

Fotokatalitička oksidacija tragova pesticida u zraku

Radetić, Elizabeta

Master's thesis / Diplomski rad

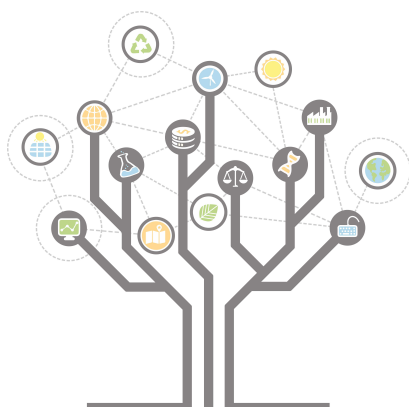
2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:508965>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



Fotokatalitička oksidacija tragova pesticida u zraku

Radetić, Elizabeta

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:508965>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-27**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ELIZABETA RADETIĆ

FOTOKATALITIČKA OKSIDACIJA TRAGOVA PESTICIDA U ZRAKU

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

FOTOKATALITIČKA OKSIDACIJA TRAGOVA PESTICIDA U ZRAKU

KANDIDAT:

MENTOR:

ELIZABETA RADETIĆ

doc.dr.sc. IVANA GRČIĆ

VARAŽDIN, 2018.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: ELIZABETA RADETIĆ
Matični broj: 155 - 2016./2017.
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

FOTOKATALITIČKA OKSIDACIJA TRAGOVA PESTICIDA U ZRAKU

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Teorijski dio
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak
6. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 02.07.2018.

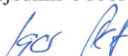
Rok predaje: 10.09.2018.

Mentor:


Doc.dr.sc. Ivana Grčić



Predsjednik Odbora za nastavu:


Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

**FOTOKATALITIČKA OKSIDACIJA TRAGOVA PESTICIDA U
ZRAKU**

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc dr. sc. Ivane Grčić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 03.09.2018.

ELIZABETA RADETIČ

(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Elizabeta Radetić

Naslov rada: Fotokatalitička oksidacija tragova pesticida u zraku

Zemljina atmosfera podijeljena je u 5 različitih slojeva. Ljudi i sav živi svijet borave u najnižem sloju, troposferi. Posljedice onečišćenja ovog sloja negativno se odražavaju na zdravlje ljudi i ekosustava. Hlapivi organski spojevi (eng. *Volatile Organic Compounds*, dalje: VOC) postali su jedan od glavnih onečišćivala zraka, u zatvorenim i otvorenim prostorima. Izvor VOC-eva u zraku je i česta upotreba pesticida. Mnogi od njih organski su spojevi s izraženim svojstvom hlapivosti. Glavni razlog njihove široke upotrebe ekonomske je prirode. Naime, upotrebom pesticida na poljoprivrednim površinama štede se novčana sredstva, uništavaju bolesti, povećavaju prinosi. Povećanjem upotrebe pesticida povećava se i koncentracija VOC-eva u zraku obzirom da su poljoprivredne površine prepoznate kao kolektivni izvori emisija. Trenutno ne postoji zakonodavna osnova za praćenje emisija s poljoprivrednih površina. Sukladno važećoj IPPC direktivi, fotokatalitička oksidacija navodi se kao alternativna najbolja raspoloživa tehnika (NRT), učinkovita za uklanjanje VOC-eva iz zraka. To je proces koja koristi sinergijsku interakciju svjetlosnog zračenja, katalizatora - poluvodiča i oksidacijskih spojeva kako bi razgradila onečišćivala u fluidima (vodi i zraku) do H₂O i CO₂ i ostalih inertnih produkata ovisno o kemijskom sastavu onečišćivala.

Kako bi se potvrdila mogućnost primjene fotokatalitičke oksidacije za uklanjanje VOC-eva iz zraka, proveden je eksperiment uklanjanja odabranog herbicida iz zraka u anularnom fotoreaktoru pod utjecajem simuliranog sunčevog zračenja. Rezultati su pokazali da je primjenom navedene tehnologije solarne fotokatalize pri optimalnim uvjetima moguće ukloniti/ razgraditi promatrano onečišćivalo. Ovaj rad nastoji pružiti informacije koje će potaknuti i povećati primjenu ove tehnologije u praksi.

Ključne riječi: *onečišćenje zraka, VOC-evi, pesticidi, fotokatalitička oksidacija, solarne fotokataliza*

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	Zrak i onečišćenje	2
2.1.1	O atmosferi	2
	Onečišćenje zraka	2
2.1.2	Hlapivi organski spojevi- onečišćivala zraka	4
2.1.3	Pesticidi kao onečišćivala u zraku	6
2.2	Fotokatalitički procesi u zaštiti zraka.....	10
2.2.1	Heterogena fotokataliza	11
2.2.2	Trenutno stanje tehnike.....	14
2.2.3	Utjecajni parametri	19
2.2.4	Primjeri komercijalizacije.....	21
3	EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1	Eksperimentalni reakcijski sustav	24
3.2	Modelno onečišćivalo- Setoksidim P55.....	27
3.3	Analitičke tehnike	29
3.3.1	Prijenosni uređaj za ispitivanje kvalitete zraka.....	29
3.3.2	Prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova- GA5000	30
3.3.3	Mjerenje TOC u uzorcima vode iz ispiralice.....	31
3.4	Provedba eksperimenta	31
4	REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1	Preliminarni rezultati.....	35
4.2	Uklanjanje pesticida pri optimalnim uvjetima	39
5	ZAKLJUČAK	43
6	LITERATURA	44

1 UVOD

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač koji obavija Zemlju. Uobičajeno se naziva zrakom te ima specifični kemijski sastav koji se mijenja s visinom. Ljudi borave u najnižem sloju atmosfere, troposferi te ga svakodnevno udišu i stoga je kakvoća prizemnog zraka važna jer ima direktni utjecaj na ljudsko zdravlje i kvalitetu okoliša u kojem ljudi borave [1].

Onečišćenje zraka je globalni problem čije se negativne posljedice odražavaju na ljudskom zdravlju, ali i ekosustavima. Neki od gorućih okolišnih problema su acidifikacija, eutrofikacija, smanjeni prinos usjeva dok se utjecaj na zdravlje očituje u raznim bolestima; od blažih alergija do ozbiljnih bolesti poput karcinoma [2]. U skupinu glavnih onečišćivala zraka ubrajaju se i hlapivi organski spojevi (VOC) koji u atmosferi egzistiraju u obliku plina. Izvori VOC-eva su različiti proizvodi kao što su na primjer: boje i lakovi, sredstva za čišćenja, pesticidi, materijali za graditeljstvo, foto-kopirni uređaji, printeri, trajni markeri, te razna ljepila [1]. Mnogi organski pesticidi su hlapive prirode te su stoga izvori onečišćenja zraka. U posljednjih 50 godina, količina i kvaliteta hrane drastično se povećala među ostalom i zbog primjene pesticida. Međutim, sve češćom upotrebom, porasle su i negativne posljedice na sav živi svijet. Pesticidi su postali uzrok trovanja riba, smanjene reproduktivnosti ptica, ljudskih bolesti i sl. [3]. Kako bi se to spriječilo, nastoji se razviti tehnologija koja bi spriječila/smanjila emisiju pesticida u okoliš odnosno zrak.

Fotokatalitička oksidacija jedna je u nizu novih tehnologija pomoću koje je moguće ukloniti VOC- eve iz zraka. U ovome radu istražiti će se učinkovitost fotokatalitičke oksidacije u uklanjanju tragova pesticida u zraku. Svrha ovog rada jest sakupljanje informacija koje bi se u budućnosti mogle iskoristiti za daljnje unaprjeđivanje pročišćavanja zraka i potaknuti primjenu ove tehnologije u praksi.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Zrak i onečišćenje

2.1.1 O atmosferi

Zemlja je jedinstvena među planetima Sunčevog sustava po svojoj atmosferi koja je kemijski aktivna i bogata kisikom. Kemijski sastav se mijenjao milijunima godina. Danas se sastoji uglavnom od reaktivnog plina kisika i ne reaktivnog, stabilnog molekularnog dušika [4].

Znanstvenici su podijelili atmosferu u 5 slojeva koji se međusobno razlikuju u varijacijama temperature i kemijskom sastavu. Troposfera je najaktivniji sloj, sadrži oko 80 % ukupne mase zraka i u njoj se zadržava gotovo sva vodena para, najtanji je sloj atmosfere (10 km) i sve „dramatične „vremenske pojave- kiša, grmljavina, uragani, odvijaju se u ovom sloju. Temperatura u troposferi opada s visinom gotovo linearno, u rasponu od 300 do 200 K. Nakon troposfere slijedi stratosfera, mezosfera, termosfera te ionosfera. Nadalje, atmosfera također apsorbira Sunčevu energiju. Prolaskom kroz atmosferu Sunčevo zračenje slabi uslijed njegove apsorpcije od strane molekula, ali i raspršivanja i refleksije. Tako se UV-C zračenje u potpunosti apsorbira u gornjoj atmosferi na molekulama kisika i ozona. Većinski dio UV-B zračenja apsorbira se u stratosferi na molekulama ozona, a samo nekoliko posto dolazi do površine Zemlje. Zbog toga je na površini Zemlje Sunčevo UV zračenje sastavljeno od velikog iznosa UV-A zračenja ($0,32 \mu\text{m} < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$;) i vrlo malog iznosa UV-B zračenja ($0,28 \mu\text{m} < \lambda < 0,32 \mu\text{m}$) [4], [5]. Ljudi i sav živi svijet borave u troposferi stoga je praćenje kemijskog sastava i pojava u ovom sloju od najveće važnosti.

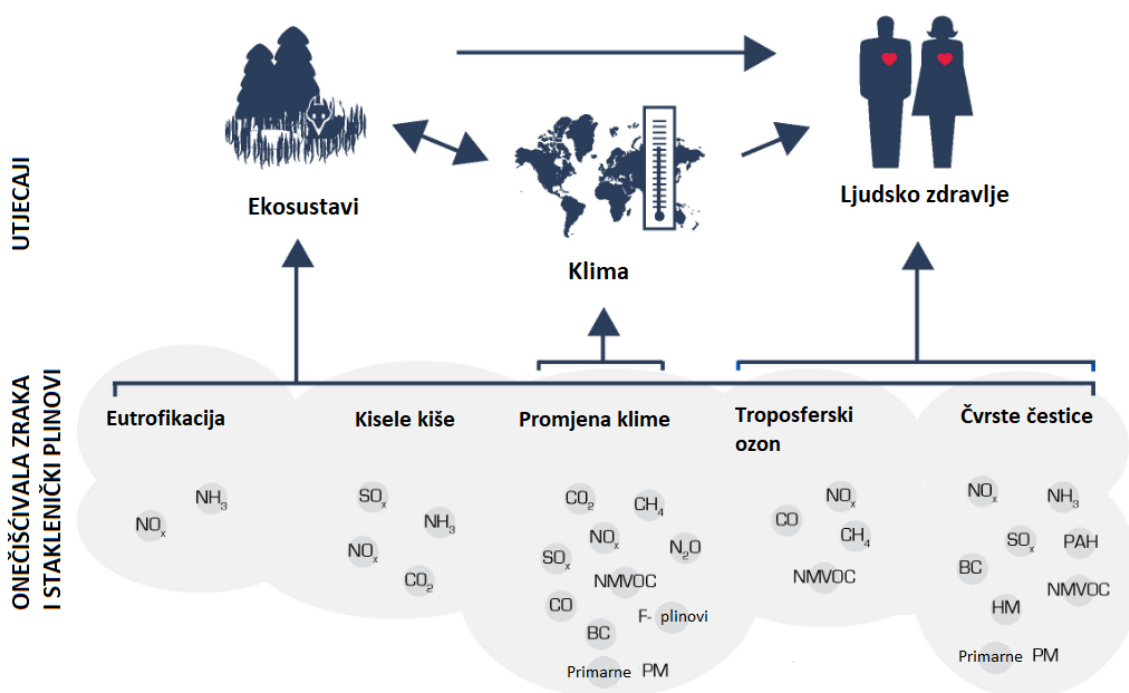
Onečišćenje zraka

Onečišćenje zraka je u suštini prisustvo kemijskih spojeva u atmosferi u dovoljno visokim koncentracijama koje predstavljaju opasnost za organizme, ekosustave ili materijale koje je stvorio čovjek ili pak uzrokuje promjenu klime [1], [6]. Tada ih nazivamo

onečišćivalima. Prema definiciji, onečišćivalo zraka je svaka tvar koja može nauditi ljudima, životinjama, vegetaciji ili materijalu [7]. Onečišćivala zraka međusobno se razlikuju po kemijskom sastavu, reakciji s okolinom, emisijama, postojanosti u okolišu, sposobnosti da se prevoze na duge ili kratke udaljenosti i njihovu eventualnom utjecaju na zdravlje ljudi i / ili životinja. Međutim, oni dijele neke sličnosti i mogu se grupirati na četiri kategorije:

1. Plinovita onečišćivala (npr. SO_2 , NO_x , CO, troposferski ozon, VOC)
2. Postojani organski spojevi (npr. dioksini)
3. Teški metali (npr. živa, olovo, kadmij)
4. Čvrste čestice [7], [8].

Iako brojne prirodne aktivnosti (vulkani, požari, itd.) mogu osloboditi različita onečišćivala u okoliš, antropogene aktivnosti glavni su uzrok onečišćenja zraka. Antropogeni izvori onečišćenja zraka sve su brojniji, a najveći su i dalje izgaranje fosilnih goriva, promet, energetska postrojenja te industrijski procesi [7], [8].



Slika 1 Onečišćivala zraka i utjecaj na okolinu [9]

Slika 1 sažeto prikazuje međuodnos onečišćivala zraka, okoliša i ljudi. Važno je uočiti kako ih onečišćeni zrak povezuje i pri tome uzrokuje zdravstvene i okolišne probleme. Onečišćenje zraka danas se smatra najvećom okolišnom prijetnjom na svjetskoj razini koja svake godine bilježi 7 milijuna smrtnih slučajeva širom svijeta [10]. Onečišćenje zraka može pridonijeti povećanju smrtnosti, uzrokovati teške bolesti ili predstavljati potencijalnu opasnost za ljudsko zdravlje. Ljudi dolaze u kontakt s različitim onečišćivalima zraka putem inhalacije i gutanja dok je kožni kontakt rjeđe prisutan. Onečišćenje zraka doprinosi, u velikoj mjeri, na onečišćenje hrane i vode, koju ljudi gutanjem unose u organizam dok se inhalacijom tj. disanjem onečišćivala upijaju u respiratorni sustav [7]. Osim zdravlja, narušava se kvaliteta okoliša. Sve su češće pojave fotokemijskog smoga, kiselih kiša, raznih aerosola, u velikim gradovima se smanjuje vidljivost uzrokovana previsokom koncentracijom čvrstih čestica. Uostalom, onečišćeni zrak također je ubrzao goruće okolišne probleme poput globalnog zatopljenja i stanjenja ozonskog sloja [11].

2.1.2 Hlapivi organski spojevi- onečišćivala zraka

Hlapivi organski spojevi (u nastavku teksta VOC- evi) su svi organski spojevi iz antropogenih i biogenih izvora, osim metana, koji na Sunčevoj svjetlosti, reakcijom s dušikovim oksidima, mogu stvarati fotokemijske oksidante [6] i čije se vrelište kreće u rasponu od 50 do 260 °C (Tablica 1) [12]. Zbog izraženog svojstva hlapivosti postali su jedan od glavnih onečišćivala zraka, u zatvorenim prostorima i atmosferi.

