fotoinduciranu pobudu potrebno primijeniti ultraljubičasto (UV) zračenje sa sadržajem energije većim od energije zabranjene zone. Postoje i drugi fotokatalizatori koji se primjenjuju u fotokatalitičkim istraživanjima, uključujući ZnO , ZnS , CdS i dr. Međutim, uglavnom pokazuju

znatno manju fotoaktivnost u odnosu na TiO₂, bez obzira na karakteristične vrijednosti energije zabranjene zone, E_g (tablica 2) [23,32].

Primjena TiO₂ kao potencijalnog fotokatalizatora u realnim sustavima ograničena je zbog sljedeća dva ključna nedostatka:

- a) široko područje zabranjene zone aktivnog anataznog oblika TiO₂ od 3.2 eV, koje odgovara apsorpciji pri valnoj duljini od 388 nm, onemogućava njegovu primjenu u vidljivom području elektromagnetskog spektra (400-800 nm) i potencijalnu primjenu Sunčevog zračenja kao izvora pobude. To podrazumijeva da TiO₂ pokazuje fotokatalitičku aktivnost samo u ultraljubičastom (UV) području, koje čini svega 3-5% ukupnog sunčevog spektra, dok vidljivo područje obuhvaća gotovo 40% Sunčevog spektra,
- b) fotogenerirani parovi elektrona i šupljina relativno lako se rekombiniraju te na taj način dolazi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ i ostalih poluvodičkih materijala [22-23]. Stoga je jedan od najvažnijih zadataka u istraživanjima koja uključuju primjenu TiO₂ kao fotokatalizatora modificiranje kristalne strukture TiO₂ s ciljem smanjenja širine zabranjene zone (E_g) i postizanja uvjeta za prihvatljivu fotoosjetljivost u vidljivom području te s ciljem minimiziranja rekombinacije parova elektron-šupljina.

Tablica 2. Usporedba vrijednosti E_g za različite poluvodičke materijale [32]

Poluvodički materijal	E_g (eV)	Valna duljina (nm)
TiO₂ (rutil)	3.0	413
TiO₂ (anatas)	3.2	388
ZnO	3.2	388
ZnS	3.6	335
CdS	2.4	516
Fe₂O₃	2.3	539
WO₃	2.8	443

S obzirom na prethodno navedeno, primjena metodologije intenzifikacije procesa u fotokatalizi uglavnom se svodi na dva osnovna pristupa: modifikaciju postojećih i razvoj novih fotokatalizatora s velikom fotoaktivnošću u vidljivom području Sunčevog spektra te razvoj novih naprednih izvedbi fotoreaktora.

Prema dosadašnjim saznanjima postoje velike mogućnosti poboljšanja katalitičkih značajki najčešće istraživanih fotokatalizatora, kao što su TiO_2 , ZnO , ZnS , Fe_2O_3 , SrTiO_3 i dr. To je uglavnom moguće postići primjenom naprednih metoda pripreme fotokatalizatora i optimiranjem parametara pripreme, modifikiranjem sastava i površine fotokatalizatora [44-45] dodatnim postupcima obrade, npr. različitim postupcima dopiranja s ionima prijelaznih metala i drugim metalnim i nemetalnim ionima, modifikacijom s vodljivim polimerima, predobradom fotokatalizatora npr. postupcima sulfatiranja, redukcije, halogeniranjem i sl., aktivacijom površine fotokatalizatora kemisorpcijom ili fizisorpcijom boja i metalnih kompleksa te na druge načine [46-47].

Primjena metodologije intenzifikacije procesa rezultirala je i razvojem različitih naprednih izvedbi fotoreaktora, kao što su fotokatalitički mikroreaktori, fotokatalitički membranski reaktori, fotoelektrokatalitički reaktori kao i različitim izvedbama solarnih fotokatalitičkih reaktora u kojima se kao izvor pobude koristi prirodno Sunčevo zračenje ili alternativni oblici umjetnog UV-Vis zračenja primjenom komercijalno dostupnih lampi, svjetlećih dioda, optičkih vlakana i ostalih oblika aktivacije fotokatalizatora [32,43]. S obzirom da generiranje fotona koje je neophodno za uspješnu aktivaciju fotokatalizatora predstavlja najvažniji izvor troškova tijekom fotokatalitičke obrade otpadnih voda, u modernim istraživanjima nastoji se iskoristiti Sunčeva energija kao ekološki i ekonomski prihvatljiviji oblik aktivacije fotokatalizatora.

2.5.1. Ograničenja fotokatalitičkih procesa s obzirom na njihovu primjenu u realnim sustavima

Kao što je već rečeno, fotokataliza je atraktivna tehnologija s potencijalnim primjenama u različitim granama industrije i ostalim područjima ljudske djelatnosti. Najveći problem koji ograničava širu industrijsku primjenu odnosi se na ograničenja samog procesa, odnosno izvedbu fotoreaktora, kao i na probleme vezane uz uvećanje procesa, odnosno prevođenje iz

laboratorijskog u industrijsko mjerilo (engl. *scale up*). Pritom je potrebno riješiti dva osnovna zadatka: ograničenje brzine reakcije zbog nezadovoljavajućeg prijenosa fotona i ograničenja koja proizlaze iz nezadovoljavajućeg prijenosa tvari (uglavnom kod reakcija koje se provode u tekućoj fazi).

2.5.1.1. Ograničeni prijenos fotona (niska učinkovitost pobude fotokatalizatora)

U fotoreaktoru katalizator mora biti aktiviran s upadnom svjetlošću ili odgovarajućim izvorom zračenja, a glavni parametar koji se pritom procjenjuje je veličina izložene/osvijetljene površine po jedinici volumena reakcijske smjese unutar reaktora (m^2/m^3 reaktora), odnosno parametar κ . Pri tome treba paziti na uobičajeno zanemarivanje neosvijetljene površine unutar reaktora, jer κ ne uzima u obzir druga dva čimbenika, odnosno omjer upadne i emitirane snage svjetlosti te jednodolnost ili homogenost upadne svjetlosti [48-49]. Treba napomenuti da u mnogim izvedbama fotoreaktora svjetlo/izvor pobude mora putovati kroz tekuću ili plinovitu fazu koja sadrži reaktante i druge reaktivne vrste, kao i kroz transparentni zid/stijenku unutar fotoreaktora koja razdvaja izvor pobude (npr. odgovarajuću lampu) i preostali dio reaktora. Zbog toga se dio izvorno emitirane svjetlosti može apsorbirati od strane medija i reaktivnih vrsta prije nego što stigne do površine katalizatora [43]. Osim toga, vrlo je teško postići ravnomjerno ozračivanje/pobudu ukupne površine fotokatalizatora, a homogenost zračenja je vrlo važna, jer je za uspješno aktiviranje katalizatora potrebno osigurati minimalnu energiju zračenja [48-49].

Dionysiou i sur. mjerili su raspodjelu svjetlosnog zračenja dviju niskotlačnih živinih UV cijevi postavljenih vodoravno na udaljenosti od 10 cm od površine diska obloženog s TiO_2 u rotirajućem disk reaktoru, pri čemu su izučavali utjecaj neujednačenog ozračivanja/pobude fotokatalizatora na učinkovitost procesa [50]. Raupp i sur. koristili su tri UV lampe postavljene vodoravno na udaljenosti od 5 cm od monolitne površine (32 cm x 48 cm), pri čemu su uočili značajnu promjenu homogenosti zračenja na spomenutoj površini. Zaključili su da se ravnomjernije zračenje/pobuda fotokatalizatora može postići s povećanjem udaljenosti između lampi i monolitne površine (uz smanjenje prosječnog intenziteta zračenja) ili dodavanjem više lampi u nizu (uz povećanje ukupnih troškova energije) [51].

2.5.1.2. Ograničenja vezana uz prijenos tvari (ograničeni kontakt između aktiviranog katalizatora i reaktanata)

Ovaj se problem uglavnom odnosi na primjenu fotokatalize za obradu vodenog medija, jer su u plinskim sustavima takva ograničenja prijenosa tvari manje izražena. Kada se fotokatalizator aktivira pomoću upadne svjetlosti/zračenja, potrebno je postići maksimalan kontakt između fotokatalizatora i modelne komponente/reaktanta u tekućoj fazi. Nadalje, uklanjanje nastalih produkata reakcije također treba biti maksimalno.

Mogućnosti poboljšanja prijenosa tvari intenzivno su istraživane i pritom su razvijeni ili predloženi različiti uređaji/reaktori za postizanje tog cilja. To se odnosi na specijalne izvedbe fotoreaktora, kao što su reaktor s rotirajućim diskom, monolitni reaktor i mikroreaktor. Idealni fotoreaktor trebao bi omogućiti integraciju maksimalne učinkovitosti pobude fotokatalizatora i maksimalni prijenos tvari unutar jedne procesne jedinice, tj. reaktora. Optimizacija prijenosa tvari u kataliziranim reakcijama uglavnom se kvantificira veličinom površine katalizatora po jedinici ili volumenu reaktora, pri čemu postoji širok raspon navedenih vrijednosti zavisno o značajkama primijenjenog reaktora. Nadalje, u imobiliziranim katalitičkim fotoreaktorima, omjer između koncentracije reaktanata u reakcijskoj smjesi i koncentracije reaktanata koji dolaze u kontakt s površinom katalizatora određen je režimom strujanja odnosno stupnjem turbulencije. Povećanjem brzine strujanja, a time i Reynoldsove značajke, može se smanjiti otpor međufaznom prijenosu tvari. S obzirom da određeni procesni parametri, kao što su protok i Reynoldsova značajka nisu određeni samom izvedbom reaktora, obično ih ne uključujemo i smatramo ugodnim parametarima prilikom izbora optimalne izvedbe reaktora [43].

2.5.1.3. Ostali inženjerski problemi

Postoje i ostali zadaci koji u manjoj mjeri pridonose ukupnoj učinkovitosti fotoreaktorskog sustava, ali mogu značajno utjecati na njegovu izvedbu. To se odnosi na:

- a) maksimalno iskorištenje energije zračenja koja je povezana s učinkovitošću pobude fotokatalizatora, kao i s minimiziranjem potrošnje energije,
- b) optimalnu izvedbu reaktora,
- c) naknadnu separaciju katalizatora u slučaju suspenzijskog tipa fotoreaktora (s obzirom na troškove separacije),

d) poboljšanu aktivaciju katalizatora koja je povezana s dopiranjem katalizatora s ciljem povećanja aktivnosti ili pomicanja aktivnog područja valnih duljina (iz UV u vidljivi dio spektra) i sprečavanje deaktivacije fotokatalizatora,

e) poboljšanjem adsorpcije reaktanata na površinu katalizatora na površinu fotokatalizatora, što se postiže npr. nanošenjem fotokatalitičkog sloja na jako porozan nosač,

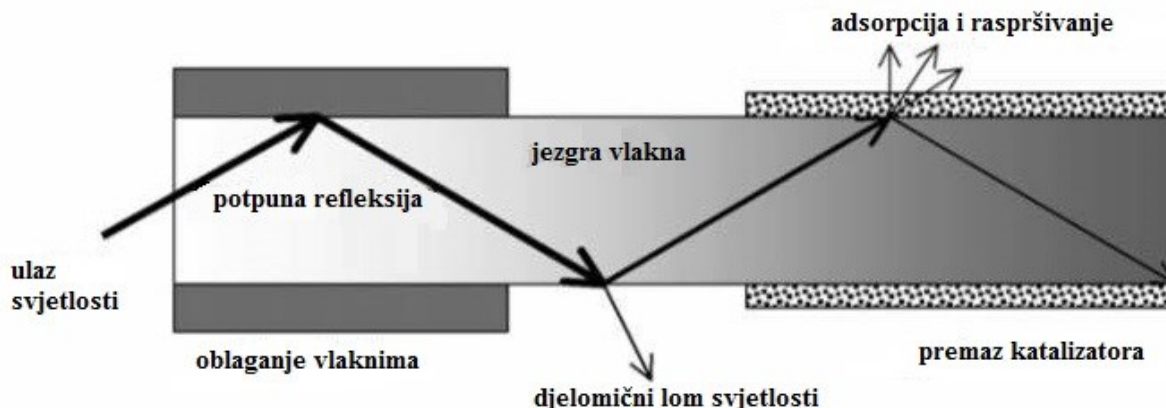
f) poboljšanjem desorpcije reakcijskih produkata i/ili međuprodukata sa površine fotokatalizatora, što se može postići primjenom ultrazvuka [43].

