

# Fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola: kinetika i mehanizmi razgradnje

---

Marčec, Jan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:130:651606>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-05**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

Jan Marčec

Fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola: kinetika i mehanizmi  
razgradnje

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2022.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva  
za 14. 09. 2022. u 9 sa  
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred  
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu  
Varaždin, 31. 08. 2022.

Predsjednik  
ispitnog povjerenstva:

*(zv. prof. dr. sc. Souja Kovac*

### Članovi povjerenstva

- 1) Doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) Doc. dr. sc. Jelena Loharec
- 3) Prof. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

Jan Marčec

Fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola: kinetika i mehanizmi  
razgradnje

DIPLOMSKI RAD

KANDIDAT:

Jan Marčec



MENTOR:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić

VARAŽDIN, 2022.

## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

**Fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola: kinetika i mehanizmi razgradnje**

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj 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, 05.09.2022

Jan Marčec

(Ime i prezime)

(Vlastoručni potpis)

## IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

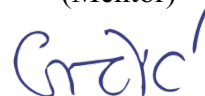
### Fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola: kinetika i mehanizmi razgradnje

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog diplomskog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti diplomskog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 05.09.2022.

doc.dr.sc. Ivana Grčić

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

*Zahvaljujem se doc.dr.sc. Ivani Grčić i asistentici Luciji Radetić mag.ing.geoling. na svemu.*

## SAŽETAK

IME I PREZIME AUTORA: Jan Marčec

NASLOV RADA: Fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola: kinetika i mehanizmi razgradnje

Benzotriazoli spadaju u skupinu onečišćivala koja su prisutna u okolišu zbog svoje višestruke primjene. 1H-benzotriazol i njegovi derivati svoju primjenu pronalaze u industriji, tehnici, materijalima, lijekovima i drugim proizvodima koji se svakodnevno koriste. Kako konvencionalnim metodama pročišćavanja nije moguće u potpunosti ga ukloniti, potrebno je posegnuti za drugim metodama kojima će se osigurati njegovo uklanjanje. U ovome radu predložena je fotokatalitička oksidacija kao napredna oksidacijska metoda uklanjanja 1H-benzotriazola iz vodene otopine. Kao fotokatalizator koristi se  $\text{TiO}_2$  te  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ , oba nanosena na podlogu staklenog mata. 1H-benzotriazol u koncentracijama 5 i 10 mg/L uklanja se u dva tipa reaktora – CPC i FPCR. U prisutnosti  $\text{TiO}_2$  mreže, BT je uklonjen iz sustava. Na temelju rezultata predložen je model fotokatalitičke oksidacije te je predstavljen njegov mehanizam razgradnje.

KLJUČNE RIJEČI: 1H-benzotriazol, napredni oksidacijski procesi, fotokataliza, kinetika



## ABSTRACT

NAME AND SURNAME of the AUTHOR: Jan Marčec

TITLE: Photocatalytic oxidation of 1H-benzotriazole: kinetics and degradation pathways

Benzotriazoles belong to a group of pollutants that are present in the environment due to their multiple applications. 1H-benzotriazole and its derivatives are used in industry, technology, materials, pharmaceuticals, and other products that are in everyday use. Because it is not possible to completely remove it with conventional water purification methods, other techniques need to be used to ensure its removal. In this work, photocatalytic oxidation is proposed as an advanced oxidation technique for removing 1H-benzotriazole from aqueous solution.  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  are used as photocatalysts, both applied on a glass mesh substrate. Removal of 1H-benzotriazole was experimentally tested using 5 and 10 mg/L concentrations in two types of reactors – CPC and FPCR. In the presence of  $\text{TiO}_2$  mesh, BT is totally removed in both reactor setups. Based on the results, a model of photocatalytic oxidation was proposed, and its degradation mechanism was presented.

KEYWORDS: 1H-benzotriazole, advanced oxidation processes, photocatalysis, kinetics

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. Benzotriazoli .....	2
2.1.1. Upotreba benzotriazola .....	3
2.1.2. Pojavljivanje u okolišu .....	4
2.1.3. Toksičnost BT .....	6
2.1.4. Uklanjanje benzotriazola.....	7
2.2. Napredni oksidacijski procesi .....	8
2.2.1. Kavitacija .....	9
2.2.2. Fentonovi i Fentonu slični procesi .....	11
2.2.3. Ozonoliza .....	13
2.2.4. Elektrokemijska oksidacija .....	15
2.2.5. Fotokataliza .....	15
2.2.5.1. Princip heterogene fotokatalize .....	16
2.2.5.2. Fotokatalizatori.....	18
2.2.5.3. Fotoreaktori .....	25
2.2.5.4. Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija .....	26
2.2.5.5. Parametri koji utječu na fotokatalitičke reakcije .....	28
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>35</b>
3.1. Fotoreaktori.....	35
3.2. Fotokatalizatori .....	36
3.3. 1H-benzotriazol .....	37
3.4. Izvor zračenja.....	38
3.5. Analitičke tehnike .....	38
<b>4. RAZVOJ MODELA FOTOKATALITIČKE OKSIDACIJE .</b>	<b>40</b>
<b>5. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>42</b>
5.1. FPCR reaktor .....	42
5.2. CPC reaktor.....	43
5.3. Mehanizmi razgradnje BT .....	45