Tablica 1 Klasifikacija organskih onečišćivala (zatvoreni prostor) prema vrelištu [13]

OPIS	OZNAKA	VRELIŠTE (°C)
Izrazito hlapivi (plinoviti) organski spojevi	VVOC	<0 do 50-100
Hlapivi organski spojevi	VOC	50-100 do 240-260
Poluhlapivi organski spojevi	SVOC	240-260 do 380-400
Organski spojevi u obliku čvrstih čestica	POM	>380

Emisije VOC-eva u atmosferi potječu iz biogenih i antropogenih izvora, ali mogu nastati ulazeći u reakcije sa kemijskim spojevima u atmosferi pa ih nazivamo sekundarnim onečišćivalima. Biogenim izvorima smatra se vegetacija dok su antropogeni izvori odlagališta, rafinerije, petrokemijska industrija ispušni plinovi vozila i sl. Od kemijskih

skupina dominiraju alkani, alkeni, aromatski ugljikovodici i oksidirani VOC. Gledajući kvantitativno na svjetskoj razini, emisije iz biogenih izvora su do osam puta veće od emisija iz antropogenih izvora [14].

Međutim onečišćenje zraka u zatvorenim prostorima predstavlja mnogo veći problem (zatvorenim prostorima smatraju se zgrade, vlakovi, vozila, avioni i sl.). Procijenjeno je kako današnji čovjek provodi 80 % vremena u zatvorenom prostoru, dok su neke studije pokazale kako su razine VOC-eva u zatvorenim prostorima ustvari veće nego u okolišu. Izvori VOC-eva u zatvorenim prostorima su građevinski materijali, uredska oprema i potrošačka sredstva (sredstva za čišćenje, boje i lakovi, pesticidi, dezodoransi, cigarete i sl.). Među njima, pokazalo se da su građevinski materijali najznačajniji izvor onečišćenja. Od kemijskih skupina dominiraju alkoholi, aldehidi, aromatski i halogenirani ugljikovodici. Bitno je napomenuti da emisije VOC-eva u zatvorenim prostorima variraju jer ovise o više čimbenika. Neki od njih su namjena zgrade, vrsta ventilacije, doticaj sa vanjskim zrakom [12].

Mnogi VOC- evi poznati su po toksičnosti, karcinogenosti, mutagenosti i teratogenosti [12] i posljedice po zdravlje mogu biti ozbiljne ako je čovjek izložen visokim koncentracijama. Međutim nisu svi jednako opasni, njihova toksičnost ovisi o vrsti VOC-eva, vremenu izloženosti i koncentraciji. Iako su u zatvorenim prostorima njihove koncentracije prilično niske (5 do 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dugoročno izlaganje može negativno utjecati na zdravlje uzrokujući zdravstvene probleme koji se uspoređuju sa sindromom bolesne zgrade (SBS). SBS je termin kojim se opisuje stanje smanjene ugodnosti i pojave niza kroničnih zdravstvenih problema kojima je uzrok „bolesna zgrada“ odnosno ona koja nije građena i održavana na odgovarajući način. Najčešći simptomi koji se navode su iritacije sluznica i kože te glavobolja, dok su smetnje funkcija osjetila i sustava za kretanje rjeđe. Prije svega se navode kronični konjunktivitis, začepljenost nosa, kihanje, šmrcanje, kašalj, suhoća grla te upala sinusa, kontaktni i ne kontaktni dermatitis. Najosjetljivije su oči, nos, koža na licu, vrat, ruke, no posljedice nisu trajne i povlače se ubrzo nakon uklanjanja izvora [13], [15]. Osim zdravstvenih problema u zatvorenim prostorima, prisustvo VOC-eva u atmosferi podupire i razvoj okolišnih problema jer brojni VOC-evi sudjeluju u formaciji troposferskog ozona i kiselih kiša [16].

VOC- evi su reaktivni spojevi koji ulaze u reakcije s atmosferskim plinovima. te se pod utjecajem kemijskih i fizikalnih procesa transformiraju u različite spojeve što u konačnici dovodi do njihove potpune degradacije odnosno uklanjanja iz zraka (Tablica 2). Degradacija se odvija u troposferi procesima fotolize (valna duljina > 290 nm) u reakcijama s OH radikalima, nitratima (NO_3^-), ozonom i, u priobalnim područjima, klorom. Brzina degradacije ovisi o njihovim koncentracijama i temperaturi zraka te kemijskoj strukturi VOC- eva [14].

Tablica 2 Životni vijek odabranih VOC-eva u nižem sloju troposfere (pri 298 K) [14]

VOC	OH	NO_3^-	O_3
propan	11 d	>1.8 god	>4500 god
2,2,4,-trimetilpentan	3.5 d	1.4 god	>4500 god
<i>n</i> -oktan	1.4 d	240 d	>4500 god
eten	1.4 d	225 d	10 d
propen	5.3 h	4.9 d	1.6 d
isopren	1.4 h	48 min	1.3 d
α -pinen	2.7 h	5.4 min	4.7 h
benzen	9.5 d	>4 god	>4.5 god
toluen	2.1 d	1.8 god	>4.5 god
1,2,4-trimetilbenzen	4.3 h	26 d	>4.5 god
<i>o</i> - krezol	3.4 h	2.4 min	55 d
formaldehid	1.2 d	83 d	>4.5 god
aceton	68 d	>4 god	-
etanol	3.6 d	>23 d	-
metil tert-butil eter	3.9 d	64 d	-

Iako su danas razvijeni modeli pomoću kojih se prati sudbina VOC-eva u atmosferi, postoje problemi s kojima se treba suočiti. Jedan od najvećih je velika raznolikost VOC-eva čije su kemijske reakcije s atmosferom i dalje nepoznanica, nadalje modeli zahtijevaju ulazne informacije, baze podataka o izvorima i emisijama VOC-eva, koje su nepotpune ili nedostupne. Za većinu VOC- eva nisu utvrđene granične vrijednosti emisija (MDK) jer sigurnosna granica nije poznata [16].

2.1.3 Pesticidi kao onečišćivala u zraku

Pesticidi su kemijske tvari čija je svrha smanjivanje, uništavanje, privlačenje, odbijanje ili suzbijanje nepoželjnih biljnih i životinjskih vrsta [3], [17]. Jedni su od rijetkih toksičnih tvari koje se namjerno ispuštaju u okoliš kako bi se uništili živi organizmi [18].

Često se može naići i na izraz „ostatak pesticida“. Pojam označava derivate, produkte razgradnje, metabolite i nečistoće koji su bili u prvotnom sastavu pesticida, a sada se nalaze u hrani ili okolišu [17].

Glavni razlog upotrebe pesticida je ekonomske prirode. Naime, upotrebom pesticida štede se novčana sredstva, uništavaju bolesti, povećavaju prinosi, no u konačnici postavlja se pitanje njihove isplativosti u bližoj budućnosti jer njihova upotreba ugrožava ljudima najvažnije, zdravlje [3].

2.1.3.1 Primjena

Pesticidi su svoju primjenu našli u sljedećim ljudskim aktivnostima: poljoprivredi, javnom zdravstvu, botanici, vrtlarstvu. Poljoprivreda je najveći potrošač (oko 85 % svjetske proizvodnje) pesticida. Koristi pesticide za reguliranje rasta biljaka, kao sredstvo za sušenje i konzervaciju žitarica i sl. U javnom zdravstvu pesticidi se koriste kako bi spriječili širenje prijenosnika bolesti, u botanici i vrtlarenju radi uništavanja korova. Pesticidi su također korisni u suzbijanju insekata, bakterija, gljiva, algi u različitoj elektroničkoj opremi, hladnjacima, tepisima, prehrambenoj ambalaži itd. [17], [18].

2.1.3.2 Klasifikacija pesticida

Pesticidi se mogu klasificirati prema različitim kriterijima poput toksičnosti (Tablica 3), s obzirom na vrstu štetnika na kojeg djeluju (Tablica 4), prema načinu formulacije (Tablica 5), kemijskoj strukturi i mehanizmu djelovanja (Tablica 6).

Tablica 3 Klasifikacija pesticida prema toksičnosti [18]

RAZINA TOKSIČNOSTI	LD ₅₀ (mg/kg tjelesne mase)	
	gutanjem	putem kože
izuzetno opasni	< 5	< 50
vrlo opasni	5-50	50-200
umjereno opasni	50-2000	200-2000
niska vjerojatnost za akutne posljedice	≥ 5000	-

Tablica 4 Klasifikacija pesticida prema ciljanom štetniku [18]

VRSTA PESTICIDA	ŠTETNIK
Algicid	Alge
Avicid	Ptice
Baktericid	Bakterije
Fungicid	Gljive
Herbicid	Korovi
Insekticid	Insekti
Akaricid	Grinje
Moluskicid	Puževi
Nematocid	Nematode
Rodentocid	Glodavci

Tablica 5 Klasifikacija pesticida prema načinu formulacije [18]

FIZIKALNO STANJE	KARAKTERISTIKE
Emulzirajući koncentrat	Ne zahtijeva konstantno miješanje pri svakoj uporabi
Prašak (močljivi)	Zahtijeva konstantno miješanje pri svakoj uporabi
Granule	Dobiveni miješanjem aktivnog sastojka s glinom
Mamci	Dobiveni miješanjem aktivnog sastojka s hranom
Prah (nemočljivi)	Mora se primjenjivati u suhom stanju

Tablica 6 Klasifikacija pesticida prema kemijskom sastavu [18]

VRSTA PESTICIDA		UTJECAJ NA ŠTETNIKA
ORGANSKI	Organoklorirani (pet ili više atoma klora)	Disruptori živčanog sustava, uzrokuju grčeve i paralizu
	Organofosforni	Onemogućuju prijenos živčanih impulsa što dovodi do naglih trzaja, zatim paralize
ANORGANSKI		Pretežno uzrokuju trovanje želuca

2.1.3.3 Utjecaj na ljudsko zdravlje

Iz razloga što pesticidi svojim djelovanjem uništavaju mnogo različitih vrsta, a ne samo ciljane, pojavila se opravdana zabrinutost o njihovim štetnim učincima na okoliš i ljudsko zdravlje. Nadalje, pesticidi su proizvedeni s namjerom da budu otrovni stoga slučajna izloženost pesticidima može biti izrazito opasna [18]. Počela su se provoditi istraživanja koja su povezala izloženost pesticidima i bolesti koje uzrokuju. Ljudi su izloženi štetnom djelovanju pesticida jednako kao i ostali živi organizmi. Oni njima rukuju, ali dolaze u kontakt s njima boraveći u okolišu onečišćenom pesticidima. Uočila se potreba za proučavanjem načina na koji pesticidi dopijevaju u ljudski organizam. Zaključeno je da su najčešći načini ulaska pesticida u ljudski organizam preko kože (transdermalno), udisanjem, gutanjem te putem sluznice oka (Tablica 7) [18].

Tablica 7 Najčešći načini ulaska pesticida u ljudski organizam [18]

Apsorpcija putem kože	Najčešći način; izloženost prilikom proljevanja, raspršivanja, miješanja, skladištenja, odlaganja pesticida; najopasnije koncentrirane otopine pesticida
Gutanje	Najopasniji način; lošom higijenom prilikom rukovanja, zabunom ako je ambalaža neoznačena
Sluznica oka	Izloženost prilikom razbacivanja jer postoji mogućnost odskakivanja granula pesticida
Udisanje	Hlapivi pesticidi; izloženost povećana u zatvorenim prostorima poput staklenika, raspršivanju pri temperaturama većim od 30 °C, presitne kapljice

Kada dopiju u organizam, pesticidi se distribuiraju do svih organa putem krvi, a izlučuju urinom, izdisanjem te putem kože. Tijekom svog zadržavanja u ljudskom tijelu uzrokuju niz bolesti i poremećaja čija ozbiljnost ovisi o toksičnosti unesenog pesticida i razini izloženosti. Nadalje, trudnice, djeca i ljudi starije životne dobi su najosjetljiviji na štetni utjecaj pesticida. Istraživanja su pokazala da izloženost pesticidima može uzrokovati sljedeće bolesti: karcinom, leukemiju, astmu, dijabetes, smanjenje reproduktivnosti muškaraca [18].

2.1.3.4 Utjecaj na okoliš

Biosfera, voda, tlo i zrak sastavnice su okoliša koje su najizloženije negativnom utjecaju pesticida. Procijenjeno je da više od 95 % primijenjenih pesticida ima utjecaj na neciljane skupine organizama. Opetovano korištenje pesticida stoga dovodi do gubitka bioraznolikosti i povećanja rezistencije štetnika [18]. Jedan od problema je što mnogi pesticidi također pripadaju skupini postojanih organskih spojeva (POP) poznatih po dugom periodu zadržavanja u okolišu. Zbog svoje postojanosti takvi pesticidi egzistiraju godinama u okolišu, postaju dio hranidbenog lanca i bioakumuliraju se [7]. Onečišćenje zraka pesticidima događa se prilikom njihova raspršivanja te naknadnim isparavanjem. U zatvorenim prostorima ventilacijski sustavi, sustavi grijanja i hlađenja također doprinose raspršivanju pesticida u zrak. Tragovi pesticida također se mogu naći u kiši i podzemnim vodama. Međutim, tlo je najugroženija sastavnica. Koliko dugo će se pesticid zadržati u tlu ovisi o više čimbenika; prirodi samog pesticida, svojstvima tla i vremenskim prilikama (Tablica 8). Međutim najvažniji mehanizam koji utječe na zadržavanje pesticida u tlu je sposobnost sorpcije [3], [18].

Tablica 8 Čimbenici koji utječu na postojanost pesticida u tlu [3]

PESTICID	TLO	KLIMA
kemijski sastav	tip tla	kretanje vjetra
hlapivost	biljni pokrov	temperatura
topljivost	nagib	Sunčevo zračenje
nastanak	geografska lokacija	oborine
koncentracija	mikrobiološki sastav	vlaga
primjena (metoda/vremensko doba/učestalost/količina)	kemijski sastav	

2.2 Fotokatalitički procesi u zaštiti zraka

Fotokatalitička oksidacija, također zvana fotokataliza, je tehnologija koja koristi sinergijsku interakciju svjetlosnog zračenja, katalizatora- poluvodiča i oksidacijskih spojeva kako bi razgradila onečišćiva u fluidu (zrak ili voda) [19].

U posljednjih 10 godina veoma se razvila. Osnovna prednost ove metode su potrebni uvjeti koje je lako zadovoljiti, a to su prisutnost UV ili Vis elektromagnetskog zračenja, atmosferski kisik i voda. Svi ti uvjeti već postoje u okolišu, potrebno je samo osigurati fotokatalitički aktivni materijal i fotokatalitička oksidacija može započeti [20]. Ostale prednosti uporabe ove tehnologije su:

- mineralizacija onečišćivala umjesto prijenosa u drugi medij,
- ne zahtijeva uporabu opasnih tvari poput hipoklorita, peroksida ili ozona,
- odsutnost buke,
- niska potrošnja energije,
- rad pri niskim temperaturama i koncentracijama onečišćivala,
- vremenski neograničena [19], [21].

Ovom vrstom tehnologije moguće je ukloniti sljedeća onečišćivala: VOC, neugodne mirise, H_2S , NH_3 , amine i merkaptane, NO_x , SO_x , CO i O_3 [12], [19]. Primjenjuje se za pročišćavanje vode i zraka u sektoru industrije odnosno u postrojenjima za obradu otpada, fermentacijskim procesima, prilikom nanošenja premaza te prehrambenoj industriji [19]. Za razliku od industrijskih procesa, primjena ove tehnologije za pročišćavanje zraka u zatvorenim prostorima ima puno veći potencijal za komercijalizaciju, osobito za uklanjanje VOC-eva [22].

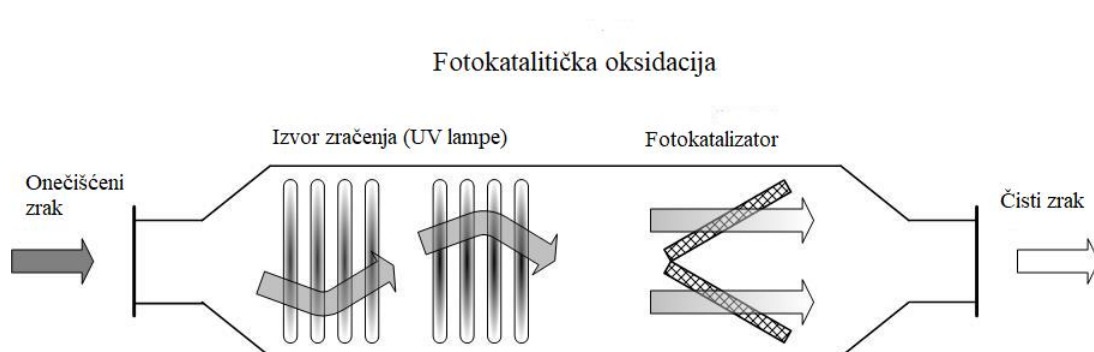
U nastavku rada pažnja je usmjerena na opisivanje heterogene fotokatalitičke oksidacije koja se primjenjuje za uklanjanje VOC-eva iz zraka.