2.5.2. Rješavanje ograničenja fotokatalitičkih procesa

2.5.2.1. Ograničenja vezana uz prijenos fotona

Fotoni se mogu dobiti iz prirodnih izvora (Sunce) ili iz različitih umjetnih izvora zračenja. Primjena Sunčevog zračenja kao izvora pobude fotokatalizatora može značajno utjecati na smanjenje energetske troškova. Međutim, svega 4-5 % Sunčevog zračenja koje dopire do Zemljine površine nalazi se u rasponu valnih duljina od 300 do 400 nm, odnosno u području bliskog ultraljubičastog zračenja i može se koristiti za aktiviranje TiO_2 kao potencijalnog fotokatalizatora [32]. Zbog toga se intenzivno istražuju mogućnosti poboljšanja fotokatalitičkih značajki TiO_2 s ciljem pomicanja područja valnih duljina od UV do vidljivog dijela elektromagnetskog spektra, što je, između ostalog, moguće postići dopiranjem fotokatalizatora. Iako se primjena solarne energije za potrebe fotokatalize intenzivno istražuje, još uvijek postoje problemi koji proizlaze iz neujednačenog intenziteta Sunčevog zračenja zavisno o zemljopisnom položaju, godišnjem dobu i sl. [23]. Zbog toga je u brojnim istraživanjima naglasak na umjetnim izvorima fotona.

Najveći napredak u rješavanju spomenutog problema postignut je uvođenjem i primjenom optičkih vlakana. Najčešće se sloj fotokatalizatora nanosi na površinu prethodno očišćenih vlakana. U optičkim vlaknima svjetlost se prenosi uzduž vlakna uz refleksiju/odbijanje svjetlosti na stijenci vlakna (slika 5). Ovisno o indeksu loma stijenske vlakna, dio intenziteta se ne reflektira, već se lomi, nakon čega se apsorbira na fotokatalizatoru koji se pritom fotoaktivira [43].



Slika 5. Širenje svjetlosti kroz optičko vlakno [43]

Najveći nedostatak primjene optičkih vlakana kao izvora fotoinducirane pobude odnosi se na intenzitet zračenja koji se eksponencijalno smanjuje u aksijalnom smjeru vlakna obloženog katalitičkim slojem (što se jednim dijelom može poboljšati promjenom indeksa loma vlakna po dužini vlakna) [52]. Na temelju brojnih istraživanja može se zaključiti da refrakcija ili lom svjetlosti u vlaknu (tj. skretanje svjetlosnih zraka ili zraka elektromagnetskoga zračenja pri prijelazu iz jednoga sredstva u drugo zbog razlike u brzini širenja valova u različitim sredstvima) ovisi o debljini TiO_2 sloja, odnosno što je debljina veća, dolazi do većeg loma svjetlosne zrake te zbog toga manje svjetlosti dopire do kraja vlakana. S povećanjem debljine sloja povećava se difuzijski put reaktanta kroz sloj fotokatalizatora na putu do odgovarajućeg aktivnog centra. Daljnji parametri koji utječu na prijenos fotona su: a) promjer vlakana (čijim povećanjem dolazi do smanjenja refleksije svjetlosti), b) kut pod kojim svjetlo ulazi u vlakno (uz vodoravni prolaz zrake svjetlosti kroz vlakno manja je refleksija) te c) nosioci naboja koji se generiraju daleko od granične površine tekuća faza – katalizator (zbog povratne radijacije) što može dovesti do veće rekombinacije i smanjenja učinkovitosti [43,52-53]. Dodatni problem vezan uz primjenu optičkih vlakana odnosi se na činjenicu da optička vlakna mogu zauzeti do 30% ukupnog volumena reaktora čime se smanjuje protok radnog medija i povećava pad tlaka. Rješenje mogu biti monolitni reaktori s optičkim vlaknima, gdje je prisutna visoka učinkovitost s obzirom na aktivaciju fotokatalitičkog sloja uz veliku površinu katalizatora po jedinici volumena reaktora te uz olakšano uvećanje procesa [54]. U literaturi se navodi da je intenzitet svjetlosti obrnuto povezan s kvantnom učinkovitošću fotokatalitičkih reakcija, zbog velike brzine rekombinacije nosača naboja pri visokom intenzitetu svjetlosti. Niži intenzitet je stoga poželjan da bi se

smanjila rekombinacija, ali očigledno to će također smanjiti aktivaciju katalizatora, što će rezultirati sporijim nastajanjem parova naboja i smanjenjem ukupne brzine fotokatalitičke reakcije. Čini se da optička vlakna mogu prevladati taj problem smanjenjem intenziteta svjetla, ali uz istovremeno povećanje broja vlakana što će opet imati negativan učinak na volumen reaktora koji je dostupan za reaktante [43,53]. Istraživanja koja se odnose na zračenje u fotokatalizi na mikro i nano razini prilično su rijetka, prednost takvih uređaja jeste u tome što su mali, robusni i dugog vijeka trajanja. Upotreba zračenja na mikro razini u mikroreaktorima osigurava veliku površinu katalizatora po jedinici ili volumenu reaktora i visoku učinkovitost osvjetljenja, što je povezano s malim kutom emisije UV-LED dioda. Međutim, površina katalizatora i izvor svjetlosti ostaju fizički odvojeni, što još uvijek otvara prostor za daljnje poboljšanje (dodatno povećanje učinkovitosti osvjetljenja) [43].

2.5.2.2. Ograničenja vezana uz prijenos tvari

Predloženo je nekoliko izvedbi fotoreaktora s ciljem rješavanja problema vezanih uz ograničeni prijenos tvari u fluidnim sustavim. Najviše izučavani reaktoru su fotokatalizi su suspenzijski reaktori, rotirajući disk reaktori, monolitni reaktori i mikroreaktori.

Suspenzijski reaktori su najviše primjenjivani u fotokatalizi zbog dobrog kontakta između reaktanata i katalizatora odnosno velike specifične površine po jedinici volumena ($27\text{-}17000\text{ m}^2/\text{m}^3$) [43]. Međutim, tehničke i ekonomske probleme predstavlja uvećanje takvog uređaja, jer to podrazumijeva separaciju fotokatalizatora od reakcijskih produkata.

U reaktoru sa *fluidiziranim slojem* fotokatalizator se nanosi u obliku tankog sloja na kuglice nosača koje oblikuju sloj materijala i fluidiziraju pomoću struje zraka. Pritom je moguće da se protok vodenog ili plinovitog zagađivala uvede u fluidizirani reaktor, koji radi diskontinuirano (šaržno) ili kontinuirano. Iako se u takvom reaktoru javljaju problemi vezani uz osvjetljenje/pobudu katalizatora, nastajanje mjehurića u reaktoru s fluidiziranim slojem povećat će prodiranje svjetlosti u usporedbi s konvencionalnim suspenzijskim reaktorom. *Fotoreaktor s padajućim slojem reakcijske smjese* (engl. *fountain photoreactor*) sljedeća je modifikacija suspenzijskog reaktora, koja povezuje minimalni otpor prijenosu tvari s velikom ozračenom površinom osvjetljenja po jedinici volumena katalizatora [43,49].

Fotoreaktor s rotirajućim diskom posjeduje zanimljive značajke kao što je smanjenje otpora prijenosu tvari zbog kombinacije tankog filma i turbulentnog protoka, iz čega proizlazi visoki koeficijent prijenosa tvari, povećanje konverzije, bolja i pouzdanija kvaliteta proizvoda, uvođenjem reakcijske smjese u blago neoscilirajuće kretanje, čime se smanjuje trošenje katalizatora [43,50]. Uvećanje reaktora s rotirajućim diskom također je lako izvedljivo, bilo povećanjem promjera diska (iako pritom postoje tehnička ograničenja), bilo instaliranjem više diskova (što istovremeno može povećati troškove) [50]. S obzirom na položaj diska unutar reaktora reaktor s rotirajućim diskom može raditi na dva načina: vodoravno i okomito, iako još nisu detaljno analizirane razlike u učinkovitosti takvih izvedbi.

Monolitni fotoreaktor posjeduje velik omjer površine i volumena, a istovremeno omogućuje rad pri velikim protocima, uz malen pad tlaka i jednostavno prenošenje na veće mjerilo [54]. Može se kombinirati s drugim izvedbama reaktora, a nedostatak mu je niska učinkovitost s obzirom na fotoindukciju katalizatora [43].

Kao što je ranije navedeno, tek nedavno su se počeli istraživati *mikroreaktori* za provođenje fotokemijskih i fotokatalitičkih reakcija. Glavna prednost mikroreaktora je velik omjer površine i volumena, što u slučaju fotokemijskih reakcija dovodi do učinkovitog osvjetljenja. U slučaju fotokatalitičkih reakcija to podrazumijeva učinkovito izlaganje katalizatora zračenju, ali također dovodi i do maksimalnog kontakta reaktanta s katalizatorom. Male dimenzije kanala osiguravaju praćenje procesnih varijabli kao što su temperatura i protok, što je rezultat brzog prijenosa topline i tvari te prisutnosti laminarnog strujanja. Kao izvor svjetlosne pobude mogu se koristiti UV-LED diode što dodatno pridonosi umanjenju fotokatalitičkog sustava. Očigledan nedostatak takve izvedbe je relativno mali protok kroz mikroreaktor (npr. 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ ili 526 mL/godina) [55-56].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada navedene su korištene kemikalije i instrumenti, dan je pregled radnih uvjeta i opisana je eksperimentalna aparatura te izvedba mjerenja. Proces heterogene fotokatalize neonikotinoidnog insekticida imidakloprida proveden je u pločastom fotoreaktoru uz primjenu različitih izvora zračenja (UVA i UVC lampe te lampe *Arcadia* koja simulira Sunčevo zračenje).

3.1. Korištene kemikalije i ostali materijali

U tablici 3 navedene su kemikalije i materijali korišteni tijekom rada.

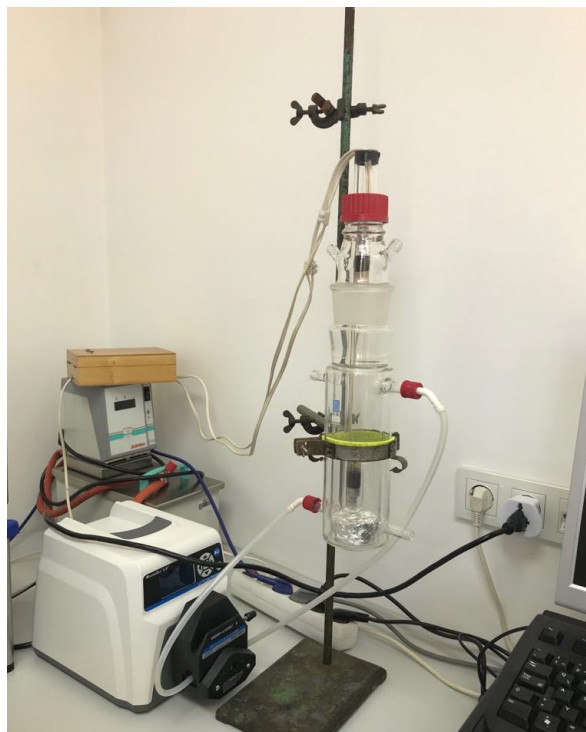
Tablica 3. Popis korištenih kemikalija i materijala.

Kemikalija/materijali	Proizvođač
Ultračista voda	/
CH₃CN-acetonitril (ACN), HPLC čistoće	VWR Chemicals
HCOOH- mravlja kiselina, 98%čistoće	Lach-Ner
TiO₂ - titanijev dioksid, P25 (75 % anataz, 25 % rutil)	Evonik/Degussa
Imidakloprid, analitički standard PESTANAL	Sigma-Aldrich
Natrijev hidroksid (c=0,1M)	Kemika
Peroksotitanska kiselina (PTK)	Cinkarna Celje
Procol vezivo	komercijalno vezivo
Stakleni mat	Kelteks

3.2. Priprema fotokatalizatora

Komercijalni TiO_2 (P25) fotokatalizator prije provedbe fotokatalitičkih mjerenja prethodno je modificiran djelovanjem UVC zračenja. Takva predobrada fotokatalizatora provedena je s ciljem smanjenja širine zabranjene zone, E_g i postizanja aktivnosti u vidljivom dijelu spektra. Postupak predobrade fotokatalizatora proveden je u anularnoj izvedbi fotoreaktora (slika 6). Vodena suspenzija fotokatalizatora (10 g/L) osvjetljavana je u anularnom reaktoru ukupnog volumena $V= 450$ mL tijekom 2 sata, uz istovremenu recirkulaciju vodene suspenzije ($Q_r= 500$ mL/min). Kao izvor zračenja primjenjena je UVC lampa snage 8 W koja je bila smještena u centralno postavljenoj kvarcnoj kivetu (slika 6).