5.4. Model fotokatalitičke reakcije .....	47
<b>6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>49</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>50</b>
<b>POPIS SLIKA .....</b>	<b>56</b>
<b>POPIS TABLICA.....</b>	<b>57</b>

## 1. Uvod

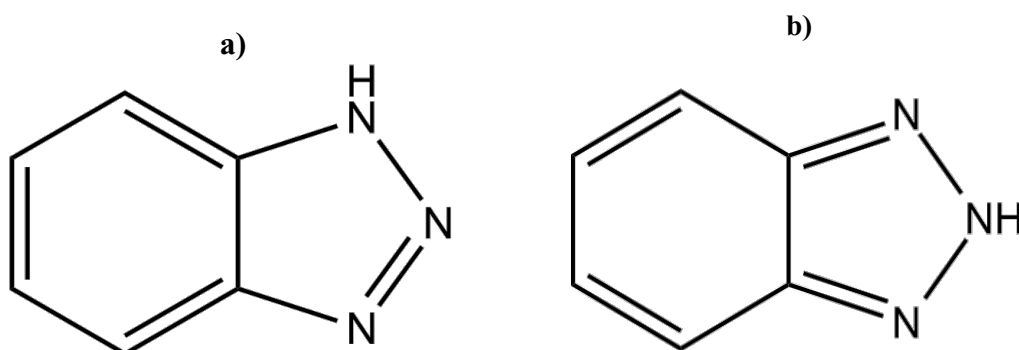
Posljednjih godina, veliki izazov znanstvenicima i inženjerima predstavlja uklanjanje onečišćivala iz okoliša. Razlog tome je intenzivno korištenje različitih tvari koje unaprjeđuju svakodnevni život ljudi (farmaceutici, sredstva za osobnu njegu, itd.), pospješuju industrijsku proizvodnju (kemikalije i plinovi) i poljoprivredu (pesticidi, herbicidi, itd.). Tvari koje pronalaze primjenu u nabrojanim područjima, svakodnevno završavaju u ispuštima proizvodnih sustava te kanalizacija gdje dolaze do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Kako zbog svojih kemijskih struktura i svojstava nisu u mogućnosti u potpunosti se ukloniti, dio tih tvari dospijeva u prirodne prijemnika u potpunosti nepromijenjen. Na taj način mijenjaju kvalitetu prirodnih voda te predstavljaju opasnost za organizme koje žive u tim ekosustavima a posljedično i za ljude. Stoga je potrebno pronaći adekvatno rješenje za potpuno uklanjanje takvih onečišćivala iz vodenih prijemnika, kako bi se osigurala zadovoljavajuća kvaliteta prirodnih recipijenata.

1H-benzotriazol zbog svoje primjene i svojstava, spada u tu skupinu onečišćivala te se može detektirati u prirodnim vodama. Njegova primjena u zaštiti bakra od korozije te kao UV filtera u različitim polimernim materijalima ga čini široko korištenom tvari. Pregledom literature ustanovljeno je kako primjena naprednih oksidacijskih tehnika pokazuje dobre rezultate u njegovom uklanjanju. Nadalje, različiti autori upućuju na korištenje naprednih oksidacijskih tehnika kao dodatnog stupnja pročišćavanja otpadnih voda za potpuno uklanjanje takve vrste onečišćivala. U ovome radu predložena je fotokataliza kao napredna oksidacijska tehnika uklanjanja 1H-benzotriazola.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Benzotriazoli

Benzotriazoli (BT) su organski spojevi sastavljeni od benzenskog prstena spojenog s peteročlanim prstenom koji sadrži tri dušikova atoma. Strukture 1H- i 2H-benzotriazola prikazane su na slici (Slika 1).



Slika 1 Strukturne formule a) 1H-benzotriazola i b) 2H-benzotriazola

Ispravan prikaz strukture benzotriazola je na (Slika 1a). Naime, izračunato je i eksperimentalno potvrđeno NMR analizom kako je energetski stabilnija *1H* struktura nego *2H* (Katritzky et al., 1990). Stoga će se dalje u tekstu razmatrati samo molekula 1H-benzotriazola (BT). Molekula se ponaša kao slaba kiselina pKa vrijednosti 8.2, no istovremeno kao i slaba baza (pKa < 0). Zbog toga je BT topiv u vodenoj otopini natrijevog karbonata ili 1M klorovodičnoj kiselini, što predstavlja dvije mogućnosti odvajanja BT iz smjesa. Također, istovremeno je i elektron donor (što posljedično dovodi do stvaranja kompleksnih organskih struktura) i elektron akceptor (tako stabilizirajući karbanione) (Dennis Hall and Panda, 2016).