2.2.1 Heterogena fotokataliza

Kataliza se općenito dijeli na homogenu i heterogenu. U homogenoj katalizi najčešće se primjenjuju topljivi katalizatori, dok je u heterogenoj katalizi katalizator uglavnom krutina, a reaktanti su plinoviti i/ili kapljevit [23]. Heterogena fotokataliza, napredna je oksidacijska tehnologija koja uključuje dvije ili više faze koje se koriste u fotokatalitičkim reakcijama. Metoda se zasniva na upotrebi poluvodičkog materijala kao katalizatora koji se aktivira pod utjecajem energije zračenja ($h\nu$) [5]. Primjenjuje se za pročišćavanje zraka.

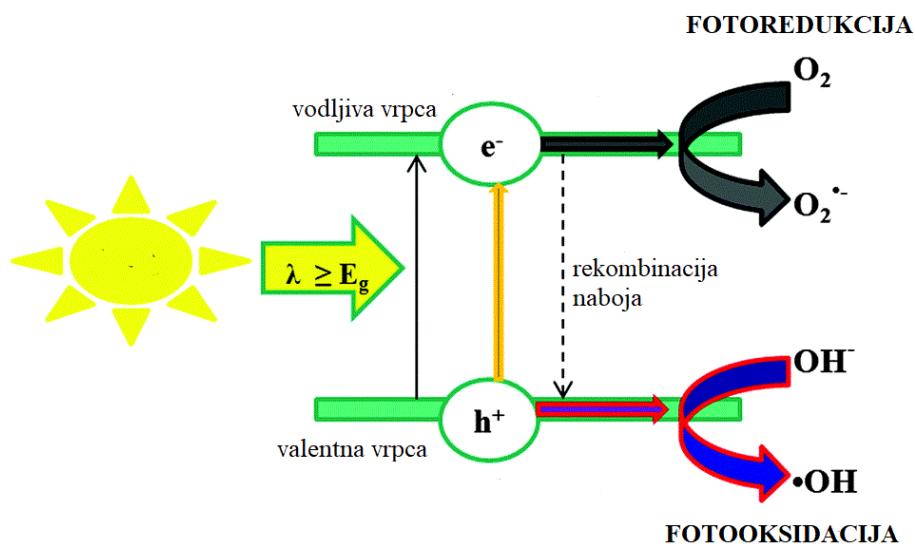
Iako mehanizam heterogene fotokatalize predstavlja kompleksan slijed reakcija, proces može se podijeliti u pet neovisnih koraka [5]:

1. Prijelaz reaktanata (onečišćivala) iz mase fluida kroz granični sloj na površinu katalizatora
2. Adsorpcija reaktanata (onečišćivala) na površinu katalizatora
3. Reakcije u adsorbiranoj fazi (redoks reakcije)
4. Desorpcija nastalog produkta sa površine fotokatalizatora
5. Otpuštanje nastalog produkta u fluid



Slika 2 Shematski prikaz fotokatalitičkog reaktora [19]

Onečišćena struja zraka ulazi u fotoreaktor (Slika 2) gdje se pod UV zračenjem odvija adsorpcija onečišćivala na fotokatalizator. Na njegovoj površini odvijaju se redoks reakcije u kojima sudjeluju jaki oksidansi- nastali reaktivni hidroksilni radikali ($\bullet\text{OH}$) i superoksidni ioni ($\text{O}_2\bullet^-$) (imaju dvostruko veću oksidacijsku snagu od klora) te molekule onečišćivala. Onečišćivalo se postupno razgrađuje, nastali produkti (H_2O , CO_2 , međuprodukti) se desorbiraju i otpuštaju u zrak koji izlazi iz fotoreaktora [5], [19].



Slika 3 Osnovni procesi fotokatalize [5]

Prema *Teoriji vrpce* (engl. *The band theory*), kada se površina poluvodičkog katalizatora (Slika 3) osvjetli fotonima ($h\nu$) koji imaju energiju jednaku ili veću od energije njihove zabranjene zone E_g ($h\nu \geq E_g$) dolazi do pobuđivanja elektrona (e^-) iz valentne u vodljivu vrpca, uslijed čega u valentnoj vrpce zaostaje prazno mjesto tzv. šupljina, koja prividno ima pozitivan naboj (h^+). Upravo to razdvajanje električnog naboja, nastanak e^-/h^+ parova u poluvodičkom materijalu-fotokatalizatoru osnovni su preduvjet heterogenih fotokatalitičkih reakcija. Nadalje, unutar nekoliko nanosekundi, nastali se parovi (e^-/h^+) rekombiniraju unutar katalizatora pri čemu se oslobađa energija u obliku topline bez ikakvog kemijskog efekta. Nastali parovi (e^-/h^+) zbog svojeg naboja pokreću redoks reakcije na površini katalizatora. Iako u redoks reakcijama mogu sudjelovati sa svim molekulama adsorbiranim na površinu katalizatora (voda, hidroksilni ioni, otopljeni kisik, organski spojevi), stvoreni parovi e^-/h^+ uglavnom reagiraju s molekulama vode. Rezultat navedenih reakcija je nastajanje visoko reaktivnih radikala ($\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$) koji brzo neselektivno reagiraju s većinom organskih spojeva- onečišćivala razgrađujući ih do konačnih produkata H_2O i CO_2 [5], [21]. Jednadžbe (1-7) sažeto prikazuju reakcije koje se odvijaju u fotokatalizatoru.





2.2.2 Trenutno stanje tehnike

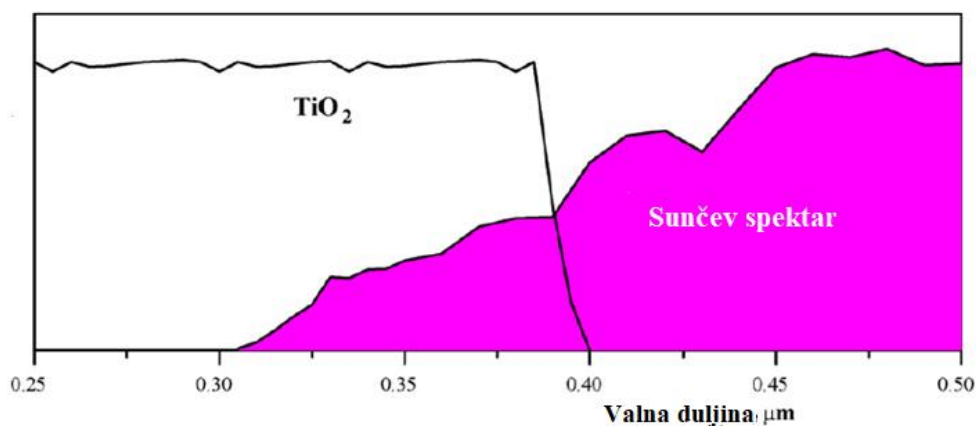
2.2.2.1 Fotokatalizatori

Primjena učinkovitog fotokatalizatora važan je korak ka povećanju učinkovitosti fotokatalize. Osobina dobrog fotokatalizatora je njegova sposobnost da simultano adsorbira dva reaktanta, koja se mogu reducirati i oksidirati. Apsorpcija fotona, proizvodnja nabijenih čestica i rekombinacija ovise o prirodi samog fotokatalizatora [12].

Od početka fotokatalize do sada, razvio se veliki broj različitih fotokatalizatora. To su različiti kemijski spojevi. Metalni oksidi II. skupine (TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 itd.), III. skupine i ostali složeni oksihalidi, zatim metalni sulfidi, nitridi, oksinitridi. Razvijene su i modifikacijske tehnike kojima se katalizatorima poboljšavaju postojeća svojstva. Titan dioksid (TiO_2) je jedan od katalizatora koji je doživio brojne modifikacije s vremenom (eng. *doped*, *dye-sensitized*, *surface-modified*, *mesoporous*, *semiconductor-coupled*, *shape-controlled*, *supported TiO₂*) [22].

Trenutno, za fotokatalitičku oksidaciju VOC-eva, TiO_2 je najvažniji i najčešće korišten katalizator jer se pokazao učinkovitim za uklanjanje širokog spektra organskih spojeva. Posjeduje visoku fotoaktivnost i kemijsku stabilnost, nije toksičan, jeftin je te kao poluvodič posjeduje usku zabranjenu zonu što mu omogućuje efikasnije iskorištavanje Sunčevog zračenja. Njegova učinkovitost ovisi o nekoliko faktora, a to su kristaličnost, kristalna faza i veličina kristala, dostupna aktivna površina, veličina pora i kapacitet adsorpcije [5], [12], [21]. Visoka kristaličnost, mala veličina kristala, velika aktivna površina, porozna struktura i velika gustoća površine TiO_2 povećavaju aktivnost fotokatalize [12]. Međutim, na njegovu učinkovitost odnosno aktivaciju utječe i

mogućnost apsorpcije elektromagnetskog zračenja. TiO_2 apsorbira samo bliski UV dio elektromagnetskog spektra (od 300 do 390 nm) (Slika 4) [5].



Slika 4 TiO_2 apsorpcijski spektar u usporedbi sa solarnim spektrom [5]

Njegova nemogućnost apsorpiranja vidljivog Sunčevog zračenja/ svjetla (od 380 do 760 nm) ograničava upotrebu u zatvorenim prostorima. Rješenje za taj problem je modificiranje [12]. Drugi poluvodiči kao što su ZnO, ZnS, CdS, Fe_2O_3 , SnO_2 također su često korišteni katalizatori [12]. ZnO je drugi najčešće korišteni poluvodič-fotokatalizator. Kada se nalazi u vodenoj fazi, pokazuje veću aktivnost od TiO_2 , ali i manju stabilnost. Nedavno istraživanje utvrdilo je kako i dalje postoji veliki potencijal za pronalazak novih fotokatalizatora koji mogu unaprijediti fotokatalitičku oksidaciju onečišćivala u zraku [22] stoga je pronalazak novih fotokatalizatora učinkovitih na dnevnom svjetlu izazov za buduće generacije koji je moguće riješiti.

Za razvoj optimalnog fotokatalizatora važno je uzeti u obzir sljedeće parametre:

1. Odgovarajuća struktura vrpce za stvaranje reaktivnih vrsta
2. Selektivnost
3. Stabilnost
4. Reakcija na vidljivo Sunčevo zračenje- svjetlo
5. Nepokretljivost (imobilizacija)

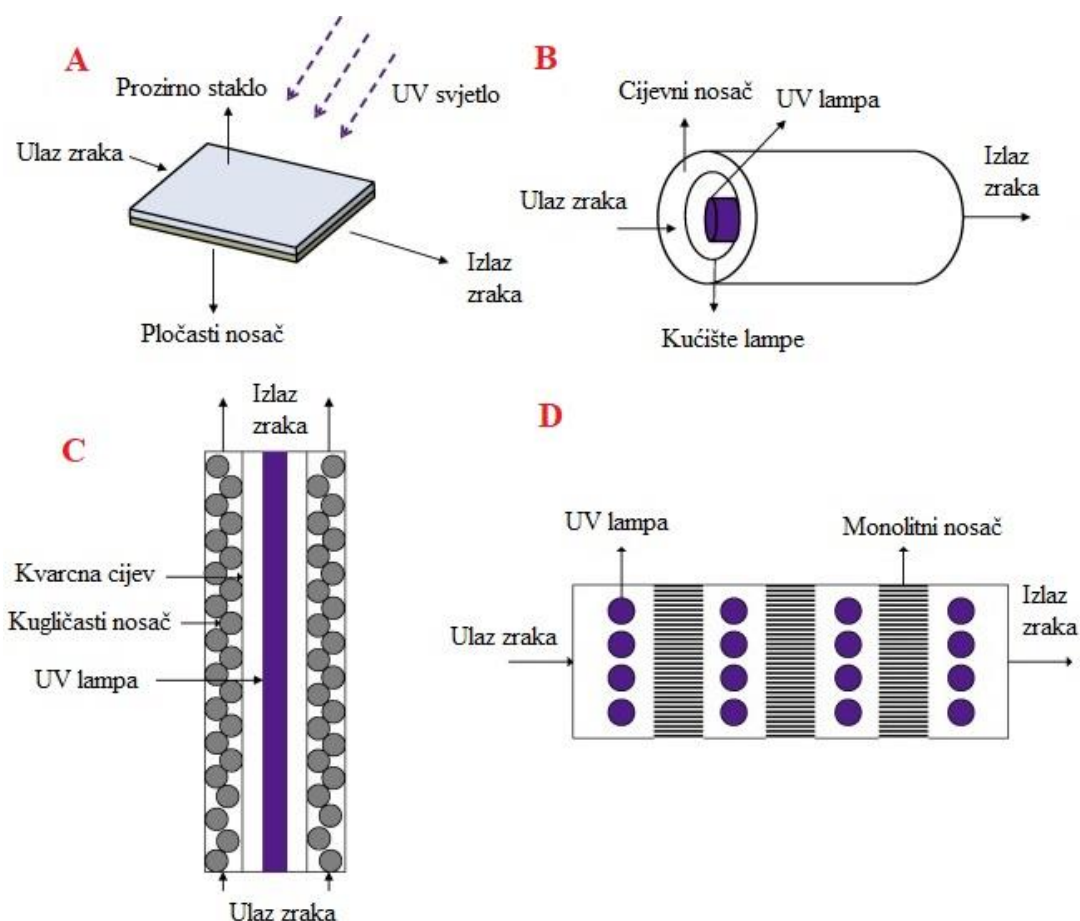
Struktura vrpce fotokatalizatora mora pogodovati formaciji oksidacijskih radikala, fotokatalizator mora biti selektivan što znači da mora pogodovati degradaciji ciljanog onečišćivala, u suprotnom može doći do onečišćenja samog katalizatora. Nadalje, pod stabilnošću se misli na dugi vijek trajanja fotokatalizatora koji sprječava troškove zamjene. Reakcija na vidljivo Sunčevo zračenje omogućava upotrebu obnovljivog izvora energije odnosno uštedu energije i šire područje primjene (priroda, zatvoreni prostori). Nepokretljivost fotokatalizatora je poželjna kada se provodi pročišćavanje zraka jer je to kontinuirani proces koji se opetovano provodi. Dvije osnovne tehnike imobilizacije su premazivanje nosača (površina) fotokatalizatorom i stvaranje sloja katalizatora željene debljine. Nosači su najčešće porozne PVC mreže, monolitni listovi, optička vlakna i sl. Uklanjanje VOC-eva pokazalo se izrazito uspješnim kada je fotokatalizator imobiliziran u obliku sloja određene debljine [22].

Deaktivaciju fotokatalizatora (gubitak aktivnih mjesta) uzrokuje sljedeće: adsorpcija međuprodukata na površinu katalizatora (blokiranje aktivnih mjesta), fotopolimerizacija spojeva na površini, obraštanje i agregacija nanočestica TiO_2 , taloženje SiO_2 na površinu (ako silikatni spojevi prisutni u okolišu). Deaktivacija fotokatalizatora dovodi do pada učinkovitosti fotokatalize što znači manji stupanj razgradnje onečišćivala i nastanak velikog broja međuprodukata zbog parcijalne oksidacije VOC-eva. Gledano iz ekonomske perspektive, kraći životni vijek katalizatora zahtijeva češće zamjene koje predstavljaju veliki ekonomski trošak. Kako bi se produljio životni vijek fotokatalizatora razvijene su rekuperacijske tehnike kojima se fotokatalizator nastoji reaktivirati. Najčešće rekuperacijske tehnike su izlaganje fotokatalizatora suhom ili vlažnom zraku pod UV zračenjem na duži vremenski period, tretiranje fotokatalizatora parama otopine H_2O_2 uz grijanje površine fotokatalizatora i pročišćavanje ozonom u vlažnim uvjetima [12].