Nakon sušenja modificiranog TiO_2 fotokatalizatora, provedena je njegova karakterizacija te je potom primijenjen za ispitivanje razgradnje imidakloprida u suspendiranom i imobiliziranom obliku. Za imobilizaciju TiO_2 katalizatora korištena su dva pristupa. U prvom pristupu kao odgovarajuće vezivo prilikom imobilizacije korištena je peroksotitanska kiselina pri različitim koncentracijama (10 – 30 g/L). U drugom pristupu pripremljene su kompozitne smjese prethodno modificiranog TiO_2 i komercijalnog veziva koje dolazi pod trgovačkim nazivom Procol. Pritom je postupak imobilizacije proveden pri različitim masenim omjerima TiO_2 i veziva (75/25, 50/50, 33/67, 20/80). Prilikom pripreme imobiliziranog sloja fotokatalizatora korišteni su različiti supstrati/nosači fotokatalitičkog sloja (staklo, stakleni mat, keramička pločica).



Slika 6. Aparatura za predobradu fotokatalizatora

3.3. Određivanje fizičko-kemijskih značajki fotokatalizatora

Specifična površina, volumen i raspodjela volumena pora te srednji promjer pora katalizatora određeni su pomoću adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pri 77 K na instrumentu *Micromeritics ASAP 2000*. Prethodno otplinjavanje uzoraka provedeno je pri 100 °C i u dinamičkom vakuumu na 13 mPa. Analiza rezultata mjerenja provedena je primjenom programskog paketa koji je uključivao Brunauer-Emmet-Tellerov (BET) i Langmuirov model za određivanje specifične površine katalizatora, t-plot analizu (Harkins-Jura jednačba) i raspodjelu veličine pora (Barett-Joyner-Halendov model).

Kristalna struktura pripremljenog katalizatora određena je difrakcijom rendgenskih zraka (XRD) primjenom rendgenskog difraktometra *Shimadzu 6000*. Kao izvor zračenja korišten je $\text{CuK}\alpha$ na 40 kV i 30 mA u rasponu Braggovih kuteva od 5 do 70°. Podaci su prikupljeni u koracima od 0,020° te u vremenskim intervalima od 1 s. Analiziran je uzorak polaznog komercijalnog TiO_2 P25 katalizatora (Evonik/Degussa) te TiO_2 P25 katalizatora nakon provedene predobrade, odnosno aktivacije s UVC izvorom zračenja.

UV-Vis refleksijski spektri dobiveni su analizom standarda BaSO₄ i uzorka TiO₂ na *Perkin Elmer Lambda 35* spektrometru s integrirajućom sferom.

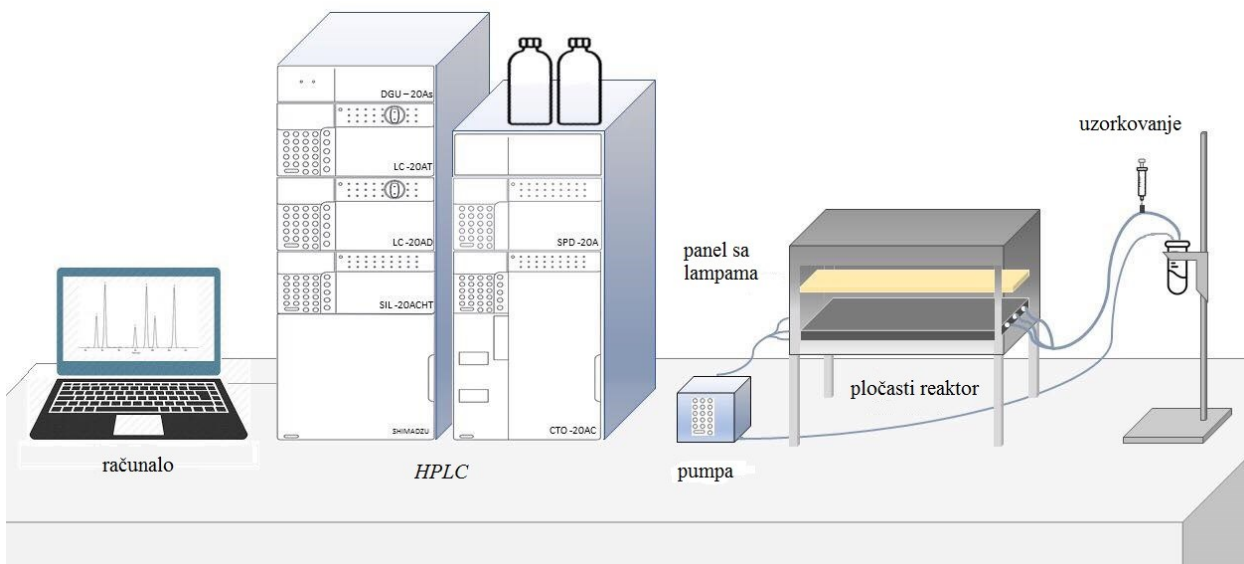
3.4. Opis eksperimentalne aparature

3.4.1. Izvedba pločastog fotoreaktora

Fotolitička i fotokatalitička razgradnja imidakloprida provedena je u pločastom fotoreaktoru u uvjetima recirkulacije reakcijske smjese što je ostvareno primjenom pumpe *GILSON Minipuls Evolution*. Tijekom mjerenja bilo je moguće promijeniti ukupan volumen fotoreaktora zbog njegove prilagodljive izvedbe, tj. primjenom odgovarajućih pregrada unutar reaktora. Korištene su tri vrste komercijalno dostupnih lampi kao izvor zračenja: a) UVA (8 W), b) UVC (8 W) i c) komercijalna lampa *Arcadia* koja je omogućavala simulaciju Sunčevog zračenja (8 W). Sva mjerenja provedena su primjenom dviju lampi koje su bile smještene iznad fotoreaktora. Fotoreaktor je bio prekriven aluminijskom folijom da bi se smanjilo raspršenje svjetlosti odnosno smanjenje intenziteta zračenja. Za mjerenje intenziteta zračenja tijekom svih eksperimenata korišten je UVX radiometar (slika 7). Shematski prikaz eksperimentalne aparature prikazan je na slici 8.



Slika 7. UVP UVX radiometar za mjerenje intenziteta zračenja



Slika 8. Shema eksperimentalne aparature za provedbu fotolitičkih i fotokatalitičkih mjerenja

3.4.2. Izvedba mjerenja

U tablici 4 navedeni su uvjeti pri kojima su provedena fotolitička i fotokatalitička mjerenja. Sva mjerenja provedena su uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanta imidakloprida od 10 ppm (10 mg/L) te pri pH vrijednostima između 6,5 i 7,0 što je postignuto primjenom 0,1 M otopine natrijevog hidroksida. Nakon završetka fotoreakcije ponovno je izmjerena pH vrijednosti reakcijske smjese.

Preliminarna mjerenja provedena su u suspenzijskom fotoreaktoru pri uvjetima navedenim u tablici 4 te uz protok reakcijske smjese od 130 ml/min. Nakon toga provedena su fotolitička mjerenja bez prisutnosti fotokatalizatora, a zatim i fotokatalitička mjerenja primjenom imobiliziranog sloja fotokatalizatora u pločastom fotoreaktoru. Fotolitička i fotokatalitička mjerenja provedena su pri konstantnom protoku reakcijske smjese od 30 mL/min. Neposredno prije provođenja fotokatalitičke razgradnje tijekom početnih 30 minuta reakcija je provedena bez upaljenih izvora zračenja da bi se uspostavila ravnotežna koncentracija imidakloprida na površini fotokatalizatora, a nakon toga provedena su fotokatalitička mjerenja uz prisutnost lampi.

Tablica 4. Reakcijski uvjeti

	Suspenzijski pločasti fotoreaktor	Fotoliza	Imobilizirani UVC TiO ₂ (P25) + PTK kao vezivo	Imobilizirani TiO ₂ P25 + Procol kao vezivo
c ₀ (imidaklopid)	10 ppm (10 mg/L)			
katalizator	UVC-TiO ₂	/	UVC-TiO ₂ P25	TiO ₂ P25
c(TiO ₂) u vezivu	0,25 g/L	/	10 g/L; 20 g/L; 30 g/L	masa katalizatora ista (1,5 g)
vezivo	/	/	PTK	procol
nosač	stakleni mat	/	stakleni mat	staklo
volumen/masa veziva	/	/	50 ml	0,5 g; 1,5 g; 3 g; 6 g
sušenje	70 °C 17h	/	70 °C 17h , 120 °C 2h	25 °C 24h
primijenjena lampa	Arcadia 8 W	Arcadia 8W; UVA lampe 8W; UVC lampe 8W	Arcadia 8 W	UVA lampa 8W
volumen reakcijske smjese	250 ml; 850 ml	250 ml	240 ml	240 ml
protok reakcijske smjese	130 ml/min	30 ml/min	30 ml/min	30 ml/min

3.5. Analiza produkata reakcije

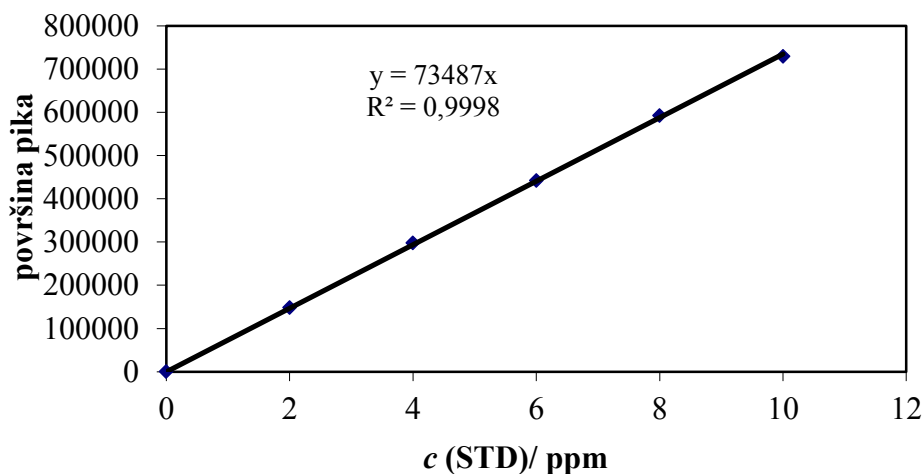
Fotolitička i fotokatalitička razgradnja imidakloprida praćena je mjerenjem promjene koncentracije imidakloprida primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). HPLC metoda temelji se na razdvajanju komponenti smjese uslijed razlike njihove topljivosti u otapalu (mobilnoj fazi) u odnosu na stacionarnu fazu. Princip rada temelji se na potiskivanju smjese koja se analizira kroz kolonu pod visokim tlakom. Na temelju fizikalnih i kemijskih interakcija dolazi do različitog vremena zadržavanja pojedinih komponenti na kromatografskoj koloni. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze, a vrijeme koje je potrebno da analizirana tvar dođe do kraja kolone naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za analiziranu tvar.

Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 5, a baždarni pravac primijenjenog standarda prikazan je na slici 9. Za uspješnu analizu produkata reakcije kao mobilna faza

primijenjena je otopina acetonitrila i ultračiste vode u omjeru 20/80 te 0,3 % mravlje kiseline. Mjerenje promjene koncentracije imidakloprida provodeno je u određenim vremenskim intervalima uzimanjem alikvota reakcijske smjese (≈ 1 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. Fotolitička razgradnja imidakloprida (bez prisutnosti fotokatalizatora) provodena je u ukupnom vremenu od 240 minuta, dok je fotokatalitička razgradnja provodena tijekom 270 minuta (ukoliko nije drugačije navedeno).