2.2.2.2 Fotokatalitički reaktori (fotoreaktori)

Pri dizajniranju fotokatalitičkih reaktora glavni problemi, a ujedno i ciljevi, su ostvariti učinkoviti prijenos onečišćivala iz fluida na površinu fotokatalizatora i ostvariti jednaku raspodjelu osvjetljenja po cijeloj površini fotokatalizatora [21]. Kako bi se fotokataliza provela što učinkovitije pri dizajniranju fotoreaktora nastoji se postići sljedeće:

kompaktna veličina, velika propusnost, niski pad tlaka, optimalna iskoristivost prisutnog Sunčevog zračenja, jednostavno održavanje i očuvanje fotokatalizatora [22].



Slika 5 Shematski prikaz fotokatalitičkih reaktora: A) ravni, B) anularni, C) s pakiranim slojem, D) monolitni [21]

Slika 5 prikazuje primjere nekih od fotoreaktora za pročišćavanje zraka. Općenito gledajući, izvedbe fotoreaktora razlikuju se s obzirom na pokretnost fotokatalizatora [21]. Za uklanjanje VOC-eva najčešće se koriste fotokatalitički reaktori gdje je fotokatalizator nepokretan, odnosno nanesen na nosač (površinu). Prednosti reaktora s nepokretnim slojem katalizatora su jednostavnost izvedbe, mali zahtjevi za dodatnom opremom, niska cijena, kontinuiran rad, velika fleksibilnost, rad pri različitim protocima, temperaturama i tlakova [21], [23]. Najčešće korišteni navedeni su u tablici 9.

Tablica 9 Najčešći fotokatalitički reaktori za zrak [22]

IZVEDBA FOTOREAKTORA	KARAKTERISTIKE
Ravni <i>eng. Flat plate</i>	Koriste se za određivanje kinetičkih modela u laboratoriju, nemaju komercijalnu svrhu jer nisu dizajnirani za velike protoke zraka
Anularni <i>eng. Annular</i>	
Monolitni <i>eng. Monolith</i>	Kompaktni, za velike protoke zraka i niski pad tlaka, međutim intenzitet svjetla kroz monolitni nosač brzo opada
S pakiranim slojem <i>eng. Packed bed</i>	Jednostavne geometrije što im omogućava visok stupanj pretvorbe po jedinici mase katalizatora, zahtjevnije održavanje, radijalno rasipanje zračenja
S fluidiziranim slojem <i>eng. Fluidized bed</i>	Omogućuju velike protoke zraka i niski pad tlaka, veliku kontaktnu površinu, no mogući su česti gubici katalizatora u okolni zrak

Postoji mnoštvo različitih izvedbi fotoreaktora. Primjerice fotoreaktori s valovitom pločom, s više ravnih ploča, sa više međusobno povezanih anularnih reaktora, oni gdje je fotokatalizator nanesen u obliku pjene itd [22]. Sve se češće primjenjuju fotokatalizatori kojemu optička vlakna služe za jednoliki prijenos svjetlosti ili imaju ulogu nosača fotokatalizatora (skraćeno OFR reaktori). Prema dosadašnjim studijama, pokazalo se kako je korištenje optičkih vlakana za jednoliki prijenos svjetlosti razumnija opcija [21], [24].

Bitno je zaključiti kako su dizajn i geometrija svakog pojedinog fotoreaktora pomno osmišljeni i svakomu osiguravaju specifične karakteristike i određeno područje primjene [22]. Međutim, modeliranje fotoreaktora težak je zadatak zbog utjecaja svjetlosnog zračenja i velikog broja kemijskih reakcija koje se potom odvijaju stoga se ono provodi u koracima i zahtjeva poznavanje hidrodinamike (brzina, vrijeme zadržavanja, smjer fluida) i tehničkih značajki izvora zračenja (intenzitet i apsorpcija lampi). Ako se posjeduje traženo znanje, kinetičko modeliranje tj. završni korak može započeti [22].

2.2.2.3 Izvori zračenja

Dobro osvijetljenje važan je parametar koji značajno utječe na fotokatalizu. Kako bi se ono poboljšalo, umjesto konvencionalnih cijevnih lampi, mogu se koristiti optička vlakana i LED svjetla. Oni omogućuju bolju osvijetljenost u zatvorenim prostorima. Tako se primjerice optička vlakna mogu umetnuti u kompaktne monolitne nosače i time povećati osvijetljenost katalizatora. Općenito, visoka učinkovitost, snižavanje operativnih troškova, male dimenzije, čvrstoća i dugi životni vijek daju optičkim vlaknima i LED rasvjeti veliki potencijal za primjenu u fotokatalitičkim reakcijama [22], [24].

2.2.3 Utjecajni parametri

2.2.3.1 Protok zraka/ vrijeme zadržavanja

Transfer mase onečišćivala iz plinovite faze na površinu katalizatora prolazi kroz nekoliko procesa i funkcija su brzine protoka zraka, vrste onečišćivala i karakteristika fotokatalizatora. Ako se brzina protoka zraka poveća, vrijeme zadržavanja molekula VOC -eva unutar fotoreaktora je kraće što dovodi do smanjene adsorpcije onečišćivala na površinu katalizatora i time manju razgradnju. Veći protoci zraka međutim povećavaju transfer mase i brzinu fotokatalitičkih reakcija. Za uklanjanje VOC -eva u zatvorenom prostoru preporučuje se smanjenje brzine protoka zraka kako bi se ostvario bolji kontakt onečišćivala i reaktivnih radikala u fotoreaktoru [12].

2.2.3.2 Koncentracija i vrsta onečišćivala

Pri visokim koncentracijama VOC- eva očekuje se poboljšana reakcijska kinetika, smanjenje učinkovitosti i slabija mineralizacija. Povećanje koncentracije znači povećanje broja molekula VOC- eva koje mogu biti adsorbirane i oksidirane, istovremeno opada broj slobodnih adsorpcijskih mjesta na katalitičkoj površini te količina dostupnih reaktivnih radikala što znači da se mnoge molekule VOC- eva ne stignu razgraditi. Pri velikim koncentracijama nastaje i velika količina međuprodukata koja usporava

mineralizaciju time što okupira aktivna mjesta. Pri niskim koncentracijama, broj molekula VOC -eva manji je od aktivnih mjesta. Brzina reakcije raste s povećanjem koncentracije dok ne postigne maksimum. Većina istraživača vjeruje da, jednom kada je ta granica dostignuta, svaka daljnja promjena u koncentraciji neće utjecati na učinkovitost fotokatalizatora. Nadalje, dokazano je da prisutnost različitih plinovitih onečišćivala u onečišćenom zraku utječe na razgradnju VOC -eva. Recimo, prisutnost SO₂ inhibira razgradnju BTEX (uslijed kompeticije za adsorpcijska mjesta) dok ju NO pospješuje [12].

2.2.3.3 Relativna vlaga

Općenito, vodena para u fotokatalizi može imati dvije konfliktne funkcije. Prva je pospješivanje fotokatalize. Molekule vode adsorbiraju se na površinu katalizatora i oksidiraju u hidroksilne radikale. Hidroksilne skupine zatim ometaju rekombinaciju e^-h^+ parova. Druga je inhibiranje fotokatalize. Molekule vode adsorbiraju se na površinu katalizatora preko hidroksilnih skupina tvoreći pri tome višestruki sloj vode koji sprječava kontakt onečišćivala i katalizatora. Nadalje, stvara se kompeticija između molekula vode i VOC-eva za adsorpcijska mjesta. I na poslijeku, ako je visoka, relativna vlaga može smanjiti intenzitet svjetla na fotokatalizator blokirajući UV zračenje. Iako relativna vlaga igra značajnu ulogu u mineralizaciji, vrsti i količini međuprodukata koji će nastati fotokatalizom, važno je naglasiti kako, unatoč mnogobrojnim studijama, još nije utvrđen generalni princip koji opisuje kako relativna vlaga utječe na uklanjanje VOC-eva, stupanj mineralizacije i aktivnost reakcija [12].

2.2.3.4 Intenzitet i valna duljina svjetlosti (I/λ)

Povećanje intenziteta svjetlosti znači veći broj fotona i stoga povećanje e^-h^+ parova dok kraća valna duljina znači veći prijenos energije. Teoretski, UV zračenje valne duljine manje od 380 nm može pobuditi elektrone u valentnoj vrpci. U fotokatalizi provođenoj u zatvorenim prostorima kao izvor svjetlosti najčešće se koriste fluorescentne (300- 400 nm) i UVC lampe (254 nm), a u posljednje vrijeme i UV LED rasvjeta (oko 365 nm). Razlikuju se dva slučaja. U prvom, kada je intenzitet svjetlosti nizak, a koncentracija VOC –eva visoka, kemijske reakcije odvijaju se brže nego rekombinacija e^-h^+ parova. U drugom slučaju intenzitet svjetlosti je visok, koncentracije VOC-eva niske pa

rekombinacija e^-h^+ parova premašuje aktivnost oksidacijskih reakcija. U biti, povećanje svjetlosnog intenziteta i korištenje rasvjete koja emitira zračenje kraćih valnih duljina, povećava učinkovitost i ubrzava fotokatalitičke reakcije [12].

Zaključno, duže vrijeme zadržavanja, niske koncentracije VOC -eva, veći intenzitet i kraća valna duljina svjetlosnog zračenja povećavaju učinkovitost mineralizacije, međutim utjecaj relativne vlage je dvojak. Ovisno o vrsti fotokatalizatora, vrsti VOC- a te operativnim faktorima. njeno prisustvo može ubrzati ili usporiti mineralizaciju [12].

2.2.4 Primjeri komercijalizacije

2.2.4.1 *SmartCoat Nano TiO₂*

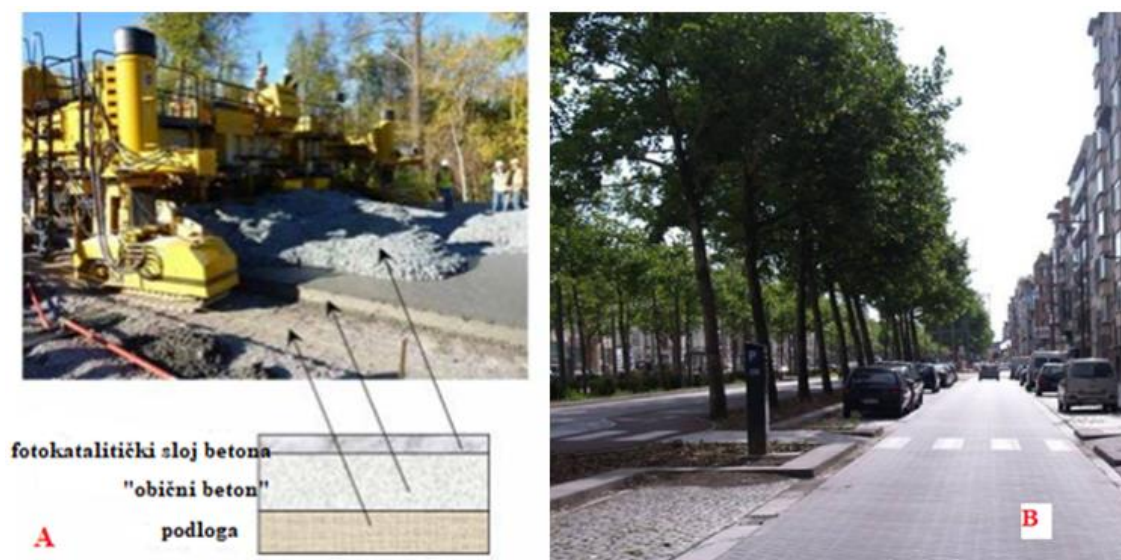


Slika 6 Sterilizacija dječjeg vrtića pomoću *SmartCoat Nano* [25]

SmartCoat je proizvod odnosno sterilizacijska prevlaka na bazi vode čiji je glavni sastojak TiO_2 . Nanosi se elektrostatskim raspršivačem po željenoj površini stvarajući sterilizirajuću prevlaku koja uništava bakterije i viruse, gljivice i plijesan (Slika 6). Osim toga razgrađuje VOC- eve iz zraka i uklanja nepoželjne mirise. Funkcionira na principu fotokatalitičke oksidacije. Naime, TiO_2 je fotokatalizator koji se prskanjem nanosi na površinu, a zatim se, uz prisustvo zračenja/ svijetla iz prostorije, na površinama pokreću redoks reakcije, nastaju radikali koji razgrađuju nepoželjne spojeve i organizme. Kako je glavna svrha ovog proizvoda sterilizacija prostora u kojem borave ljudi, najčešće se primjenjuje u javnim prostorijama kao što su bolnice, škole, restorani, uredi, teretane,

supermarketi itd. Prednosti uporabe ove tehnologije su ,mikrobiološki gledano, čišći okoliš, izbjegavanje uporabe kemikalija za sterilizaciju, smanjeni rizik od širenja bakterija i virusa zrakom, sprječavanje razvoja SBS [25].

2.2.4.2 Fotokatalitički nogostupi/ ceste



Slika 7 A) Izgradnja fotokatalitičke ceste u Louisiani (SAD); B) Fotokatalitički pločnik u Antwerpenu (Belgija) [26]

Promet je veliki izvor onečišćenja zraka, osobito NO_x spojevima. Jedna od metoda smanjenja ovih spojeva u zraku jest primjena fotokatalitičke oksidacije. Fotokatalitički aktivni materijal dodaje se u ceste i pločnike (Slika 7). Ulogu fotokatalizatora ima TiO_2 koji se ili umješava u beton ili raspršuje u slojevima na željenu površinu. Prednost umješavanja jest veća dugotrajnost, ali nedostatak su visoki inicijalni troškovi dok je raspršivanje TiO_2 po površini jeftinija opcija, no dugotrajnost je upitna zbog mogućnosti trošenja površine. Osim toga, onečišćivala se također talože na površini što dovodi do smanjenja učinkovitosti fotokatalize, koja se može i povratiti pranjem površina [27]. Općenito, učinkovitost uklanjanja NO_x je veća što je duži vremenski period kontakta (veća površina, manja brzina protoka), niža relativna vlaga i veći intenzitet svjetla. Ako je relativna vlaga veća od 10 % (tipično za okoliš), površina TiO_2 prekrije se vodom i kompeticija za katalitička mjesta između vode i onečišćivala započinje što je razlog

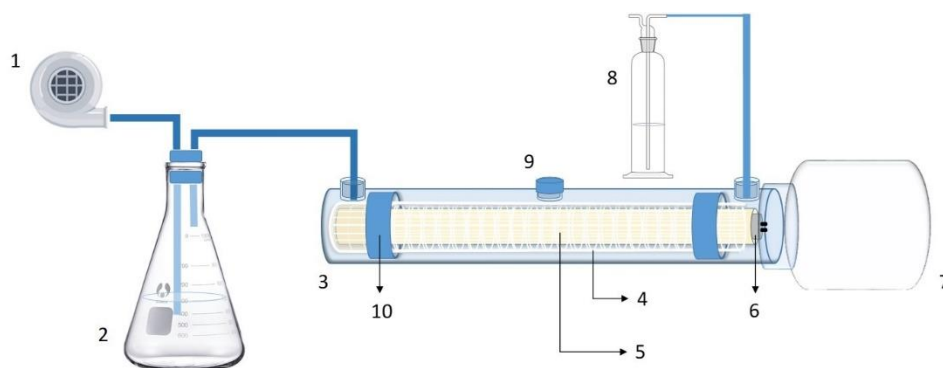
smanjenja učinkovitosti uklanjanja NO_x . U slučaju temperature, ako je viša od 18 °C, učinkovitost uklanjanja raste zbog bolje difuzije plinovitih onečišćivala prema fotokatalitičkoj površini. Može se zaključiti kako su fotokatalitičke ceste najučinkovitije u ljetnim mjesecima, bez vjetra, u popodnevnim satima. Laboratorijska ispitivanja pokazala su da učinkovitost ne opada nakon 5 godina. Belgija i Danska su primjeri država koje su već počele s izgradnjom fotokatalitičkih rubnika/cesta [20], [27].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Eksperimentalni reakcijski sustav

Za provedbu eksperimenta korišteno je sljedeće:

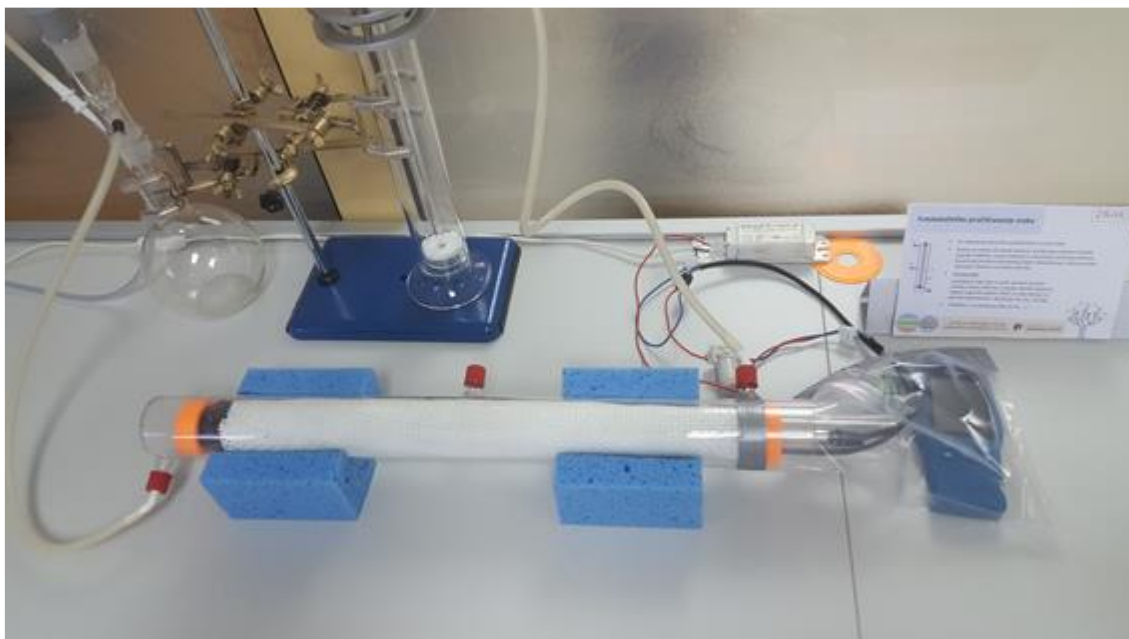
- Pribor: Erlenmayerova tikvica (2x), Rettberg ispiralica, menzura, staklena čaša, automatska pipeta
- Kemikalije: Setoksidim (pesticid), destilirana voda
- Uređaji: Pumpa za zrak, kompresor, magnetska miješalica, fluorescentna žarulja, Qooarker ispitivač kvalitete zraka, uređaj za mjerenje odlagališnih plinova GA5000 (Geotech)



TUMAČ:

- | | |
|--|---|
| 1 - pumpa za zrak | 6 - fluorescentna žarulja s punim spektrom (tip T5, 23 W) |
| 2 - komora za isparavanje | 7 - komora za mjerenje (V = 1 L pri s.u.) |
| 3 - cijevni reaktor (L = 60 cm, r = 3 cm) | 8 - Rettberg ispiralica s vodom |
| 4 - mreža od staklenih vlakana s katalizatorom | 9 - sigurnosni ventil |
| 5 - kvarcna cijev (r = 1,6 cm) | 10 - porozni nosači cijevi za centriranje |

Slika 8 Shematski prikaz eksperimentalnog reakcijskog sustava

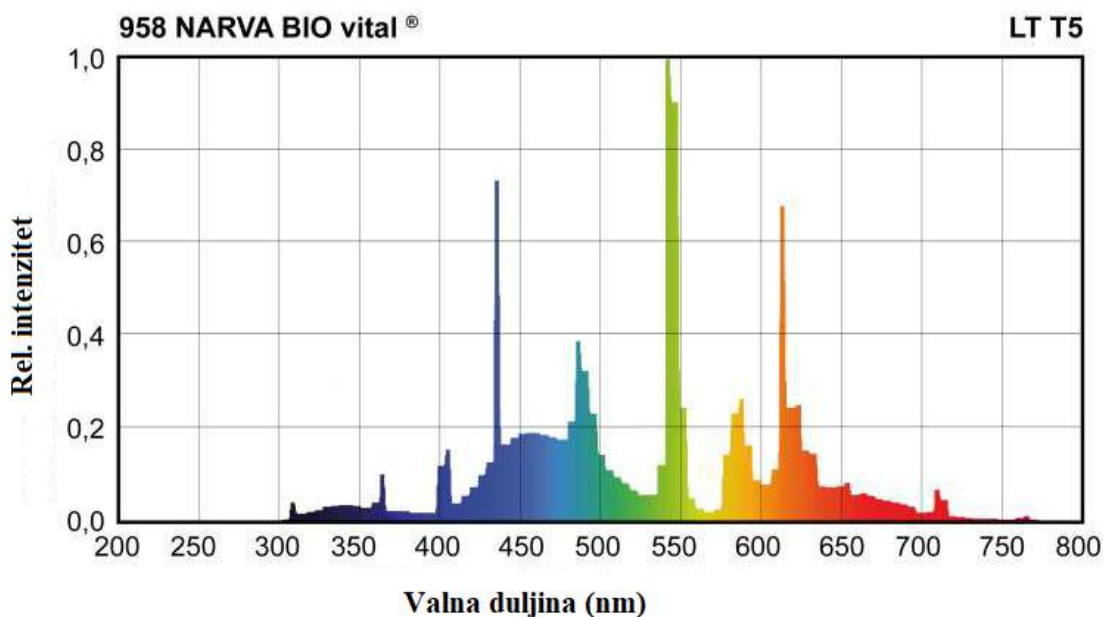


Slika 9 Stvarni prikaz eksperimentalnog reakcijskog sustava

Eksperimentalni reakcijski sustav čine pumpa za zrak, Erlenmayerova tikvica ispunjena otopinom onečišćivala-pesticida ili vodom, anularni fotokatalitički reaktor cilindričnog oblika, ispiralica te komora za mjerenje u kojoj se nalazi uređaj za ispitivanje kvalitete zraka (Slika 8 i 9).

Sustav je osmišljen radi pročišćavanja zraka onečišćenog hlapivom organskom tvari odnosno pesticidom (herbicid Setoksidim). Onečišćivalo se nalazi u komori za isparavanje (Erlenmayerovoj tikvici) u obliku otopine koja je cjevčicama spojena na reaktor. Fotokatalitički anularni reaktor cilindričnog je oblika te izrađen od stakla. Unutar njega se nalazi izvor zračenja – linearna fluorescentna žarulja (fluor cijev), obložena mrežom od staklenih vlakna koja ima ulogu nosača fotokatalizatora. Na stakleno kućište reaktora spojena je ispiralica ispunjena destiliranom vodom i na samom kraju, uređaj za ispitivanje kvalitete zraka. Pumpa za zrak nalazi se na početku sustava i cjevčicama je povezana sa komorom za isparavanje.

Korištena je linearna fluorescentna žarulja Narva BIO vital® LT T5 24W / 958, duljine 549 mm. Spektralne karakteristike korištenog izvora zračenja poklapaju se sa spektrom Sunčevog zračenja (Slika 10).



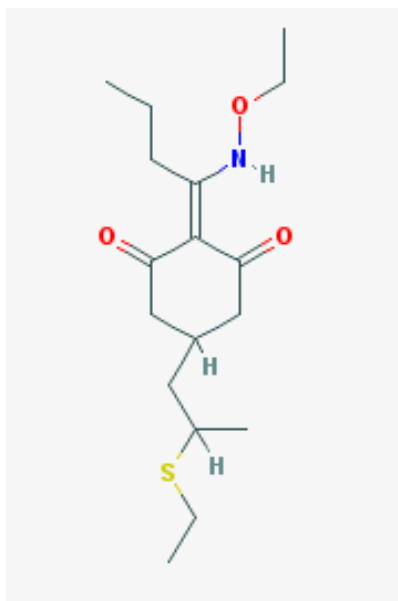
Slika 10 Emisijski spektar elektromagnetskog zračenja korištene linearne fluorescentne žarulje

Mreža s fotokatalitičkim slojem pripremljena je u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu prema objavljenoj proceduri [28]. Mreža od staklenih vlakana (roving tkanina, RT200, 200 g m^{-2} , Kelteks) premazana slojem fotokatalizatora koji je pripremljen na sljedeći način: deionizirana voda, etanol, prah TiO_2 (AEROXIDE® P25, Evonik) i octena kiselina miješani su 15 minuta, zatim je provedeno homogeniziranje dobivene otopine u ultrazvučnoj kupelji (80 W, 44 kHz) u trajanju od 2 minute. Dodan je tetraetoksilan (TEOS) te se otopina nastavila miješati jedan sat uz grijanje na 50°C . Imobilizacija je izvedena uranjanjem mreže u dobivenu otopinu fotokatalizatora i sušenjem na 70°C . Postupak sušenja trajao je 15 minuta i ponovljen je 4 puta.

Princip rada je reakcijskog sustava je sljedeći: uključivanjem pumpe za zrak, protok zraka se povećava i putem cjevčica usmjerava na u komoru za isparavanje. Struja zraka zatim odnosi vodenu paru i ostale hlapive spojeve iz komore u anularni reaktor u kojem se odvijaju procesi fotokatalitičke razgradnje. Jedan dio zraka odlazi u ispiralicu koja, kako joj ime kaže, ispire zrak od plinova topivih u vodi čime se voda u ispiralici onečišćuje, a „pročišćeni zrak“ izlazi u okolinu. Ostatak zraka ulazi u komoru za mjerenje

gdje uređaj detektira razine HCHO, TVOC te relativnu vlagu i temperaturu. Anularni reaktor ima dodatni sigurnosni otvor, na koji se prema potrebi mogu spojiti drugi instrumenti za izravno mjerenje kvalitete zraka.

3.2 Modelno onečišćivalo- Setoksidim P55



Slika 11 Strukturna formula Setoksidima [29]

Setoksidim (Slika 11), poznat među ostalom i kao NP-55, je selektivni herbicid koji se koristi za kontrolu rasta jednogodišnjih i višegodišnjih travnatih korova. Puni naziv prema IUPAC-ovoj nomenklaturi je 2-[1-(etoksiamino)butiliden]-5-(2-etilsulfanilpropil)cikloheksan-1,3-dion, a kemijska formula $C_{17}H_{29}NO_3S$. To je masna, bezmirisna, nekorozivna tekućina jantarne boje, vrelište je više od $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri tlaku od $3 \times 10^{-5}\text{ mm Hg}$. topivost u vodi je slaba ($4\text{ }700\text{ mg/L}$ pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i pH 7). Skladišti se u suhom, prozračnom prostoru, pri rukovanju je nužno koristiti zaštitnu opremu za ruke, otpornu na kemikalije, jer je koža najčešći način ulaska ovog herbicida u živi organizam. Na tržištu je dostupan u obliku emulzirajućeg koncentrata [29], [30].

Razina toksičnosti Setoksidima vrlo je niska. Najčešći simptomi akutne toksičnosti su iritacija kože i oči, nosa i grla. LD_{50} -gutanjem kreće se u rasponu od 2600 do 3100

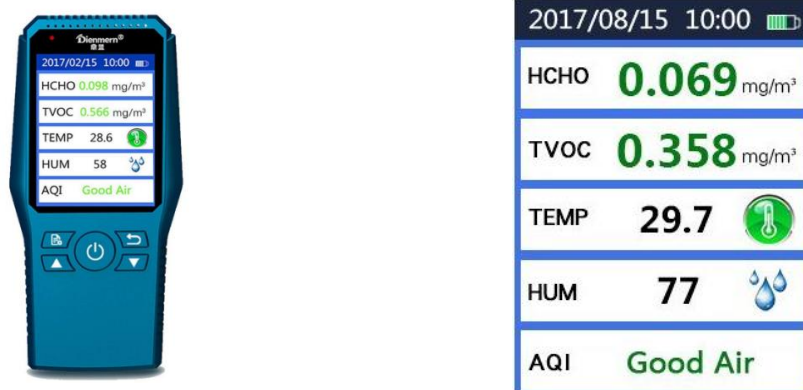
mg/kg tjelesne mase dok je LD₅₀-putem kože veći od 5000 mg/kg što znači da je vjerojatnost od pojave simptoma kronične toksičnosti veoma niska. U slučaju da se kronična toksičnost ipak razvije, najgore posljedice koje se očekuju su crvenilo te oticanje očiju i kože. Provođenjem laboratorijskih ispitivanja utvrđeno je da očekivane doze kojima se čovjek izlaže nemaju utjecaja na reproduktivnost, teratogenost te da pesticid nije karcinogen. Što se tiče životinja, razina toksičnosti varira ovisno o vrsti, no može se zaključiti da je uglavnom niska. Setoksidim je za morske organizme umjereno do malo opasan, za ptice gotovo i da nije opasan (LD₅₀- gutanjem >2500 mg/kg) dok primjerice za pčele uopće nije opasan [30].

Setoksidim se ne zadržava u tlu jer nije sklon adsorpciji na čestice tla, stoga postoji vjerojatnost da će dospjeti u podzemne vode, no vjerojatnost je mala jer se u tlu brzo razgrađuje uslijed djelovanja mikroorganizama tj. biodegradacijom. Nadalje, za fotodegradaciju Setoksidima koji se nalazi na površini tla, potrebno je manje od 4 sata dok fotodegradacija Setoksidima u vodi traje svega 1 sat, a nastali produkti fotodegradacije dalje se degradiraju hidrolizom u vodi. Vegetacija ga brzo apsorbira putem lišća i korijenja, no većinom i razgrađuje. U ovom slučaju produkti degradacije akumuliraju se u vegetaciji no to su vrlo niske razine (0.066 ppm) [30]. Ako dospije u zrak, pri tlaku pare od 1.6×10^{-7} mm Hg na 20-25 ° C, Setoksidim će egzistirati u atmosferi u obliku pare i čestica. Pare će se degradirati u atmosferi reakcijom s fotokemijski proizvedenim hidroksilnim radikalima. Setoksidim koji se nalazi u zraku u obliku čestica bit će uklonjen iz atmosfere mokrim i suhim taloženjem. Međutim, isparavanje iz vode i vlažnog tla se ne očekuje, dok iz suhog tla Setoksidim uopće ne isparava [29].

U eksperimentima korištene su dvije koncentracije herbicida čime su postignute različite vrijednosti TVOC-a u trenutku adsorpcijske ravnoteže tj. na početku provedbe solarne fotokatalize. U tu svrhu 1 i 2.5 mL herbicida je pomiješano s 400 i 300 mL vode. Navedena dvokomponentna smjesa nalazi se u komori za isparavanje. Kako je gustoća vode veća od gustoće herbicida, tanki sloj herbicida formirao se iznad vodenog sloja. Zadane koncentracije osiguravaju adekvatnu količinu herbicida u reaktorskom sustavu (mjerena kao ukupni sadržaj hlapivih tvari – TVOC), te potrebnu zasićenost vodenom parom odnosno vlagom tijekom trajanja eksperimenata.