Tablica 5. Uvjeti kromatografske analize

Kolona	Agilent Zorbax SB-C18
Veličina čestica (punila)	5 μ m
Dimenzije kolone	46 x 250 mm
Valna duljina detektora	260 nm
Mobilna faza	ACN/H ₂ O, 0.3% HCOOH (20/80)
Protok	1 mL/min
Radna temperatura kolone	40 °C
Volumen injektiranja	100 μ L
Trajanje analize	15 min
Tlak u koloni	68 bar

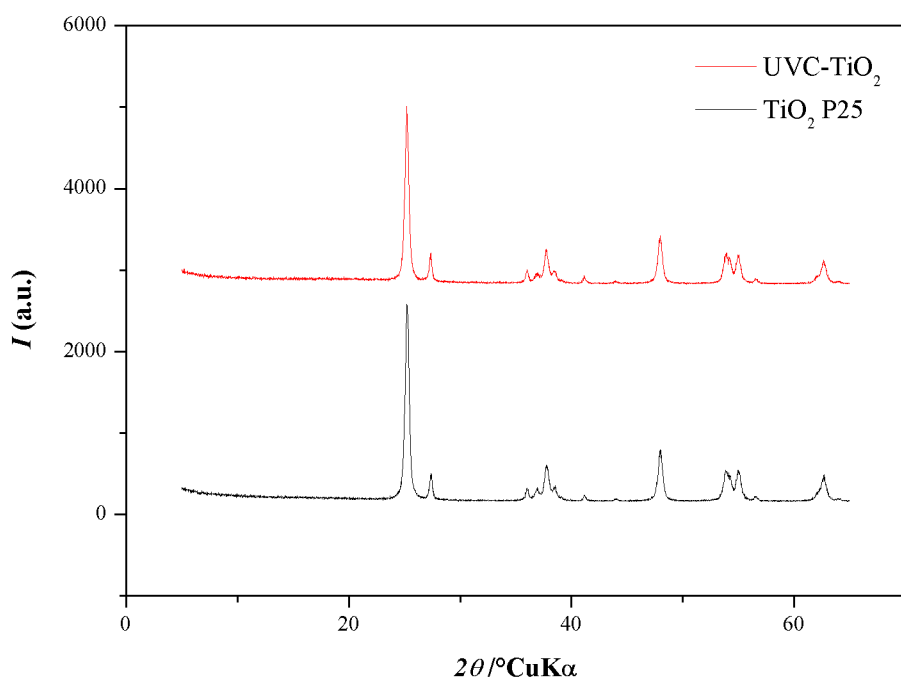


Slika 9. Baždarni pravac standarda

4. REZULTATI KARAKTERIZACIJE FOTOKATALIZATORA

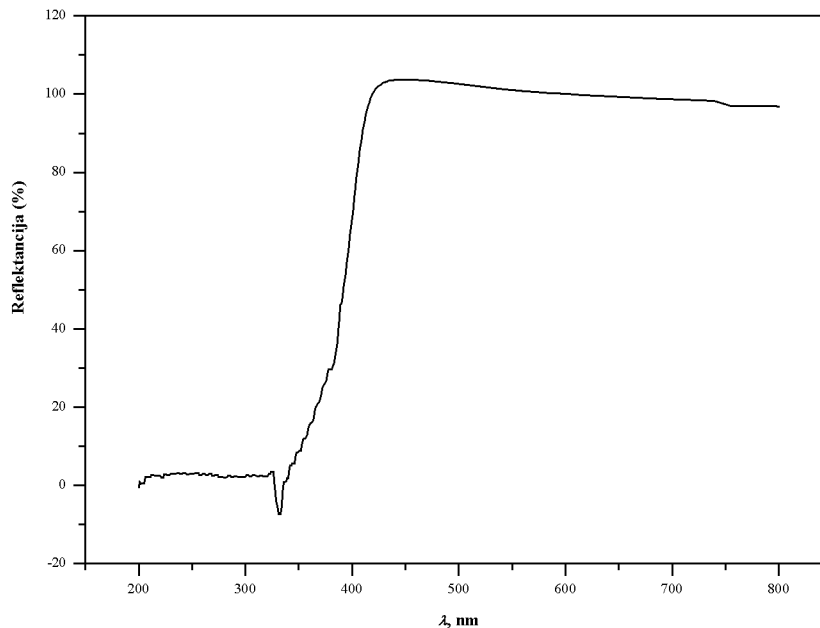
U ovom poglavlju navedeni su rezultati karakterizacije fotokatalizatora koji su uključivali određivanje kristalne strukture katalizatora primjenom difrakcije rendgenskih zraka (slika 10), određivanje širine zabranjene zone primjenom difuzne refleksijske spektroskopije (UV/Vis-DRS) (slika 11, tablica 6) te određivanje fizičkih značajki fotokatalizatora (specifična površina, S_{BET} , volumen pora V_p i prosječni promjer pora pripremljenih katalizatora, d_p) primjenom adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika (slika 12, tablica 7).

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)



Slika 10. Rendgenski difraktogrami komercijalnog uzorka TiO₂ P25 i TiO₂ P25 modificiranog aktivacijom UVC izvorom zračenja (A – anatazni oblik, R – rutilni oblik)

Difuzna refleksijska spektroskopija (UV/Vis-DRS)



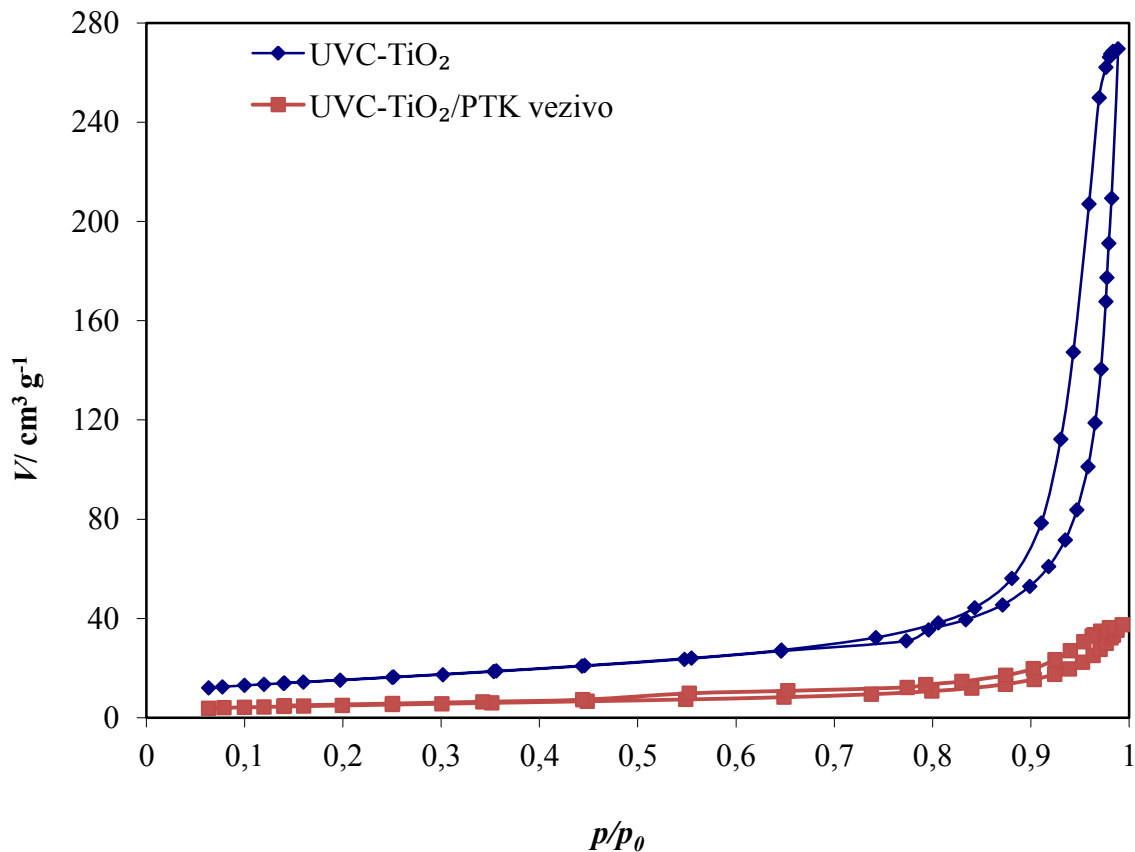
Slika 11. Reflektancija uzorka UVC-TiO₂

Tablica 6. Vrijednosti energija zabranjene zone i valne duljine aktivacije katalizatora za komercijalni TiO₂ P25 (prema podacima proizvođača) i TiO₂ P25 aktiviran UVC izvorom zračenja (A – anataz, R – rutil)

Uzorak	E_g / eV	λ / nm
TiO ₂ P25*	A: 3,2; R: 3,0	390
UVC-TiO ₂	2,6	476

*prema podacima proizvođača

Fizičke značajke fotokatalizatora



Slika 12. Adsorpcijske izoterme modificiranog TiO₂ P25 (UVC-TiO₂) i TiO₂ P25 uz vezivo peroksititansku kiselinu (UVC-TiO₂/PTK)

Tablica 7. Fizičke značajke katalizatora (specifična površina, S_{BET} , volumen pora V_p i prosječni promjer pora, d_p) određene adsorpcijom/desorpcijom dušika pri 77 K

Uzorak	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	d_p / nm
TiO₂ P25	56,00	0,25	17,50
UVC-TiO₂	54,28	0,274351	20,22
UVC-TiO₂/PTK	17,93	0,051275	11,44

5. RASPRAVA

Uklanjanje postojećih organskih spojeva iz okoliša, a posebice iz pitkih, procjednih i otpadnih voda predstavlja jedno od najvažnijih potencijalnih područja primjene fotokatalize. Na temelju rezultata brojnih istraživanja procjenjuje se da postoje velike mogućnosti poboljšanja svojstava postojećih, do sada izučavanih fotokatalizatora, a samim time i povećanja ukupne učinkovitosti fotokatalitičkih procesa. To je moguće postići poboljšanjem fotokatalitičkih i primjenskih značajki fotokatalizatora na različite načine, npr. primjenom različitih metoda pripreme potencijalnih fotokatalizatora, kao što su solvotermička, sol-gel i mikroemulzijska metoda, elektrokemijska sinteza i druge metode sinteze poluvodičkih materijala i optimiranjem parametara pripreme, modificiranjem kemijskog sastava, optičkih, fizičko-kemijskih i površinskih značajki fotokatalizatora dodatnim ili naknadnim postupcima obrade, predobradom fotokatalizatora (npr. postupcima sulfatiranja, redukcije s vodikom, halogeniranjem i sl.), aktivacijom površine fotokatalizatora kemisorpcijom ili fizisorpcijom boja i metalnih kompleksa i sl. Temeljni cilj takvog pristupa usmjeren je na smanjenje širine zabranjene zone (E_g) odnosno smanjenje energije potrebne za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpću, postizanje uvjeta za prihvatljivu fotoosjetljivost u vidljivom području elektromagnetskog spektra i primjenu Sunčeve energije te smanjenje rekombinacije parova elektron-šupljina. Postoji i drugi pristup koji se svodi na primjenu metodologije intenzifikacije fotokatalitičkih procesa i uključuje optimiranje radnih uvjeta procesa s ciljem postizanja maksimalne učinkovitosti razgradnje te dizajniranje naprednih izvedbi fotoreaktora usmjerenih na poboljšanje kontakta reagirajućih sudionika na granicama faza, poboljšanjem intenziteta zračenja i smanjenjem disperzije zračenja, povećanjem aktivne fotoinducirane površine fotokatalizatora po jedinici volumena reakcijske smjese unutar reaktora, rješavanjem problema vezanih uz uklanjanje fotokatalizatora iz reakcijskog sustava nakon provedene fotorazgradnje, poboljšanjem procesa prijenosa tvari unutar reaktora o kojima često ovisi učinkovitost procesa te rješavanjem drugih inženjerskih problema vezanih uz potencijalnu primjenu fotokatalitičke razgradnje u realnim sustavima.

U ovom radu kao polazna komponenta za pripremu fotokatalizatora korišten je komercijalni fotokatalizator TiO_2 P25. Da bi navedeni katalizator pokazao zadovoljavajuću fotoosjetljivost u vidljivom području spektra provedena je njegova prethodna obrada primjenom

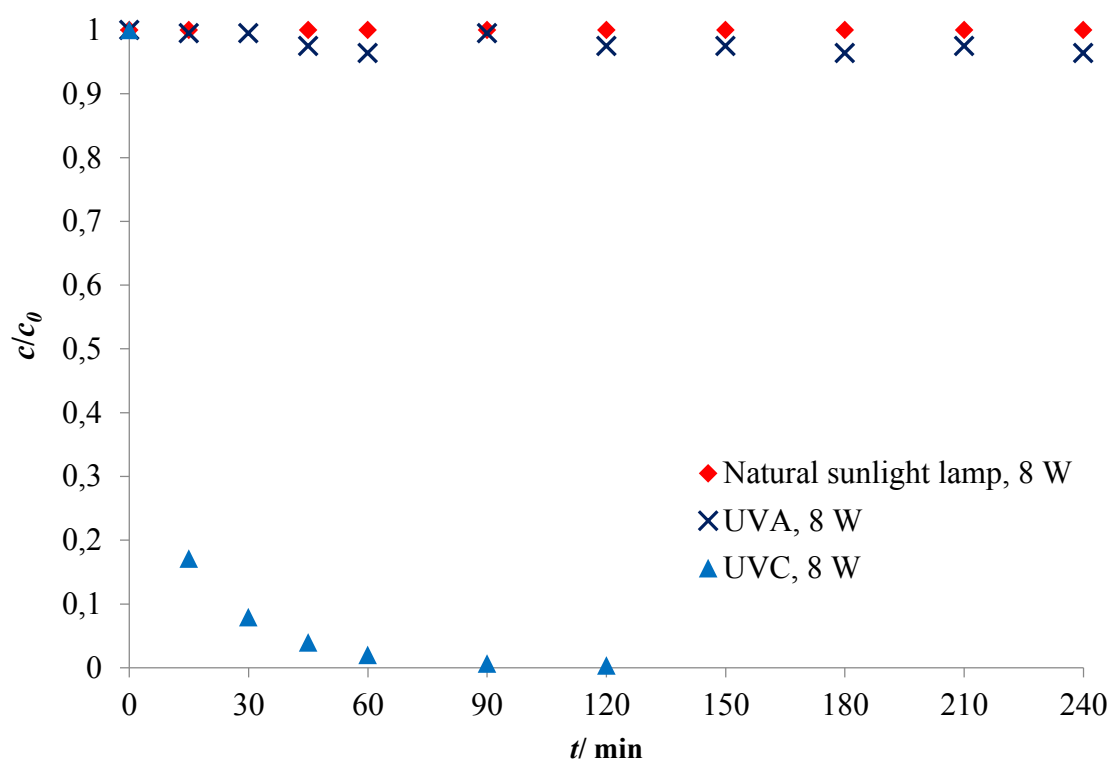
UVC zračenja. Prema našim saznanjima, u literaturi do sada nije zabilježen takav pristup. U nastavku će biti prikazani i interpretirani rezultati karakterizacije fotokatalizatora.