3.3 Analitičke tehnike

3.3.1 Prijenosni uređaj za ispitivanje kvalitete zraka

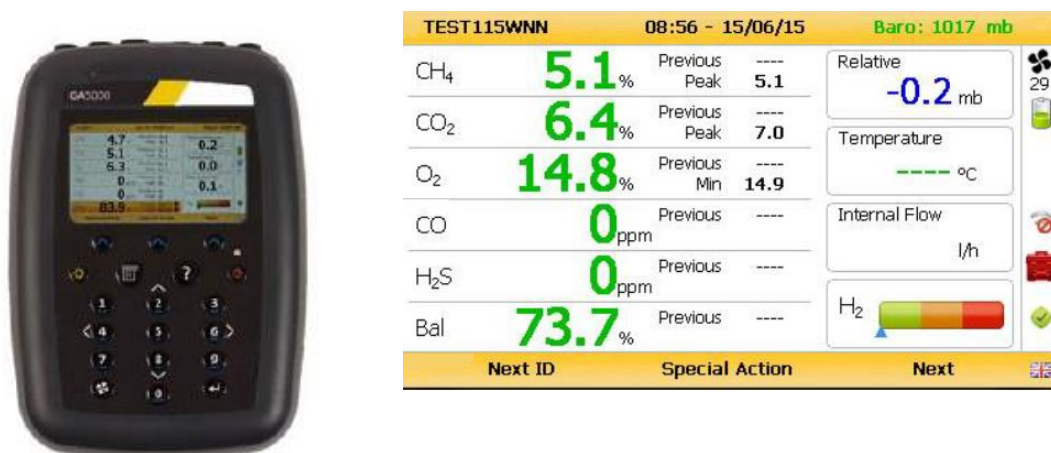


Slika 12 Qooarker ispitivač kvalitete zraka [31]

Qooarker ispitivač kvalitete zraka (Slika 12) je prijenosni multifunkcionalni uređaj čija je svrha određivanje kvalitete zraka (AQI), detektiranje razine formaldehida (HCHO) i ukupnih organskih spojeva (TVOC) te relativne vlage i temperature zraka. Prikladan je za korištenje u zatvorenim i otvorenim prostorima. Uređaj je prijenosan i jednostavan za korištenje, pokreće ga litijaska baterija. Na poleđini se nalazi otvor za usis zraka. Kada se uređaj upali, zrak kroz njega dopiyeva do elektrokemijskih poluvodičkih senzora pomoću kojih se očitavaju razine HCHO, TVOC, vlaga i temperatura. Uređaj nije potrebno kalibrirati što ga čini veoma brzim u očitavanju. HCHO i TVOC izražavaju se u mg/m³, temperatura u °C, a relativna vlaga u % [31].

Uređaj ima ključnu ulogu u eksperimentu jer se na osnovi izmjerenih razina HCHO, TVOC, relativne vlage i temperature, zabilježenih u realnom vremenu, provode analize te izvođe zaključci o uspješnosti fotokatalitičke oksidacije pesticida.

3.3.2 Prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova- GA5000



Slika 13 GA5000 Gas Analyser [32]

Uređaj GA5000 (Slika 13) dizajniran je za mjerenje odlagališnih plinova. Njegov softver čini ga veoma moćnim alatom za njihovu detekciju i monitoring. Značajke koje ga čine izrazito korisnim su jednostavnost upravljačkog sučelja, mogućnost mjerenja do 6 različitih plinova i njihov istovremeni prikaz, mjerenje CH₄, CO₂ i O₂ u %, CO, H₂S u ppm, zapisi mjerenih podataka i njihovo jednostavno pohranjivanje i rukovanje, usklađenost uređaja sa potrebama tržišta. Uređaj se u osnovi sastoji od glavnog instrumenta za mjerenje, cjevčica za dovod onečišćenog zraka i raznih dodatnih nastavaka i opcija (H₂S filter, anemometar, temperaturna sonda, GPS, Bluetooth i sl.). Prije početka samog mjerenja potrebno je, odgovarajućim cjevčicama, spojiti izvor onečišćenog zraka sa utorima na instrumentu za mjerenje. Uređaj se zatim upali čime se pokrene softver koji korisniku nudi niz opcija. Mjerenje započinje usisom zraka koje traje oko 30 s, instrument pri tom mjeri protok i tlak usisanog zraka te u konačnici koncentraciju plinova preko senzora. Zrak izlazi iz instrumenta preko posebnog utora odnosno cjevčice [32].

Uloga uređaja GA5000 u ovom eksperimentu bila je mjerenje koncentracije O₂ i CO₂ kako bi se ustanovilo kojom brzinom napreduje mineralizacija onečišćivala i je li uopće započela.

3.3.3 Mjerenje TOC u uzorcima vode iz ispiralice



Slika 14 Uređaj za mjerenje ukupnog organskog ugljika- TOC/TN analizator

Kako bi se utvrdio sadržaj hlapivih organskih tvari te ostalih organskih tvari kondenziranih nakon provedbe eksperimenta (ostataka pesticida, razgradnih produkata), mjeren je sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC) u uzorcima vode iz ispiralice u Laboratoriju za geokemiju okoliša. Odaabrana je tehnika mjerenja ukupnog organskog ugljika na uređaju TOC/TN analizator SHIMADZU / TOC-Vcpn + TN-1 + OCT-1 (Slika 14).

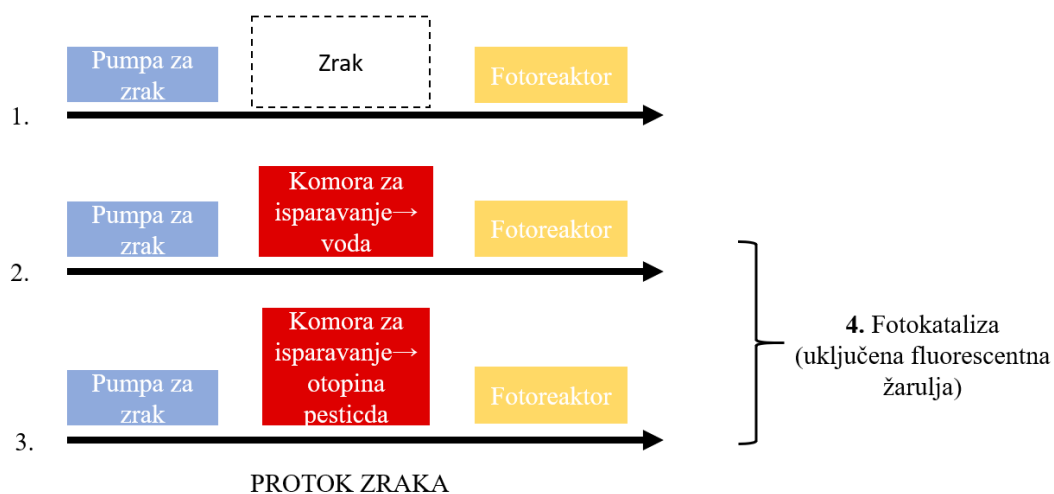
3.4 Provedba eksperimenta

Kako bi se potvrdila mogućnost primjene fotokatalitičke oksidacije za uklanjanje onečišćivala iz zraka, proveden je eksperiment čiji je cilj ukloniti onečišćivalo-herbicide iz zraka pomoću anularnog fotoreaktora.

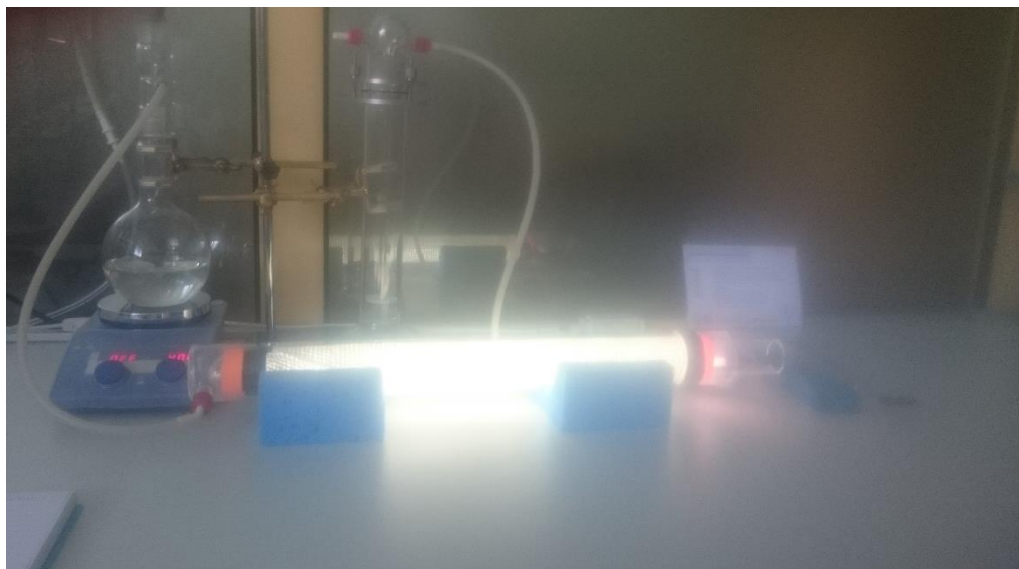
Eksperiment se provodio u zatvorenom prostoru, točnije, laboratoriju za inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu. Mjerenja su u prosjeku trajala 2 do 3 sata i provodila su se tokom 6 radnih dana. (Tablica 10).

Tablica 10 Provedba eksperimenta

TRAJANJE	SVRHA MJERENJA	UVJETI
1. DAN (24.04.2018.)	Uspostavljanje bazne linije (zrak, voda, otopina pesticida)/ fotokataliza (otopina pesticida)	bez ispiralice
2. DAN (26.04.2018.)	Uspostavljanje bazne linije (zrak, voda)	dodavanje ispiralice; propuhivanje reaktora
3. DAN (07.05.2018.)	Uspostavljanje bazne linije (otopina pesticida)	promjena položaja uređaja za mjerenje
4. DAN (11.05.2018.)	Uspostavljanje bazne linije (otopina pesticida)/ fotokataliza (voda, otopina pesticida)	
5. DAN (17.05.2018.)	Uspostavljanje bazne linije (zrak, otopina pesticida)/ fotokataliza (otopina pesticida)/ uzorkovanje TOC/ mjerenje CO ₂ i O ₂	povećanje koncentracije pesticida u otopini; povećana količina vode
6. DAN (18.05.2018.)	Uspostavljanje bazne linije (zrak, voda, otopina pesticida)/ fotokataliza (voda, otopina pesticida)/ mjerenje CO ₂	zagrijavanje otopine pesticida



Slika 15 Koraci provedbe eksperimenta



Slika 16 Fotokataliza u tijeku

Prvog dana provedena su 4 mjerenja (Slika 15). Prvi put, struja zraka se izravno propuštala kroz reaktor, drugi put je prolazila kroz komoru za isparavanje u kojoj se je nalazilo oko 300 mL destilirane vode, a treći put samo kroz komoru u kojoj se nalazila otopina pesticida (u 400 mL dest. vode dodan 1 mL herbicida Setoksidima). Četvrti put zrak se opet propuštao kroz otopinu pesticida, ali je ovaj put uključena fluorescentna žarulja čime je započeo proces fotokatalize pesticida (Slika 16). Eksperimenti su provedeni bez ispiralice. Svaki put na izlazu reaktora izmjerene su razine TVOC, HCHO kako bi se prikupili podaci za uspostavljanje baznih linija.

Drugi dan eksperimenta započet je propuhivanjem reaktora kompresorom kako bi se „pročistio“ od plinova koji su zaostali u njemu. U sustav je također priključena ispiralica. Zatim su provedena dva mjerenja, sa zrakom i vodom. Tokom preostalih dana, mjerenja se ponavljaju kako bi se prikupilo dovoljno podataka za uspostavljanje baznih linija te se nastoje postići uvjeti koji bi pospješili fotokatalitičku razgradnju pesticida iz zraka.

Iz tih razloga, petog dana je povećana količina destilirane vode s 300 na približno 500 mL kako bi se povećala količina vodene pare u zraku odnosno relativna vlaga. Osim toga, povećana je i koncentracija otopine pesticida (250 mL dest. vode +2.5 mL herbicida Setoksidim), a pomoću GA 5000 se pratila razina CO₂ i O₂. Nadalje, iz vode u ispiralici

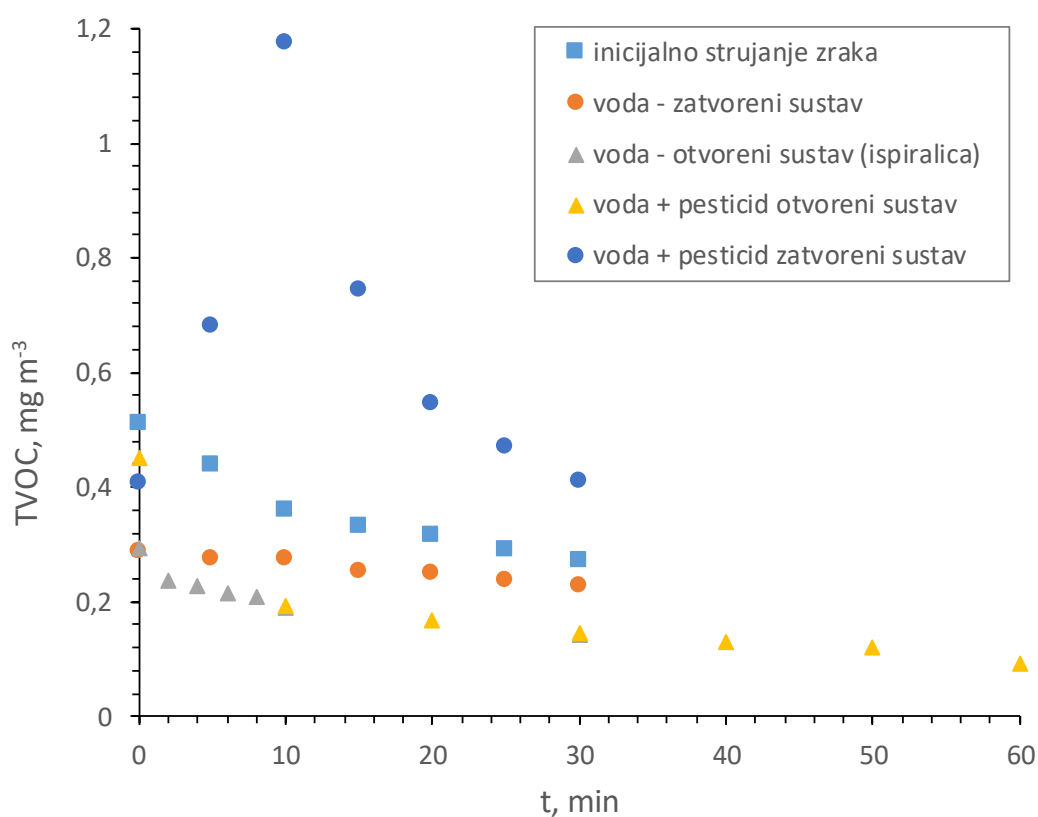
uzeta su 3 uzorka: uzorak 0 ili tzv. slijepa proba na početku eksperimenta, uzorak A nakon prolaska struje zraka kroz otopinu pesticida i uzorak F nakon fotokatalize kako bi se utvrdila razina ukupnog organskog ugljika (TOC). Šesti dan vlaga se nastojala povećati zagrijavanjem otopine pesticida na 80 °C. Tokom cijelog eksperimenta brzina protoka zraka nije mijenjana.

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Preliminarni rezultati

Kako bi se utvrdio optimalni način provedbe fotokatalitičke razgradnje herbicida u eksperimentalnom sustavu, provedeni su eksperimenti prema opisanom planu provedbe eksperimenata. Preliminarni eksperimenti provedeni su uz korištenje smjese herbicid-voda 1 : 400 (mL/mL).