5.1. Karakterizacija fotokatalizatora

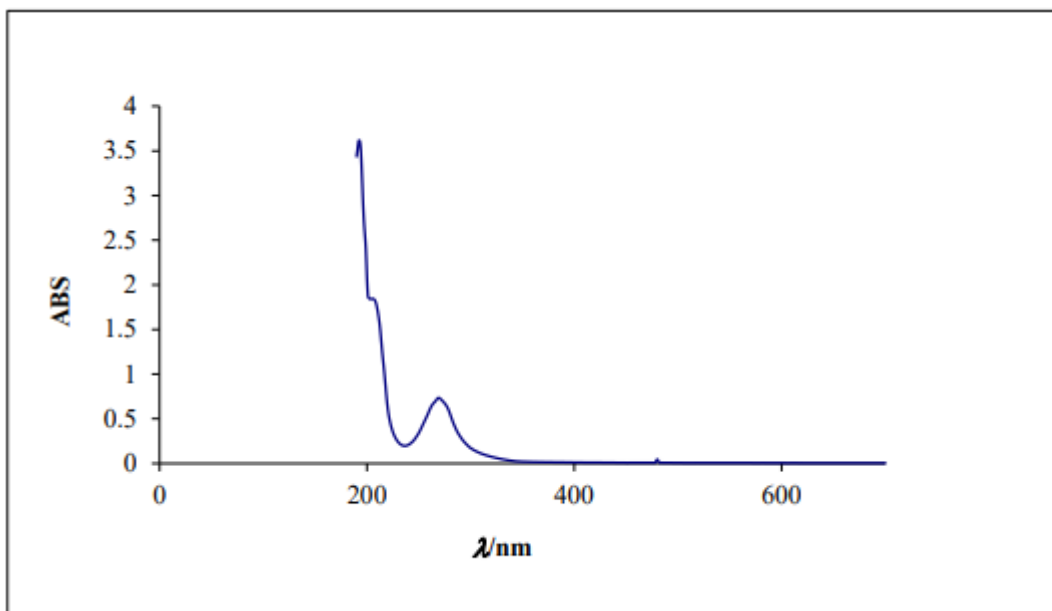
Kristalna struktura katalizatora korištenih u ovom radu određena je difrakcijom rendgenskih zraka, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 10. Dana je usporedba rendgenskih difraktograma komercijalnog uzorka TiO₂ (P25) i istog uzorka nakon provedene predobrade koja je postignuta njegovim izlaganjem djelovanju UVC zračenja. Kao što se može vidjeti izlaganje TiO₂ djelovanju UVC zračenja nije dovelo do narušavanja kristalne strukture ili do eventualne transformacije iz anatazne u rutilnu strukturu uz zadržanu visoku kristaliničnost uzorka, s obzirom da su u oba uzorka uočeni su karakteristični pikovi koji se odnose na anatazni i rutilni oblik.

Također je provedena dodatna karakterizacija primjenom difuzne refleksijske spektroskopije (UV/Vis-DRS) u području valnih duljina 200-800 nm te pri potpunoj refleksiji na temelju koje se mogu dobiti informacije o prijenosu elektrona u izučavanom poluvodičkom materijalu (slika 11). Energije zabranjene zone E_g određene su ekstrapolacijom linearnog dijela Taucovog prikaza u skladu s uobičajenim postupkom opisanom u literaturi. Uvidom u podatke navedene u tablici 6 vidljivo je da izlaganjem TiO₂ fotokatalizatora UVC zračenju u vremenu od 2 sata dolazi do smanjenja širine zabranjene zone na 2,6 eV u odnosu na 3,2 odnosno 3 eV kao karakteristične vrijednosti za anatazni odnosno rutilni oblik TiO₂. Na taj način dolazi i do promjene valne duljine aktivacije fotokatalizatora sa 390 nm na 476 nm, što omogućava rad u vidljivom dijelu spektra. Moguće objašnjenje dobivenih rezultata je nastajanje površinskih defekata u kristalnoj strukturi fotokatalizatora koji nisu vidljivi na XRD-u, a vjerojatno se mogu pripisati nastajanju Ti³⁺ i kisikovih šupljina te nastajanju energijskih vrpce ispod vodljive vrpce TiO₂. Zbog toga može doći do smanjenja rekombinacije naboja i poboljšanja apsorpcije vidljive svjetlosti. Slični rezultati objavljeni su u literaturi prilikom predobrade fotokatalizatora plazmom dušika i potvrđeni su elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR) te spektroskopije fotoelektrona rendgenskim zrakama (XPS) u nastavku istraživanja provedeni su fotolitički i fotokatalitički eksperimenti u pločastom fotoreaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese. Iznad pločastog fotoreaktora bio je smješten odgovarajući izvor zračenja (*Arcadia natural sunlight*,

UVA i UVC lampe). Na slici 13 dana je usporedba fotolitičke razgradnje imidakloprida provedene primjenom različitih izvora zračenja. Rezultati pokazuju da se imidakloprid fotolitički razgrađuje samo uz primjenu UVC lampe, pri čemu se potpuno razgrađuje već nakon 120 minuta reakcije. S druge strane, primjenom simuliranog Sunčeva zračenja (*Arcadia natural sunlight*) i UVA lampe gotovo da i ne dolazi do promjene koncentracije imidakloprida. Na temelju apsorpcijskog spektra imidakloprida (slika 14.) takvi rezultati mogli su se i očekivati, s obzirom da imidakloprid apsorbira zračenje u području valnih duljina 100-280 nm, koje odgovara području valnih duljina UVC lampe.



Slika 13. Usporedba fotolitičke razgradnje imidakloprida za različite vrste zračenja
($c_{(IMI)0} = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_R = 30 \text{ mL/min}$)



Slika 14. Apsorpcijski spektar imidakloprida ($c_{(\text{IM})0} = 10 \text{ mg/L}$)

Nađeno je da fotolizom primjenom svih lampi dolazi do manjeg povećanja pH vrijednosti (tablica 8.) nakon provedenih reakcija, što može ukazivati na sastav produkata fotolitičke razgradnje. Usporedba ukupnih konverzija postignutih fotolitičkom razgradnjom imidakloprida uz različite izvore zračenja dana je u tablici 9. Premda se UVC lampa pokazala kao učinkovita za fotolitičku razgradnju, zbog njenog štetnog zračenja nastojala se smanjiti njena daljnja primjena. Treba napomenuti da je cilj istraživanja bio istražiti fotokatalitičku razgradnju i doprinos fotokatalizatora ukupnoj učinkovitosti procesa. Iz tog razloga, u nastavku istraživanja korištene su preostale dvije lampe kao izvor zračenja.

Tablica 8. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije uz različite izvore zračenja

Lampa	<i>Arcadia natural sunlight lamp (8W)</i>	UVA (8W)	UVC (8W)
pH _{0min} (T)	6,4 (20,0 °C)	6,79 (25,2 °C)	6,75 (22,5°C)
pH _{240min} (T)	6,76 (24,3 °C)	7,38 (24,9 °C)	7,22 (26,3°C)

Tablica 9. Ukupna konverzija imidakloprida primjenom različitih izvora zračenja

Lampa	<i>Arcadia natural sunlight lamp, 8W</i>	UVA, 8W	UVC, 8W
X_{IMI} / %	0,04	3,64	99,67

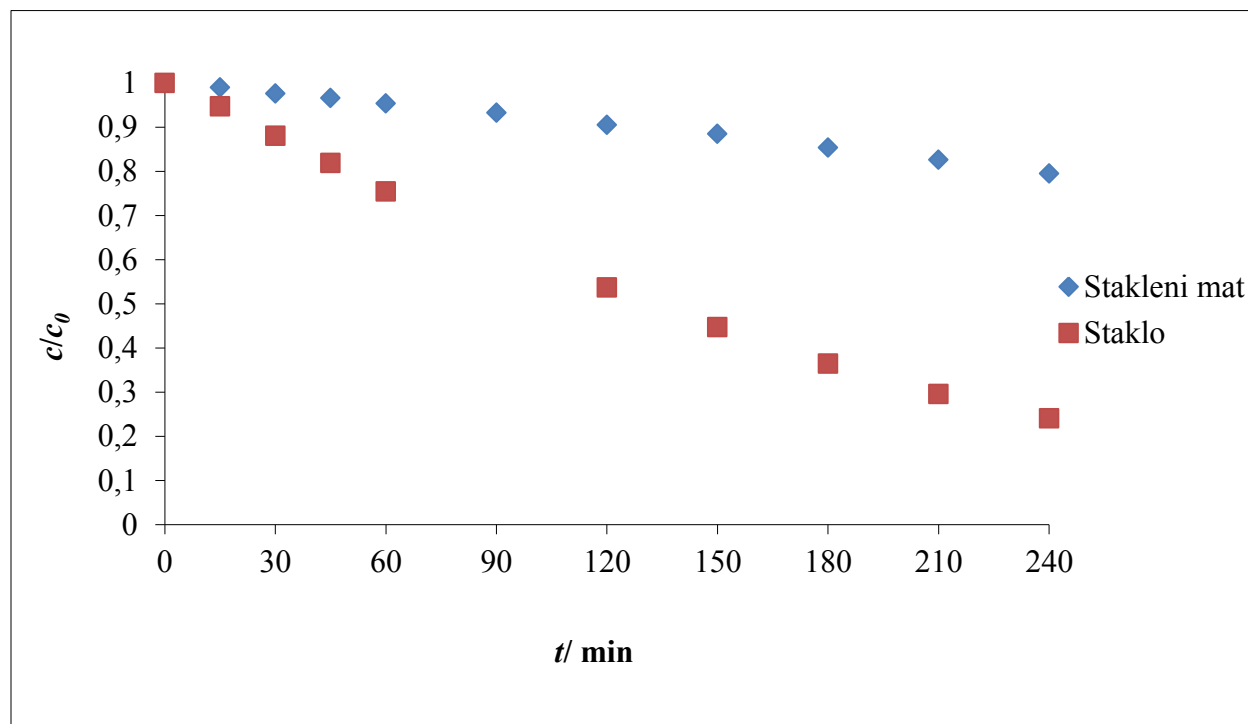
5.2. Fotokatalitička razgradnja imidakloprida

Uvidom u literature ustanovljeno je da se fotokatalitička razgradnja pokazala prihvatljivim rješenjem za uklanjanje postojećih onečišćivala iz različitih segmenata ekosustava. Zbog toga je u nastavku istraživanja detaljno ispitana heterogena fotokataliza koja podrazumijeva ubrzanje fotoreakcije zahvaljujući djelovanju fotokatalizatora. Kao fotokatalizator za razgradnju imidakloprida korišten je TiO_2 nakon prethodne predobrade djelovanjem UVC zračenja, kao što je detaljnije opisano u prethodnom dijelu rada. Cilj ovog dijela istraživanja bio je ispitati mogućnost poboljšanja njegovih fotokatalitičkih značajki, odnosno omogućiti pomicanje aktivnog radnog područja u vidljivi dio spektra, čime bi se ostvarile ekonomske prednosti koje se zasnivaju na primjeni Sunčeve energije kao potencijalnog izvora aktivacije fotokatalizatora.