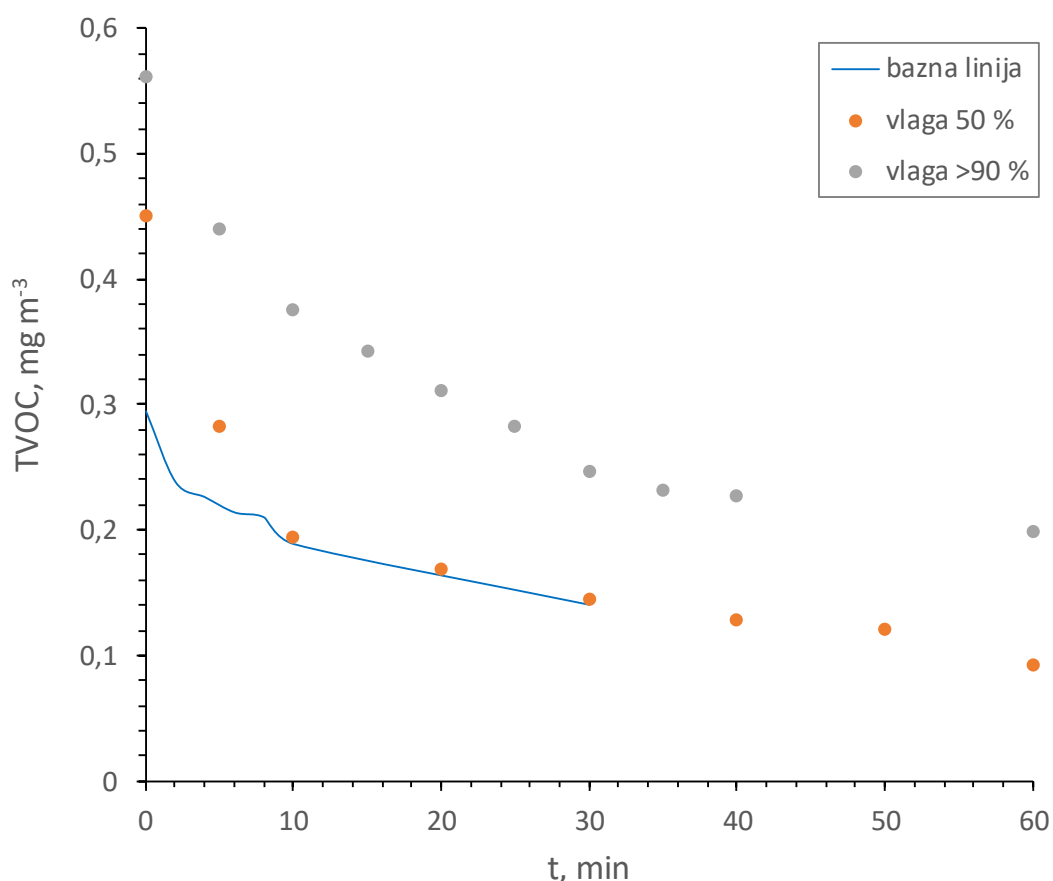
Na slici 17 prikazani su preliminarni rezultati strujanja suhog zraka, vlažnog zraka i vlažnog zraka s pesticidom u zatvorenom sustavu (bez ispiralice) i otvorenom sustavu (s ispiralicom) u mraku.



Slika 17 Rezultati kontinuiranog mjerenja TVOC-a tijekom strujanja suhog zraka (inicijalno strujanje), vlažnog zraka (voda) i vlažnog zraka s pesticidom u zatvorenom i otvorenom sustavu u mraku. Vlaga oko 50 %.

Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako se herbicid adsorbira na površini mrežice s fotokatalitičkim filmom, te već nakon 30 minuta postizemo adsorpcijsku ravnotežu u otvorenom sustavu. U zatvorenom sustavu dolazi do problema nakupljanja herbicida u cijevi anularnog reaktora. Dodatno se tlak para povećava te nakon uključenja izvora zračenja dolazi do prekomjernog zagrijavanja u cijevi. Daljnji eksperimenti provedeni su u sustavu s ispiralicom.

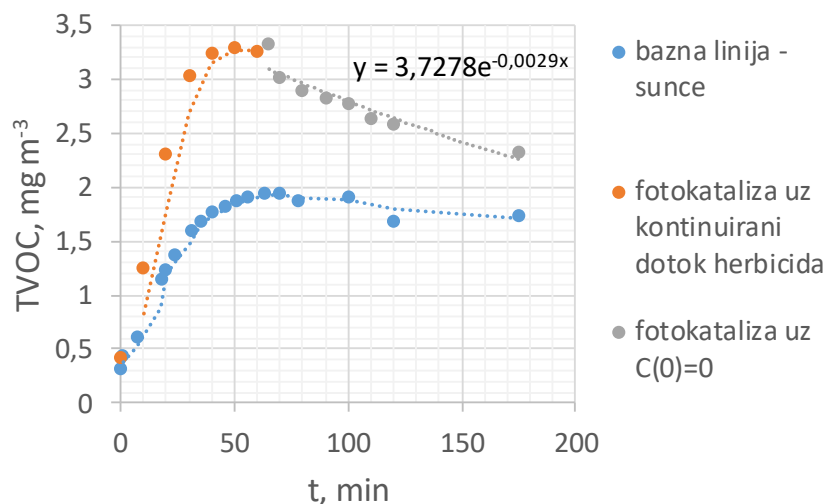
Nadalje su provedeni eksperimenti s različitom količinom vlage u sustavu što je postignuto uranjanjem cjevčice ispod razine sloja pesticida u komori za isparavanje. Položaj cjevčice nije utjecao na količinu isparenog pesticida, već samo na udio vlage u sustavu. Na slici 18 prikazani su rezultati TVOC mjerenja očitanih tijekom kontinuiranog strujanja zraka pri različitim udjelima vlage.



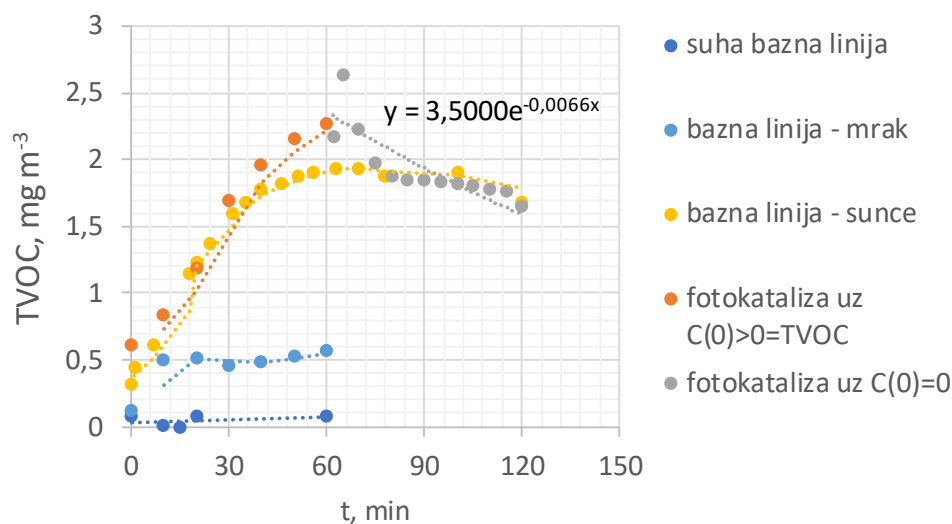
Slika 18 Rezultati kontinuiranog mjerenja TVOC-a tijekom strujanja vlažnog zraka (bazna linija) i vlažnog zraka s pesticidom u otvorenom sustavu u mraku pri različitim udjelima vlage (RH %).

Iz dobivenih rezultata vidi se nešto sporija adsorpcija herbicida na mrežicu s fotokatalitičkim filmom pri većem udjelu vlage uslijed istovremene kompetitivne adsorpcije molekula H_2O na hidrofilni film. Dobiveni rezultati ukazuju na dovoljnu zasićenost sustava vlagom, te na postojanje neophodnog elektron donora na površini fotokatalitičkog filma. Naime, molekule vode odnosno hidroksilna skupina ($-OH$) tijekom procesa fotokatalize reagira s šupljinom nastalom u strukturi fotokatalizatora (TiO_2) pri čemu nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali ($\bullet OH$). Hidroksilni radikali neophodni su za provedbu procesa razgradnje organskih onečišćivala.

Kako bi se utvrdio optimalan sastav vlage u zraku provedeni su eksperimenti pri 50 i 75 % RH mjerenog u komori za mjerenje na izlazu iz anularnog reaktora. Rezultati su prikazani na slikama 18 a) i b). Paralelno sa svakim eksperimentom snimana je bazna linija: suha bazna linija odnosi se na mjerenja TVOC-a prilikom strujanja suhog zraka preko mrežice, bazna linija u mraku odnosi se na strujanje vlažnog zraka, dok se bazna linija na suncu odnosi na strujanje vlažnog zraka preko mrežice osvijetljene sunčevim zračenjem. Zadnja bazna linija je neophodna kako bi se odredila stvarna učinkovitost fotokatalitičke razgradnje pesticida s obzirom da uslijed grijanja mrežice dolazi do otpuštanja komponenata fotokatalitičkog filma (organski silani i octena kiselina) koji izravno utječu na porast očitanih vrijednosti TVOC-a. Takva bazna linija služi za korekciju vrijednosti TVOC-a kako bi se dobile stvarne vrijednosti koje odgovaraju koncentraciji herbicida u sustavu tijekom provedbe eksperimenta. Svi eksperimenti su provedeni u dvije faze. Prva faza fotokatalize provedena je uz kontinuirani dotok herbicida. U tom slučaju početna vrijednost koncentracije herbicida u sustavu odgovara ravnotežnoj koncentraciji herbicida nakon adsorpcije istog na fotokatalitički film u mraku, odnosno izmjerenoj vrijednosti TVOC-a prije uključivanja izvora zračenja ($C(0) = TVOC_{ravn}$). U drugoj fazi fotokatalize, smjesa u komori za isparavanje zamijenjena je destiliranom vodom, te je početna vrijednost koncentracije herbicida u sustavu jednaka nuli ($C(0) = 0$) odnosno fotokatalitički se razgrađuje samo herbicid prethodno prisutan u sustavu.



(a)



(b)

Slika 18 Rezultati mjerenja TVOC-a tijekom provedbe eksperimenata solarne fotokatalize pri: (a) 50 % vlage i (b) 75 % vlage.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se pri 75% vlage herbicid brže razgrađuje već u prvoj fazi fotokatalize, odnosno da je manja razlika između dobivenih mjerenja TVOC-a i relevantne bazne linije nego u eksperimentima s 50% vlage. Drugu fazu fotokatalize karakterizira očekivana kinetika razgradnje koja slijedi eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala. Na slikama je prikazana jednadžba brzine razgradnje oblika (8):

$$C(t) = C(0) e^{-kt} \quad (8)$$

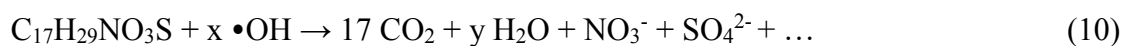
Približne konstante brzina razgradnje (k) su 0.0029 i 0.0066 min⁻¹ za 50 i 75 % RH, što govori o izrazito značajnom utjecaju količine molekula H₂O u sustavu. Osim toga, na kraju eksperimenata vidljivo je kako se TVOC „spustio“ ispod TVOC vrijednosti relevantne bazne linije, „što ukazuje na učinkovitu razgradnju i herbicida i hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma u eksperimentima s 75 % RH. 50 % RH nije se pokazalo dovoljno za uspješnu razgradnju pesticida tijekom 150 min ukupnog trajanja fotokatalize.

4.2 Uklanjanje pesticida pri optimalnim uvjetima

Utvrđeni optimalni uvjeti za provedbu solarne fotokatalitičke razgradnje herbicida su 75 - 100 % RH, te vrijeme adsorpcije herbicida u mraku u trajanju od 60 minuta kako bi se postigla adsorpcijska ravnoteža i dobila stabilna očitavanja TVOC-a. Zadnji set eksperimenata proveden je uz korištenje smjese herbicid-voda 2,5 : 300 (mL/mL). Osim toga smjesa u ulaznoj komori je grijana na 80°C kako bi se postiglo maksimalno zasićenje vodenom parom/vlagom u sustavu. Također su tokom eksperimenata, pomoću uređaja GA-5000, mjerene koncentracije O₂ i CO₂. Zasićenost kisikom kretala se između 18,6 i 19,8 %, dok je razina CO₂ porasla tijekom fotokatalitičkog procesa od 0.1 do 0.2 %. Promjena navedenih vrijednosti tijekom provedbe eksperimenata nije dovoljna kako bi se sa sigurnošću utvrdio utjecaj kisika na stvaranje reaktivnih radikala i oksidacijskih vrsta prema jednadžbama (4) – (7). Međutim porast izmjerene vrijednosti CO₂ od 0.1 % preračunato koristeći opću plinsku jednadžbu (9), te uzimajući u obzir atmosferski tlak (101 325 Pa), prosječnu temperaturu unutar reakcijskog prostora (300 K), odgovara ukupnoj množini od $2,56 \times 10^{-5}$ mol.

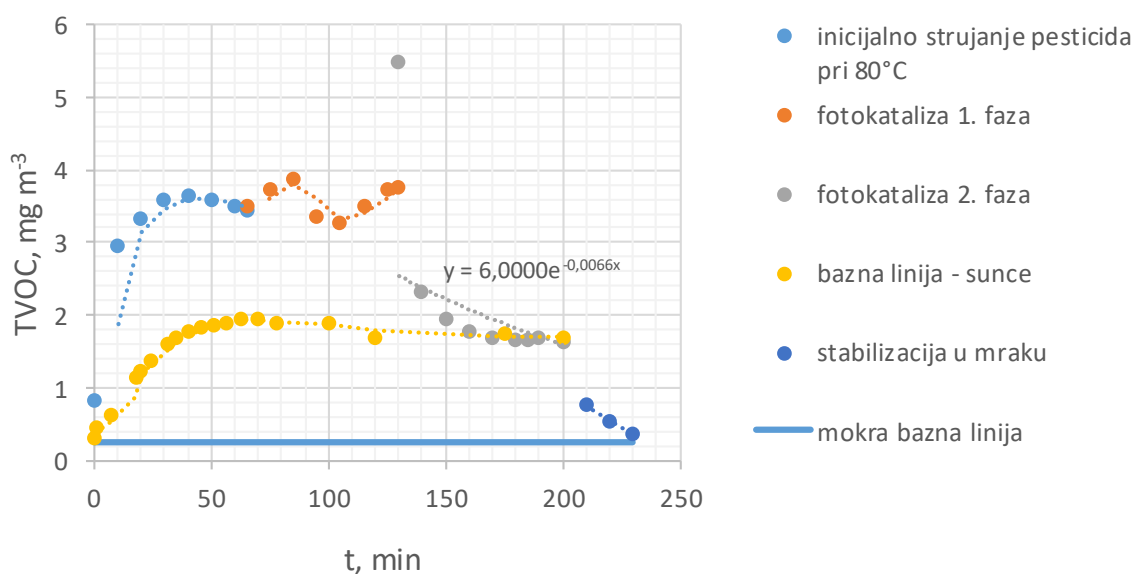
$$p V = n R T \quad (9)$$

Ukupna jednadžba razgradnje herbicida odnosno približna stehiometrija prikazana je jednadžbom (10).



Prilikom potpune oksidacije herbicida trebalo bi se razviti 17 puta više molova CO_2 . Uzevši u obzir ukupnu vrijednost TVOC-a isparenog herbicida tijekom isparavanja u mraku, preračunato na $4,78 \times 10^{-10}$ mol, odgovarajuća količina razvijenog CO_2 iznosi $8,13 \times 10^{-9}$ mol, što je više od 3000 puta manje od izmjerene koncentracije CO_2 u sustavu. Čak i pod pretpostavkom potpune razgradnje herbicida, promjena CO_2 ne bi se mogla detektirati. Dobiveni rezultati su zapravo potvrda odvijanja kompetitivnih reakcija razgradnje zaostalih hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma (octena kiselina, TEOS).

Ukupni rezultati seta eksperimenata provedenih pri optimalnim uvjetima prikazani su na Slici 19.