Razvoj metode imobilizacije - odabir nosača fotokatalitičkog sloja

Da bi se omogućila primjena fotokatalitičkih procesa u realnim sustavima neophodna je primjena fotokatalizatora u obliku impregniranog sloja na površini odgovarajućeg supstrata/nosača vodeći računa o njegovoj dostupnosti i ekonomskoj isplativosti. Kao što je ranije spomenuto, imobilizirani sloj fotokatalizatora pripremljen je na više načina. Preliminarnim ispitivanjima provjerena je reproducibilnost dobivenih rezultata. Također je ustanovljeno da tijekom 30 minuta bez prisutnosti izvora zračenja dolazi do postizanja ravnotežne adsorpcije reaktanta (imidakloprida) na površinu fotokatalitičkog sloja. Eksperimenti koji su se odnosili na razvoj metode impregnacije započeti su primjenom staklenog mata kao nosača, međutim nisu bili zadovoljavajući, a ostvarene konverzije bile su jako malene (manje od 30%), kao što je

prikazano na slici 15. Keramička pločica također se nije pokazala dobrim nosačem sloja fotokatalizatora.



Slika 15. Rezultati fotokatalitičke razgradnje uz primjenu staklenog mata (*Arcadia natural sunlight* lampa 8W) i stakla kao nosača fotokatalitičkog sloja uz primjenu UVA lampe (8W)

Stoga su daljnja istraživanja provedena primjenom stakla kao nosača fotokatalitičkog sloja, koje se pokazalo kao najbolji nosač fotokatalitičkog sloja. Osim što su postignuti neusporedivo bolji rezultati (potpuna konverzija u puno kraćem vremenu), staklo je omogućavalo lakše nanošenje fotokatalitičkog sloja, a pokazalo se i jeftinijom opcijom od staklenog mata. Kao što se može vidjeti na slici 15 nanošenjem fotokatalitičkog sloja na staklo pri identičnim uvjetima provedbe procesa postignute su znatno veće konverzije (75,91%) tijekom istog vremena trajanja reakcije (240 min).

Utjecaj mase imobiliziranog sloja na konverziju imidakloprida

U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj mase imobiliziranog sloja na učinkovitost razgradnje imidakloprida uz primjenu *Arcadia natural sunlight* (8W) lampe uz PTK kao vezivo.

U tablici 10 prikazane su pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču. Uočene su male promjene pH vrijednosti koje su se kretale u očekivanom području između 6,50 i 7,00 te kao takve nisu mogle značajno utjecati na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje.

Tablica 10. Vrijednosti pH reakcijske smjese prije i nakon reakcije, pri različitim masama imobiliziranog sloja nanesenim na nosač.

$m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$	0,5	1,0	1,5
$\text{pH}_0 (\text{T})$	6,57 (25,3 °C)	6,63 (22,7 °C)	6,64 (22,2°C)
$\text{pH}_{240} (\text{T})$	6,97 (24, 9°C)	6,68 (25,4 °C)	7,02 (23,9°C)

Također je uspoređena ukupna konverzija imidakloprida dobivena uz različite mase imobiliziranog sloja na nosaču, a rezultati su prikazani u tablici 11. Vidljivo je da je najveća konverzija od 23,76 % postignuta uz masu imobiliziranog sloja od 1,5 g, a najmanja uz masu imobiliziranog sloja od 1,0 g. Prema tome, povećanje mase imobiliziranog sloja od 0,5 do 1,5 g nema značajniji utjecaj na ukupnu konverziju što vjerojatno ukazuje da se reakcija provodi na vanjskoj površini fotokatalitičkog sloja aktiviranog djelovanjem odgovarajućeg izvora zračenja.

Tablica 11. Ukupna konverzija imidakloprida pri različitim masama imobiliziranog sloja na nosaču pri $t=240$ min.

$m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$	0,5	1,0	1,5
$X_{\text{IMI}}/ \%$	21,53	14,42	23,76

Utjecaj vrste i udjela veziva u imobiliziranom sloja na konverziju imidakloprida uz primjenu UVA (8W) lampe

Vezivo se koristi prilikom impregnacije fotokatalizatora da bi se omogućilo nastajanje ravnomjernog i kontinuiranog sloja na površini supstrata/nosača te dobro prijanjanje/adhezija fotokatalitičkog sloja na nosaču, tj. zadovoljavajuće mehaničke značajke i očekivana stabilnost fotokatalizatora tijekom njegove dulje primjene u različitim radnim uvjetima. Na temelju

podataka navedenih u tablici 12 može se vidjeti da je najveća konverzija od 68,33 % postignuta uz najmanju masu Procola korištenog kao veziva (0,5 g). Moguće objašnjenje dobivenih rezultata je da s povećanjem udjela veziva dolazi do blokiranja pora i smanjenja specifične površine fotokatalizatora.

Tablica 12. Ukupna konverzija imidakloprida pri različitim masama veziva (Procol) u imobiliziranom sloju fotokatalizatora na staklu kao nosaču pri $t=240$ min.

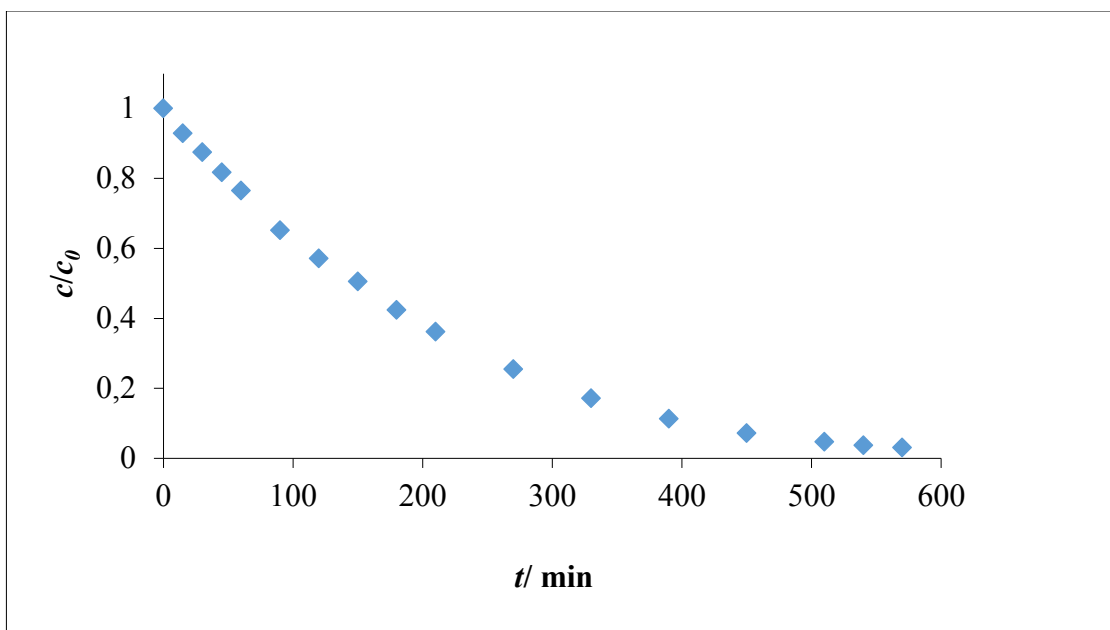
$m_{\text{imb.sloj}}/ \text{g}$	0,5	1,5	3,0	6,0
$X_{\text{IMI}}/ \%$	68,33	23,47	10,58	19,68

Analizirajući odnos između mase veziva i pH vrijednosti na početku i na kraju provedene fotokatalitičke razgradnje vidljivo je da pH na kraju reakcije prelazi iz relativno neutralnog u lužnato područje, a porast pH je veći pri većim udjelima veziva u imobiliziranom sloju fotokatalizatora na nosaču, što ukazuje na sastav primijenjenog veziva.

Tablica 13. pH vrijednosti reakcijske smjese prije početka reakcije i nakon završetka reakcije pri različitim udjelima veziva u imobiliziranom sloju fotokatalizatora na staklu kao nosaču

$m_{\text{vezivo}}/ \text{g}$	0,5	1,5	3,0	6,0
$\text{pH}_0 (\text{T})$	6,62 (23,1 °C)	7,01 (23,9 °C)	6,54 (25,2 °C)	6,76 (22,4 °C)
$\text{pH}_{240} (\text{T})$	8,91 (25,3 °C)	10,91 (26,5 °C)	10,82 (26,0 °C)	11,6 (25,5 °C)

Na temelju podataka navedenih u tablicama 10 i 11 može se vidjeti utjecaj PTK kao veziva. Najveća konverzija uz primjenu PTK kao veziva iznosila je 23,76 % kod najveće mase imobiliziranog sloja (1,5 g), dok je pri istim uvjetima najveća promjena pH vrijednosti bila neznatna, odnosno 0,4. Uzevši u obzir prethodno navedeno, Procol se pokazao boljim vezivom prilikom pripreme imobiliziranog sloja fotokatalizatora te su ujedno dobivene bolje mehaničke značajke tako pripremljenog sloja.



Slika 16. Dugotrajna fotokatalitička razgradnja uz staklo kao nosač, Procol vezivo te UVA lampa (8W)

S obzirom da su primjenom Procol veziva na staklu kao nosaču dobiveni najbolji rezultati u nastavku je provedena fotokatalitička razgradnja imidakloprida uz primjenu UVA lampe tijekom dugotrajnog vremena trajanja procesa (9,5 sati), tj. do postizanja konverzije od 96,97 %, kao što se može vidjeti na slici 16.

5.3. Kinetika heterogene fotokatalitičke reakcije

Kao što je navedeno u teorijskom dijelu, pri izučavanju kinetike u heterogenim fotokatalitičkim sustavima primjenjuju se osnovna razmatranja koja vrijede za uobičajene reakcijske sustave s čvrstim katalizatorima uz uvažavanje specifičnosti fotokatalitičkih sustava. Prema tome, polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator (ili fotokatalizator) ne mijenja tijekom same reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije reaktanta nužan je proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Specifičnost heterogenog fotokatalitičkog sustava proizlazi iz same izvedbe fotoreaktora koja uključuje prisutnost odgovarajućeg izvora zračenja, prisutnost reaktanta (i zraka ukoliko se fotokataliza provodi u uvjetima aeracije) i prisutnost čvrstog poluvodičkog fotokatalizatora. Da bi se osigurala zadovoljavajuća učinkovitost takvog sustava i željeni stupanj razgradnje modelne komponente važno je osigurati dobar kontakt

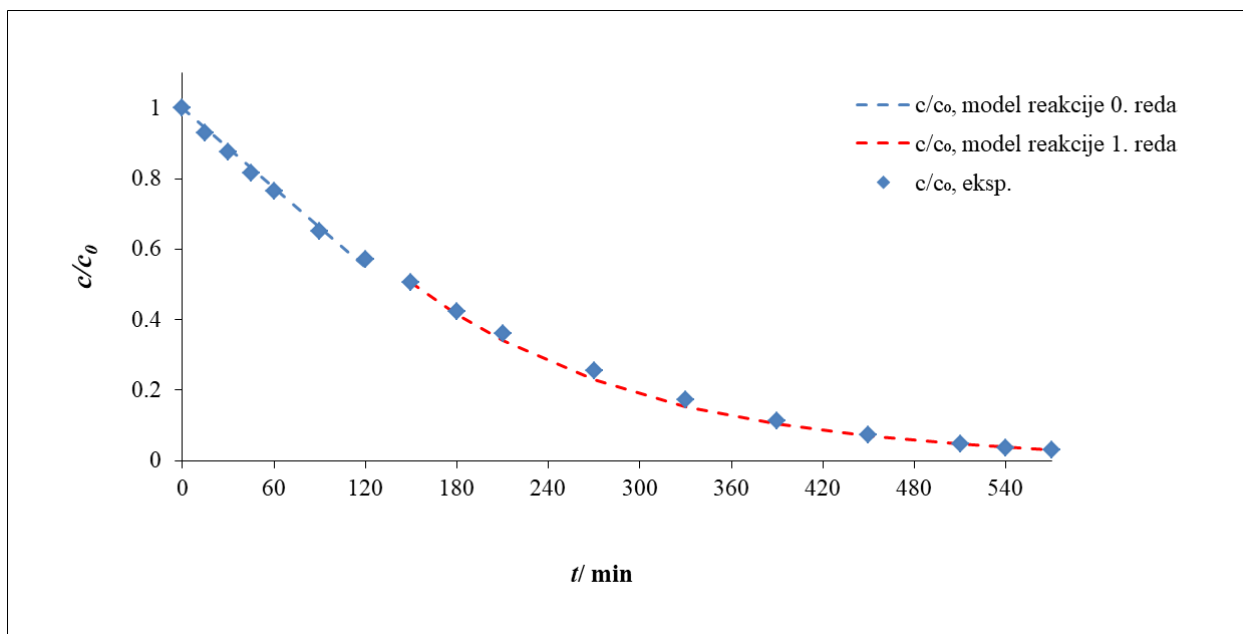
između različitih sudionika u sustavu. Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog katalizatora, a primjena odgovarajućeg izvora zračenja omogućava nastajanje parova elektron-šupljina koji imaju ključnu ulogu u ukupnom mehanizmu fotokatalitičke reakcije. Postoji izravna povezanost između kemijske prirode reaktanta koji se razgrađuje i stupnja pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama reaktanta.

Prilikom modeliranja fotokatalitičkih procesa treba razlikovati modele ukupne brzine (makrokinetičke modele) koji su izvedeni uz pretpostavku da na reakcijskom putu postoje utjecaji fizičkih procesa prijenosa tvari, odnosno među- i unutarfazna difuzija. Za slučaj da je reakcija na površini katalizatora najsporiji stupanj, izvedeni kinetički model bit će odraz prave kinetike heterogene katalitičke reakcije. U tom slučaju brzina reakcije ovisi od brzine adsorpcije tvari na površini te o brzini reakcije između adsorbiranih molekula reaktanata. Obično je brzina adsorpcije mnogo veća od brzine reakcije na površini, što znači da se postiže adsorpcijska ravnoteža. U većini istraživanja u kojima se koristi heterogena fotokataliza za pročišćavanje voda nađeno je da procesi unutarfaznog prijenosa ne ograničavaju ukupnu brzinu kao najsporiji stupanj (*rds*). Kako se fotoreakcija ne odigrava u masi fluida nego na granici faza fluid/površina fotokatalizatora, prijenos tvari međufaznom difuzijom (koji uvijek prethodi kemijskoj reakciji) može utjecati na nastajanje adsorbiranih molekula na površini fotokatalizatora, a samim time i određivati ukupnu brzinu reakcije. Prema tome, važno je poznavati parametre koji mogu utjecati na brzinu prijenosa tvari, kao što su priroda reaktanta i medija (fluida) kroz koji se reaktant prenosi, temperatura i hidrodinamika (odnosno debljina graničnog sloja i način prijenosa kroz taj sloj). Utjecaj prirode reaktanta i fluida kroz koji se reaktant prenosi uglavnom je sadržan u koeficijentu molekularne difuzije. Temperatura nema bitnog utjecaja 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 (npr. u uvjetima recirkulacije reakcijske smjese) te radom pri većim brzinama strujanja fluida.

Brzina heterogene fotokatalitičke razgradnje zavisi o početnoj koncentraciji reaktanta, kao i o odnosu početne koncentracije reaktanta/reaktanata i koncentracije katalitički aktivnih centara. Iako kod visoke početne koncentracije reaktanta brzina reakcije obično ne zavisi o koncentraciji reaktanta (reakcija nultog reda), kod malih koncentracija reaktanta brzina reakcije najčešće je opisana kinetikom prvog reda, dok je pri srednjim vrijednostima koncentracije moguć

Langmuirov oblik zavisnosti. Kao što je već navedeno kod reakcija nultog reda brzina reakcije ne zavisi o promjeni koncentracije reaktanta. Međutim to nije rezultat stvarnog stanja, nego odraz specifičnih uvjeta pri kojima se reakcija provodi. Zbog toga se reakcije koje slijede kinetiku nultog reda obično nazivaju reakcijama pseudo-nultog reda. Za takve reakcije karakteristično je da je površina fotokatalizatora zasićena molekulama reaktanta, a promjena koncentracije reaktanta s vremenom može se predočiti pravcem ($C_A = C_{A0} - kt$), za razliku od kinetike reakcije prvog reda za koju je karakterističan eksponencijalan pad koncentracije reaktanta s vremenom ($C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}$).

Na slici 17. prikazana je promjena koncentracije imidakloprida kao funkcija vremena zračenja, kao i testiranje eksperimentalnih podataka na pretpostavljeni kinetički model. Na temelju karakterističnog trenda zavisnosti promjene koncentracije imidakloprida o vremenu u početnom periodu provedbe reakcije (do 150 min. od početka reakcije) može se uočiti da reakcija slijedi kinetiku reakcije pseudo-nultog reda. To se može objasniti sporom reakcijom na površini fotokatalizatora, tj. adsorpcija reaktanta je znatno brža od fotokatalitičke razgradnje imidakloprida, pri čemu se gubitak reaktanta potrošenog kemijskom reakcijom brzo nadoknađuje. Međutim, to ne može vrijediti pri svim reakcijskim vremenima, tj. nakon što većina reaktanta izreagira pa njegova koncentracija postane jako malena. U tom trenutku brzina fotolitičke razgradnje reaktanta, u ovom slučaju imidakloprida, počinje zavisiti o koncentraciji reaktanta u reakcijskoj smjesi što se najčešće uočava u promjeni trenda krivulje i odstupanju od linearnosti. Kao što se može vidjeti na slici 17 nakon ca. 150 minuta reakcija prestaje biti nultog reda i prelazi u kinetiku pseudo-prvog reda. To je popraćeno blagim zakrivljenjem krivulje koja prikazuje promjenu konverzije s vremenom pri vremenima $t > 150$ min), što je u skladu s prethodnim razmatranjem. U tablici 14 navedeni su procijenjeni parametri pretpostavljenih modela (konstante brzine reakcije) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD). Na temelju dobivenih vrijednosti normaliziranih srednjih kvadratnih odstupanja može se zaključiti da je dobiveno dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima prema pretpostavljenim modelima. To potvrđuje da se fotokatalitička razgradnja imidakloprida pri uvjetima primijenjenim u ovom radu može opisati složenim kinetičkim modelom koji je u početnom periodu razgradnje predočen kinetikom pseudo-nultog reda, a s napredovanjem reakcije pri većim vremenima zračenja ($t > 150$ min) dolazi do promjene u kinetiku reakcije pseudo-prvog reda.



Slika 17. Testiranje eksperimentalnih rezultata na kinetički model reakcije nultog i pseudo-prvog reda.

Tablica 14. Procijenjeni parametar modela (k) i normalizirana srednja kvadratna odstupanja (SD) kinetičkog modela reakcije nultog i pseudo-prvog reda.

Parametri	0.red	1.red
k/ min^{-1}	0,3579	0,0066
$\text{SD} \cdot 10^{-3}$	4,96	4,02

6. ZAKLJUČAK

U radu je izučavana fotokatalitička razgradnja neonikotinoidnog insekticida imidakloprida na imobiliziranom sloju TiO_2 fotokatalizatora. Reakcija je provedena uz recirkulaciju reakcijske smjese u pločastom fotoreaktoru te uz primjenu različitih izvora zračenja (UVA i UVC lampe te lampe koja simulira Sunčevo zračenje). Reakcija je provedena uz konstantu početnu koncentraciju reaktanta od 10 ppm te pri konstantnoj pH vrijednosti reakcijske smjese koja je podešavana na 6,5-7. Kao fotokatalizator korišten je komercijalni TiO_2 (P25) koji je prethodno izložen djelovanju UVC zračenja. Na temelju dobivenih rezultata mjerenja i provedene rasprave zaključeno je sljedeće:

- Predobrada fotokatalizatora (izlaganje djelovanju UVC zračenja u vremenu od 2 sata) rezultirala je smanjenjem širine zabranjene zone što je omogućilo rad u vidljivom dijelu spektra primjenom *Arcadia lampe* za simulaciju Sunčeva zračenja.
- Razvijena je metoda imobilizacije prethodno aktiviranog fotokatalizatora uz primjenu različitih nosača fotokatalitičkog sloja, pri čemu se najboljim nosačem pokazalo staklo.
- Da bi se olakšala zadovoljavajuća adhezija/prianjanje fotokatalitičkog sloja na nosač korištena su dva tipa veziva: peroksotitanska kiselina i komercijalno vezivo Procol. Prihvatljivi rezultati i očekivane mehaničke značajke postignute su primjenom Procola kao veziva.
- Provedena je fotolitička i fotokatalitička razgradnja imidakloprida. Nađeno je da do fotolitičke razgradnje dolazi samo primjenom UVC lampe.
- Fotokatalitička razgradnja provedena je primjenom UVA (320-400 nm) i *Arcadia lampe* koja je primijenjena za simulaciju Sunčeva zračenja. Ispitan je utjecaj različitih parametara na učinkovitost razgradnje kao što su masa imobiliziranog sloja, vrsta i udio veziva te masa TiO_2 u imobiliziranom sloju.
- Najveća konverzija imidakloprida postignuta je primjenom najmanje mase Procol veziva (0,5 g), a s povećanjem udjela veziva povećavala se razlika pH vrijednosti na početku i nakon provedene reakcije.
- Provedena je kinetička analiza i predložen je odgovarajući kinetički model. U početnom periodu reakcije ($t < 150$ min) dobiveno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim kinetičkim modelom za reakciju pseudo-nultog reda, dok je pri višim

reakcijskim vremenima došlo do usporavanja brzine i prelaska u kinetički model pseudo-prvog reda.

- Na temelju procijenjenih vrijednosti konstanti brzine i normaliziranih srednjih kvadratnih odstupanja zaključeno je da je postignuto dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i pretpostavljenog ukupnog modela reakcije.

7. ZAHVALE

Zahvaljujemo se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Vesni Tomašić, na stručnom vodstvu, razumijevanju, savjetima i stečenom znanju prilikom izrade ovoga rada.

Također, veliko hvala Kristini Babić, mag. ing. cheming. na stručnom vodstvu, savjetima i ugodnoj atmosferi prilikom provedbe eksperimentalnih istraživanja.

8. LITERATURA

1. D. Hjeresen, R. Gonzales, Can green chemistry promote sustainable agriculture, *Environ Sci Technol* 36 (2002) 102A – 107A.
2. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32007R0834> (pristup: 14.03.2019)
3. J. Casida, The greening of pesticide-environment interactions: some personal observations, *Environ Health Persp* 120 (2012) 487 – 493.
4. A.M. Cimino, A.L. Boyles, K.A. Thayer, M.J. Perry, Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health: A systematic review, *Environ Health Persp* 125 (2017) 155-162.
5. M. Đokić, N. Bilandžić, F. Briški, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kem. Ind.* 61 (7-8) (2012) 341–348.
6. I. Ivanova, J. Schneider, H. Gutzmann, J.O. Kliemann, F. Gartner, T. Klassen, D. Bahnemann, C.B. Mendive, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates, *Catalysis Today*, 209 (2013) 84-90.
7. P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, S., Zhang, J. Zhao, S. Liu, M. Yang, Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials* (2012) 185-228.
8. M. Đokić, N. Bilandžić, F. Briški, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kemija u industriji* 61, 7-8 (2012) 341-348.
9. P. Nicolopoulou-Stamati, S. Maipas, C. Kotampasi, P. Stamatis, L. Hens, Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture, *Frontiers in Public Health*, 1 (2016)
10. I. Mahmood, S.R. Imadi, K. Shazadi, A. Gul, K.R. Hakeem, Effects of Pesticides on Environment, Springer International Publishing Switzerland, Vol 1 (2016) 254.
11. D. Želježić, P. Perkovic, Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njenoregulaciju, *Sigurnost* 53, br. 2 (2011) 141-150.
12. 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) (2011) 125-144.
13. <http://www.zastitabilja.eu/sredstva-za-zastitu-bilja/> (pristup: 14.03.2019.)

14. <https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/> (pristup: 14.03.2019.)
15. W. Aktar, D. Sengupta, A. Chowdhury, Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, *Interdisciplinary toxicology*, 2 (2009) 1-12.
16. Zakon o održivoj uporabi pesticida, Narodne novine, 2019.; http://pinova.hr/hr_HR/katalog-proizvoda/sredstva-za-zastitu-bilja/insekticidi (pristup: 16.03.2019.)
17. <https://wikipedia.org/wiki/Neonikotinoid> (pristup: 16.03.2019.)
18. <https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/neonicotinoid> (pristup: 17.03.2019.)
19. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound/?term=%22Imidacloprid%22> (pristup: 16.03.2019.)
20. F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (7-8) (2011) 387–403.
21. S. Mills, L. Hunt, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photoch. Photobio. A* 108 (1997) 1–35.
22. P. Kamat, TiO₂ nanostructures: Recent physical chemistry advances. *J. Phys. Chem. Lett.*, 116 (2012) 11849–11851.
23. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Ch.* 32 (2004) 33–177.
24. U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photoch. Photobio. C* 9 (2008) 1–12.
25. H. Al-Ekabi, N. J. Serpone, Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix, *Phys. Chem.* 92 (1988) 5726-5731.
26. C. S. Turchi, D. F. J. Ollis, Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition, *Catal.* (1989) 119-483.
27. J. C. D' Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 990-996.
28. A. Mills, S. J. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1-5.