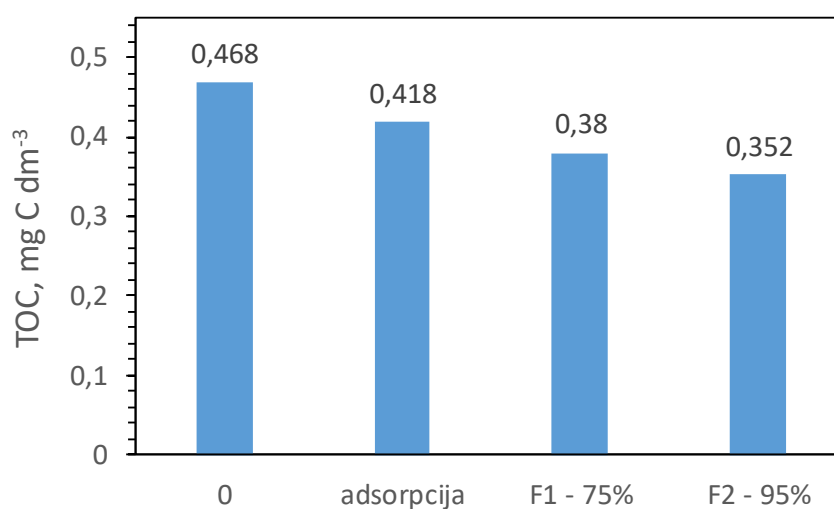


Slika 19 Rezultati mjerenja TVOC-a pri optimalnim uvjetima (75 - 100 % RH, prosječno ~95 % RH), uz grijanje (80 °C) i povećanje koncentracije otopine pesticida (2,5:300 mL)

Rezultati izvođenja pokusa pri utvrđenim optimalnim uvjetima ukazuju na slijedeće; povećanjem koncentracije pesticida raste broj molekula TVOC-a, dok zagrijavanje povećava vlagu odnosno i količinu molekula vode stoga su u prvoj fazi fotokatalize

vidljive su varijacije u vrijednostima TVOC-a. Razlog tomu može biti kompeticija između molekula vode i onečišćivala za adsorpcijska mjesta u fotokatalizatoru zbog čega nastaju varijacije u koncentraciji TVOC-a. S druge strane, pojava kompetitivnih reakcija razgradnje hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma utječe cjelokupnu učinkovitost razgradnje ciljanog onečišćivala. Međutim, rezultati druge faze poklapaju se s rezultatima prijašnjih eksperimenata, odnosno ponavlja se eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala, no uspješna razgradnja (prelazak bazne linije-sunce) postignuta je nešto kasnije, točnije oko 180-te minute. Razlog tome su povećane količine molekula onečišćivala i vode u sustavu. To, međutim, ne znači da je učinkovitost fotokatalize smanjena već da vremenski duže traje. Pokazatelj uspješnosti je svakako i približna konstante brzina razgradnje procijenjena na $k = 0.0066 \text{ min}^{-1}$. Dobivena vrijednost k je u skladu s prethodnim eksperimentima provedenim pri 75 % RH. Dakle, RH u rasponu od 75 – 100 % pokazala se optimalnom, što je vidljivo uspješnom provedbom druge faze fotokatalize neovisno o početnoj koncentraciji isparenog herbicida u sustavu.

Na slici 20. su prikazana mjerenja TOC-a u uzorcima iz ispiralice nakon strujanja onečišćenog zraka kroz prazni reaktor, preko mreže s fotokatalitičkim filmom u mraku, te nakon cjelokupnog procesa fotokatalize provedenog pri 75 i ~95% RH.



Slika 20 Rezultati mjerenja TVOC vrijednosti u uzorcima vode iz ispiralice prije i nakon procesa fotokatalize

Dio struje zraka onečišćenog herbicidom odlazi u ispiralicu i tamo se otapa u destiliranoj vodi, ta su prikazana mjerenja vrijednosti ukupnog organskog ugljika u vodenj otopini iz ispiralice konačna potvrda uspješnosti procesa solarne fotokatalize. Treba uzeti u obzir da su dobivene vrijednosti ukupne i odnose se na sva organska onečišćivala otopljena u vodi. Obzirom da su osim ciljanog onečišćivala (herbicida) u struji zraka prisutne i druge hlapive komponente, ali i svi nastali međuprodukti razgradnje, solarna fotokataliza pokazala se kao uspješna metoda pročišćavanja zraka onečišćenog VOC-evima.

5 ZAKLJUČAK

Iako je poznato kako na učinkovitost fotokatalize utječe geometrija fotoreaktora, vrsta fotokatalizatora, brzina protoka zraka, relativna vlaga, koncentracija i vrsta onečišćivala te intenzitet i valna duljina zračenja, svrha ovog rada nije bila postići najučinkovitiju fotokatalitičku razgradnju odabranog onečišćivala-herbicide već potvrditi mogućnost primjene ove tehnologije za pročišćavanje zraka. Iz tog razloga u ovome radu, radi jednostavnosti, pažnja se usmjerila na postizanje optimalne relativne vlage dok se ostali utjecajni parametri nisu značajno mijenjali. Provedbom niza eksperimenata, na primjeru razgradnje herbicide, dokazalo se kako je fotokatalitička razgradnja hlapivog organskog onečišćivala prisutnog u zraku moguća pri optimalnim uvjetima, ovdje optimalnoj vlazi koja se kreće u rasponu od 75-100 %.

Općenito, ovim radom samo se dokazala mogućnost fotokatalitičke razgradnje onečišćivala iz zraka, no gledajući sveukupno, mnogo je parametara i stavki koje utječu na njenu učinkovitost koja će u konačnici određivati primjenu ove tehnologije u praksi. Ovaj rad nije se pozabavio tim problemom, no potvrdio je potencijal koji ova tehnologija posjeduje, a jedna od glavnih prednosti jest jednostavnost. Za njenu provedbu potrebno je Sunčevo zračenje, vlaga, kisik te fotokatalitički materijal. Prirodni okoliš posjeduje gotovo sve uvjete što omogućuje primjenu ove tehnologije u prirodi. Jedna od mogućih ideja za primjenu je izrada fotokatalitičkih mreža-prevlaka za poljoprivredne površine koje bi na principu fotokatalitičke oksidacije mogle sprječavati emisiju VOC-eva iz tla odnosno prizemnih slojeva troposfere.

6 LITERATURA

- [1] VanLoon G. W., Duffy S. J. *Environmental Chemistry – A Global Perspective*. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [2] European Environment Agency 2017. *Air pollution*. Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/intro>. Datum pristupa: 21.07.2018.
- [3] Arias-Estévez M., López-Periago E., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J., Mejuto C. J., García-Río L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2008. 123(4), pp. 247–260.
- [4] Chang R. *Chemistry*. Sixth edition. WCB/McGraw-Hill. 1998. ch. 17, pp. 694–719.
- [5] Cindric I. *Fotokataliza organskih spojeva primjenom titanova dioksida modificiranog bojilima i pigmentima*. Disertacija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2018.
- [6] *Zakon o zaštiti zraka*. Narodne novine. 2011. Broj 130. [22.07.2018.]
- [7] Kampa M., Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 2008. 151(2), pp. 362–367.
- [8] Vallero D. *Fundamentals of Air Pollution: Air Pollution Essentials*. Fourth edition. Elsevier inc. 2008., pp. 3–87.
- [9] *Why should we care about air pollution?* Dostupno na: https://www.eea.europa.eu/media/infographics/why-should-we-care-about-1/image/image_view_fullscreen. Datum pristupa: 22.07.2018.

- [10] Environmental Policy - UNECE. *Air pollution and health - Air Pollution*. Dostupno na: <https://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlirtapwelcome/cross-sectoral-linkages/air-pollution-and-health.html>. Datum pristupa: 22.07.2018.
- [11] Sharma P., Ashfaq A. Environmental effects of air pollution and application of engineered methods to combat the problem. *J Control Pollut*. 2013. 29(1), pp. 19-28.
- [12] Wang S., Ang H. M., Tade M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environ. Int.* 2007. 33(5), pp. 694–705.
- [13] Molhave L. Volatile organic compounds, indoor air quality and health. *Indoor Air*. 1991. 1(4), pp. 357–376.
- [14] Atkinson R., Arey J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 2003. 103(3), pp. 4605–4638.
- [15] Vaše zdravlje. *Pregled članka - Sindrom bolesne zgrade*. Dostupno na: <http://www.vasezdravlje.com/izdanje/clanak/50/>. Datum pristupa: 06.08.2018.
- [16] Middleton P., Stockwell W. R., Carter W. P. L. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling. *Atmos. Environ. Part A -- Gen. Top.* 1990. 24(5), pp. 1107–1133.
- [17] Codex Alimentarius FAO-WHO. *Glossary of terms*. Dostupno na: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/en/>. Datum pristupa: 21.07.2018.
- [18] Kim K. H., Kabir E., Jahan S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci. Total Environ.* 2017. 575, pp. 525–535.

- [19] Brinkmann T., Santonja G., Yükseler H., Roudier S., Sancho L. D. *Best available techniques (BAT) reference document for common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector*. 2016.
- [20] Folli A., Strøm M., Pilegaard Madsen T., Henriksen T., Lang J., Emenius J., Klevebrant T., Nilsson A. Field study of air purifying paving elements containing TiO₂. 2015. 107(2), pp. 44–51.
- [21] Mccullagh C., Skillen N., Adams M., Robertson P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation : a review. *J Chem Technol Biotechnol*. 2011. 86. pp. 1002–1017.
- [22] Boyjoo Y., Sun H., Liu J., Pareek V. K., Wang S. A Review on Photocatalysis for Air Treatment : From Catalyst Development to Reactor Design. *Chem. Eng. J.*, 2016.
- [23] *Katalitičko reakcijsko inženjerstvo*. Interna skripta. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2011.
- [24] Irwanto D., Permana S., Pramuditya S. Gas-phase optical fiber photocatalytic reactors for indoor air application : a preliminary study on performance indicators. *Mater. Sci. Eng.* 2017. 251.
- [25] Titanium World Technology Marketing. *SmartCoat TiO₂- Nano green technology for hygiene & sterilizing solution*.
- [26] Malenkovska Todorova M., Donceva R., Talevska J. B. Photocatalysis-a promising technology for sustainable roads 1.
- [27] Boonen E., Beeldens A. Photocatalytic roads: from lab tests to real scale applications. *Young Researchers Seminar 2011*. pp. 79–89.

- [28] Grčić I., Papić S., Bernardić I. Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films : Kinetic and Efficiency Study. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017.
- [29] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=52923. *Sethoxydim*. Dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/52923>. Datum pristupa: 06.08.2018.
- [30] Kamrin M. A. *Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate*. Boca Raton, New York: CRC Lewis Publishers, 1997.
- [31] Amazon.com. *Qooarker Multi Testers Indoor Air Quality Detector Accurate Testing Formaldehyde(HCHO) Monitor with TEMP/HUM/AQI/TVOC Test Handheld Air Quality Meter for Car Outdoor Detection*. Dostupno na: <https://www.amazon.com/Qooarker-Detector-Accurate-Formaldehyde-Detection/dp/B076P5KCZB>. Datum pristupa: 07.08.2018.
- [32] GeotechnicalInstruments(UK). *GA5000 Gas Analyser Operating Manual*. Warwickshire.

POPIS SLIKA

SLIKA 1 ONEČIŠĆIVALA ZRAKA I UTJECAJ NA OKOLINU [9]	3
SLIKA 2 SHEMATSKI PRIKAZ FOTOKATALITIČKOG REAKTORA [19]	12
SLIKA 3 OSNOVNI PROCESI FOTOKATALIZE [5].....	13
SLIKA 4 TiO ₂ APSORPCIJSKI SPEKTAR U USPOREDBI SA SOLARNIM SPEKTROM [5]	15
SLIKA 5 SHEMATSKI PRIKAZ FOTOKATALITIČKIH REAKTORA: A) RAVNI, B) ANULARNI, C) S PAKIRANIM SLOJEM, D) MONOLITNI [21]	17
SLIKA 6 STERILIZACIJA DJEČJEG VRTIČA POMOĆU SMARTCOAT NANO [25]	21
SLIKA 7 A) IZGRADNJA FOTOKATALITIČKE CESTE U LOUISIANI (SAD); B) FOTOKATALITIČKI PLOČNIK U ANTWERPENU (BELGIJA) [26]	22
SLIKA 8 SHEMATSKI PRIKAZ EKSPERIMENTALNOG REAKCIJSKOG SUSTAVA	24
SLIKA 9 STVARNI PRIKAZ EKSPERIMENTALNOG REAKCIJSKOG SUSTAVA	25
SLIKA 10 EMISIJSKI SPEKTAR ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA KORIŠTENE LINEARNE FLUORESCENTNE ŽARULJE	26
SLIKA 11 STRUKTURNA FORMULA SETOKSIDIMA [29]	27
SLIKA 12 QOOARKER ISPITIVAČ KVALITETE ZRAKA [31]	29
SLIKA 13 GA5000 GAS ANALYSER [32]	30
SLIKA 14 UREDAJ ZA MJERENJE UKUPNOG ORGANSKOG UGLJIKA- TOC/TN ANALIZATOR.....	31
SLIKA 15 KORACI PROVEDBE EKSPERIMENTA	32
SLIKA 16 FOTOKATALIZA U TIJEKU	33
SLIKA 17 REZULTATI KONTINUIRANOG MJERENJA TVOC-A TIJEKOM STRUJANJA SUHOG ZRAKA (INICIJALNO STRUJANJE), VLAŽNOG ZRAKA (VODA) I VLAŽNOG ZRAKA S PESTICIDOM U ZATVORENOM I OTVORENOM SUSTAVU U MRaku. VLAGA OKO 50 %.	35
SLIKA 18 REZULTATI KONTINUIRANOG MJERENJA TVOC-A TIJEKOM STRUJANJA VLAŽNOG ZRAKA (BAZNA LINIJA) I VLAŽNOG ZRAKA S PESTICIDOM U OTVORENOM SUSTAVU U MRaku PRI RAZLIČITIM UDJELIMA VLAGI (RH %).	36
SLIKA 19 REZULTATI MJERENJA TVOC-A PRI OPTIMALNIM UVJETIMA (75 - 100 % RH, PROSJEČNO ~95 % RH), UZ GRIJANJE (80 °C) I POVEĆANJE KONCENTRACIJE OTOPINE PESTICIDA (2,5:300 mL).....	40
SLIKA 20 REZULTATI MJERENJA TVOC VRIJEDNOSTI U UZORCIMA VODE IZ ISPIRALICE PRIJE I NAKON PROCESA FOTOKATALIZE	41

POPIS TABLICA

TABLICA 1 KLASIFIKACIJA ORGANSKIH ONEČIŠĆIVALA (ZATVORENI PROSTOR) PREMA VRELIŠTU [13].....	4
TABLICA 2 ŽIVOTNI VIJEK ODABRANIH VOC-EVA U NIŽEM SLOJU TROPOSFERE (PRI 298 K) [14]	6
TABLICA 3 KLASIFIKACIJA PESTICIDA PREMA TOKSIČNOSTI [18].....	7
TABLICA 4 KLASIFIKACIJA PESTICIDA PREMA CILJANOM ŠTETNIKU [18]	8
TABLICA 5 KLASIFIKACIJA PESTICIDA PREMA NAČINU FORMULACIJE [18]	8
TABLICA 6 KLASIFIKACIJA PESTICIDA PREMA KEMIJSKOM SASTAVU [18].....	8

TABLICA 7 NAJČEŠĆI NAČINI ULASKA PESTICIDA U LJUDSKI ORGANIZAM [18]	9
TABLICA 8 ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA POSTOJANOST PESTICIDA U TLU [3].....	10
TABLICA 9 NAJČEŠĆI FOTOKATALITIČKI REAKTORI ZA ZRAK [22]	18
TABLICA 10 PROVEDBA EKSPERIMENTA	32

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

VOC- eng. *Volatile Organic Compounds*; Hlapivi organski spojevi

POP- eng. *Persistent Organic Compounds*; Postojani organski spojevi

UV- eng. *Ultra Violet*; ultraljubičasto zračenje

Vis- eng. *Visible* ;Vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja

LD₅₀- eng. *Lethal Dose*; Smrtonosna količina za 50 % jedinki populacije

SBS- eng. *Sick Building Syndrome*; Sindrom bolesne zgrade

LED- eng. *Light Emiting Diode*

OFR- eng. *Optical Fiber Reactor*; Fotoreaktor s primjenom optičkih vlakana

BTEX- grupni naziv za benzen, toluen, etilbenzen i ksilen

MDK- maksimalno dopuštena koncentracija