29. C. Turchi, D. J. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack, *Catal.* 122 (1990) 178-192.
30. P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, F. J. de las Nieves, *Catal. Today* 54 (1999) 195.-212.
31. J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann, Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study, *Langmuir* 12 (1996) 6368-6376.
32. H. De Lassa, B. Serrano, M. Salacies, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer Science, New York (2005) 17-42.
33. L. Dibble, G. Raupp, Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene on contaminated air streams, *Environ. Sci. & Technol.* 26(3) (1992) 492-495.
34. G. B. Raupp, J. A. Nico, S. Annangi, Two-flux radiation-field model for an annular packed photocatalytic oxidation reactor *AIChE* 1 (1997) 792-801.
35. M. Sauer, D. Ollis, Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis, 1. of *Catal.* 163 (1994) 215-217.
36. M. Formenti, E. Juillet, P. Meriaude, S. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffin, *Chem. Technol.* .. 1 (1971) 680-681.
37. N. J. Peill, M. R. Hoffmann, Development and optimization of a TiO₂ coated fiber - optic cable reactor: Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Env. Sci. Tech.*, 29 (1995) 2974-2981.
38. H. Ibrahim, H. de Lasa, Photo-catalytic degradation of air borne pollutants apparent quantum efficiencies in a novel photo-CREC-airreactor, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 943-949.
39. A. Verma, N.T. Prakash, A.P. Toor, An efficient TiO₂ coated immobilize system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, 109 (2014) 7-13.
40. B. Tryba, Immobilization of TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 623-627.

41. P. Lei, F. Wang, F., X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, J. Zhao, S. Liu, M. Yang, Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, (2012) 185-228.
42. A. Stankiewicz, Energy matters, alternative sources and forms of energy for intensification of chemical and biochemical processes, *Trans IChemE: A Chem. Eng. Res. Des.* 84 (2006) 511–521.
43. T. V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 781–789.
44. Y. Paz, in *Advances in Chemical Engineering, Photocatalytic Technologies*, Vol. 36 (2009) 289–336.
45. P. Pichat, *Photocatalysis and Water Purification*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2013) 103-145.
46. S. Sakthivel, H. Kisch, Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide, *Chem. Phys.*, 4 (2003) 487–490.
47. M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, H. Yamashita, Design of unique titanium dioxide photocatalysis by an advanced metal ion-implantation method and photocatalytic reactions under visible light irradiation. *Res. Chem. Intermed.*, 24 (1998) 143–149.
48. A. K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catal. Today* 40 (1998) 73–83.
49. P. S. Mukherjee, A.K. Ray, Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 253–260.
50. D. D. Dionysiou, G. Balasubramanian, M.T. Suidan, A.P. Khodadoust, I. Baudin, J.M. La^{me}, Rotating disk photocatalytic reactor: Development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water Res.* 34 (2000) 2927–2940.
51. G. B. Raupp, A. Alexiadis, M.M. Hossain, R. Changrani, First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification, *Catal. Today* 69 (2001) 41–49.
52. N. J. Peill, M. R. Hoffmann, Development and optimisation of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2874–2981.

53. N. J. Peill, M.R. Hoffmann, Chemical and physical characterisation of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2806–2812.
54. H. Lin, K. T. Valsaraj, Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 699–708.
55. H. Lu, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, Photochemical reactions and on-line UV detection in microfabricated reactors, *Lab. Chip* 1 (2001) 22–28.
56. R. C. R. Wootton, R. Fortt, A.J. de Mello, A microfabricated nanoreactor for safe, continuous generation and use of singlet oxygen, *Org. Process Res. Dev.* 6 (2002) 187–189.
57. E. Serwicka, M.W. Schlierkamp, R.N.Z. Schindler, Localization of Conduction Band Electrons in Polycrystalline TiO₂ Studied by ESR, *Zeitschrift für Naturforschung A*, Volume 36, Issue 3 (1981) 226-232.
58. T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Kno^ozinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, Light-Induced Charge Separation in Anatase TiO₂ Particles, J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6061-6068.
59. D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545-4549.
60. C. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. Cristina, E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and experiment, *Chemical Physics* 339 (2007) 44–56.
61. G. Ertl, H. Kno^ozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim (1997) 427-432.
62. M. S. Gafar, Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural water, *Arab. journal of chem.* 3 (2010) 127-133.

SAŽETAK

Marija Komljen, Martina Koren, Igor Lukanović

Uklanjanje imidakloprida iz simuliranih otpadnih voda naprednim oksidacijskim procesom

Cilj ovog istraživanja je bio razvoj učinkovitog heterogenog fotokatalizatora koji bi omogućio fotokatalitičku razgradnju neonikotinoide insekticida imidakloprida ($C_9H_{10}ClN_5O_2$). Istraživanje je provedeno u pločastom fotoreaktoru u uvjetima recirkulacije reakcijske smjese primjenom titanovog dioksida (TiO_2). Navedeni je katalizator prethodno izložen djelovanju UVC zračenja. Rezultati difuzne refleksijske spektroskopije (UV/Vis-DRS) pokazali su da je to rezultiralo smanjenjem širine zabranjene zone, E_g na 2,6 eV što odgovara apsorpciji na valnoj duljini od 476 nm. Eksperimenti su provedeni uz konstantnu početnu koncentraciju reaktanta te pri konstantnoj pH vrijednosti reakcijske smjese. Ispitana je fotolitička razgradnja te fotokatalitička razgradnja imidakloprida na imobiliziranom sloju fotokatalizatora primjenom UVA, UVC i komercijalne lampe (*Arcadia*) kojom je simulirano Sunčevo zračenje.

Razvijena je metoda imobilizacije prethodno aktiviranog fotokatalizatora, pri čemu se najboljim nosačem fotokatalitički aktivne komponente pokazalo staklo. Također je ustanovljeno da se komercijalno vezivo Procol može uspješno primijeniti kao vezivo za pripremu mehanički stabilnog imobiliziranog sloja fotokatalizatora. Nađeno je da do fotolitičke razgradnje dolazi samo djelovanjem UVC lampe (200-280 nm). Fotokatalitičkom razgradnjom imidakloprida na imobiliziranom sloju primjenom UVA lampe (320-400 nm) postignuta je konverzija imidakloprida od 96,97 % nakon 9,5 sati reakcije. U završnom dijelu istraživanja provedena je kinetička analiza i predložen je odgovarajući kinetički model. U početnom periodu fotokatalitičke razgradnje ($t < 150$ min) dobiveno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim kinetičkim modelom za reakciju pseudo-nultog reda, dok je pri višim reakcijskim vremenima došlo do usporavanja brzine i prelaska u kinetički model pseudo-prvog reda. Na temelju procijenjenih vrijednosti konstanti brzine i normaliziranih srednjih kvadratnih odstupanja zaključeno je da je postignuto dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i pretpostavljenog ukupnog modela reakcije.

Ključne riječi: *pesticid, imidaklopid, fotokatalizator, fotokataliza, pločasti reaktor*

SUMMARY

Marija Komljen, Martina Koren, Igor Lukanović

Removal of imidacloprid from simulated waste water by advanced oxidation process

The aim of this study was to develop an effective heterogeneous photocatalyst to allow photocatalytic degradation of neonotcinoid imidacloprid ($C_9H_{10}ClN_5O_2$) insecticide. The study was performed in a plate photoreactor under conditions of recirculation of the reaction mixture using titanium dioxide (TiO_2). The catalyst mentioned above is previously exposed to the action of UVC radiation. The results of diffuse reflection spectroscopy (UV / Vis-DRS) showed that this resulted in a decrease in the bandwidth of the forbidden zone, E_g at 2.6 eV corresponding to absorption at wavelength of 476 nm. The experiments were carried out with a constant initial concentration of the reactant and at the constant pH of the reaction mixture. Photolytic degradation and photocatalytic digestion of imidacloprid was investigated on the immobilized photocatalytic layer using UVA, UVC and commercial lamp (Arcadia), which simulated the Sun's radiation.

The immobilization method of the pre-activated photocatalyst was developed, whereby the best carrier of the photocatalytically active component was shown to be glass. It has also been found that the commercial binder Procol can be successfully applied as a binder for the preparation of a mechanically stable immobilized photocatalyst layer. It has been found that photolytic degradation occurs only by the action of a UVC lamp (200-280 nm). Photocatalytic degradation of imidacloprid on the immobilized layer using the UVA lamp (320-400 nm) resulted in 96.97% imidacloprid conversion after 9.5 hours of reaction. In the final part of the study, a kinetic analysis was performed and an appropriate kinetic model was proposed. In the initial period of photocatalytic degradation ($t < 150$ min), good experimental match of results were obtained in comparison with the hypothesized kinetic model for the pseudo-zero sequence reaction, while at higher reaction times the velocity and transition slowed down what resulted in transition to the kinetic model of the pseudo-first order occurred. Based on the estimated values of velocity constants and normalized medium square deviations, it was concluded that a good correlation between the experimental results and the assumed total reaction pattern was achieved.

Key words: *pesticide, imidacloprid, photocatalyst, photocatalysis, plate reactor*

ŽIVOTOPISI

Martina Koren je rođena u Zagrebu, 05.09.1994. Srednju školu završila je u Zagrebu, u VII gimnaziji, sa odličnim uspjehom. 2013. godine upisala je studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije te ga završava 2017. godine obranivši završni rad pod temom Oksidacija toluena na perovskitnim katalizatorima, pod mentorstvom prof.dr.sc Vesne Tomašić. Stručnu praksu odradila je u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja Ivan Vučetić (Ministarstvo unutarnjih poslova RH). 2017. godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo (modul: Kemijske tehnologije i proizvodi) te 2018. sudjeluje na XII susretu mladih kemijskih inženjera u Zagrebu, s temom Pročišćavanje biodizela ekstrakcijom u mikrostrukturiranom uređaju, u koautorstvu s Igorom Lukanovićem i Marijom Komljen. Tijekom studija također pohađa školu stranih jezika te dobiva diplomu iz njemačkog jezika stupnja B1. Ostvaruje prosjek na diplomskom studiju 3.833 te tijekom četvrte godine studija dobiva studentski posao u Plivi u Osiguranju kvalitete - dokumentacija, gdje i danas radi.

Igor Lukanović rođen je 21.4.1995. u Zagrebu. Srednjoškolsko obrazovanje završio je u KŠC „Sv.Franjo“, općoj gimnaziji u Tuzli. 2014. godine upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo. Preddiplomski studij završava 2017. godine s prosjekom 4,10, čime je bio u 10% najuspješnijih studenata na studiju. Završni rad na temu „Fotofizička svojstva novih benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocikla“ obranio je pod mentorstvom dr.sc. Lidije Furač, v.pred. Studentsku praksu odradio je na Institutu Ruđer Bošković na Zavodu za organsku kemiju i biokemiju. Iste godine upisao je diplomski studij Kemijskog inženjerstva, modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Akademske godine 2017./2018. sudjelovao je na SMLKI 2018, XII. Susretu mladih kemijskih inženjera s temom „Pročišćavanje biodizela ekstrakcijom u mikrostrukturiranom uređaju“ u koautorstvu s Marijom Komljen i Martinom Koren. Već par godina radi kao demonstrator na kolegijima Opća kemija i Opća i anorganska kemija. Akademske godine 2018./2019. dobio je Stipendiju grada Zagreba za izvrsnost. Trenutni prosjek na diplomskom studiju je 4.88.

Marija Komljen je rođena 30.09.1995. u Zagrebu. Srednju školu završava u Svetom Ivanu Zelini u Općoj gimnaziji Srednje škole Dragutina Stražimira sa odličnim uspjehom i postignutim trećim mjestom na državnom natjecanju sa istraživačkim radom na temu "Brojnost pjegavog daždevnjaka na području Svetog Ivana Zeline,,". Godine 2014. upisuje smjer Kemijskog inženjerstva na Fakultetu Kemijskog inženjerstva i tehnologije te uzastopnih pet godina prima stipendiju grada Svetog Ivana Zeline od strane Zaklade Stjepan Antolković Šimunjek, prvenstveno radi prosjeka, koji trenutno iznosi 4,529. Prediplomski studij brani sa temom završnog rada "Kitozanski nosači za uklanjanje industrijskih bojila iz vodene otopine,," pod mentorstvom prof. dr. sc. Marice Ivanković. Obaveznu studentsku praksu odraduje u Plivi u Zavodu za kontrolu kvalitete 2016.-te godine. Tokom četvrte godine studija sudjeluje na SMLKI 2018, XII. Susretu mladih kemijskih inženjera sa temom "Pročišćavanje biodizela ekstrakcijom u mikrostrukturiranom uređaju,," sa kolegama Martinom Koren i Igorom Lukanovićem. Prilikom prijave na natječaj, 2018.-te godine, dobiva studentski posao u Plivi u Pogonu za injekcije, gdje radi i danas.