U tablici (Tablica 1) su prikazana svojstva 1H-Benzotriazola.

Tablica 1 Svojstva 1H-benzotriazola (“1H-Benzotriazole | C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> - PubChem,” n.d.)

Svojstvo	
Molekulska formula	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>
Molekulska masa	119.12 g/mol
Pojavljivanje	Kristali / prah
Boja	Bezbojan
Miris	Nema
Vrelište	355°C
Talište	100°C
Topljivost	U vodi 1-5 g/L pri 23°C

### 2.1.1. Upotreba benzotriazola

Otkako ih je otkrio kemičar Alan Katritzky, benzotriazoli imaju široko područje primjene. Godišnje ih se proizvede oko 9000 tona, a najveći proizvođač je Kina. Svoju primjenu pronalaze u polimernom inženjerstvu, metalurgiji, tehnici, medicini itd. (Dai et al., 2017; Reemtsma et al., 2010).

U velikom broju istraživanja, dokazano je kako spojevi na bazi benzotriazola inhibiraju rast mikroorganizama. Stoga se koriste u medicini kao antibiotici, antifungicidi, antiparaziti i antivirolici. Nadalje, moguća je njihova primjena kao protutumorskih lijekova. Nekoliko je derivata benzotriazola pokazalo navedeno svojstvo, kao npr. Vorozol i 4,5,6,7-tetrabromobenzotriazol, koji je inhibitor proteinu kinazi CK2 (Bajaj and Sakhuja, 2015).

Najveća je primjena derivata benzotriazola u inženjerstvu materijala. Jedna od njegovih uloga u tome području je inhibicija korozije na bakrenim legurama. Bakrene legure korodiraju u uvjetima gdje pronalaze svoju svrhu – izmjenjivači topline, sastavni dijelovi uređaja za desalinaciju, pročišćavanje otpadnih voda, kemijskoj industriji itd. Presvlačenjem bakrenih legura derivatima benzotriazola stvara se difuzijska barijera između molekula benzotriazola i površine materijala. Naime, dolazi do spajanja molekule benzotriazola s atomom bakra zbog dušikovih slobodnih elektrona (Bajaj and Sakhuja, 2015). Na taj način sprječava se korozija materijala.

Nadalje, koristi se kao UV apsorber u polimernim materijalima. Polimerni materijali podliježu degradaciji uslijed apsorpcije UV zračenja. Kako bi se izbjegla degradacija, koriste se različite organske i anorganske molekule kao UV filteri koje posjeduju visoki apsorpcijski koeficijent u UV spektru. Te molekule transformiraju apsorbirano zračenje

u manje štetno prije nego što dođe do supstrata. Da bi neka molekula mogla biti UV filter, mora posjedovati jake i široke UV apsorpcijske zone, kratko vrijeme ekscitacije te mora biti fotostabilna. Neki od najčešće korištenih su 2-(2'-hidroksi-5'metilfenil)benzotriazol, poznatiji pod komercijalnim imenom Tiruvín P te njegov derivat Mexoryl XL. Njihova fotostabilnost se objašnjava intramolekularnim prijenosom protona u pobuđenom stanju (Bajaj and Sakhuja, 2015).

### **2.1.2. Pojavljivanje u okolišu**

Vidljivo je kako BT imaju široku uporabu te zbog toga lako dospijevaju u okoliš. Najčešći prijemnik su vode, u koje BT dospijevaju putem kanalizacije, odvodnih kanala do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (Ye, 2018). BT spadaju u skupinu mikroonečišćivala. Riječ je o malim, perzistentnim i biološki aktivnim supstancama koje se lako (bio)akumuliraju u tkivu biljaka, životinja te posljedično dospijevaju u ljudski organizam (Barbosa et al., 2016). Iako se u okolišu pojavljuju u koncentracijama nekoliko ng/L do mg/L, predstavljaju opasnost za kvalitetu voda, te se u posljednjih desetak godina stavlja veliki naglasak na praćenje njihovih koncentracija u vodama. Osim industrijskih kemikalija, u mikroonečišćivala spadaju farmaceutici, hormoni te pesticidi (Chavoshani et al., 2020).

BT se detektiraju na ulazu i izlazu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, obično u koncentracijama od nekoliko stotina ng/L do desetaka tisuća ng/L. Naime, zbog male hidrofobičnosti, teško je provesti sorpciju BT. Nadalje, konvencionalnim metodama pročišćavanja otpadnih voda, nije moguće u potpunosti ukloniti BT iz influenta. U tablici (Tablica 2) je prikazana studija pojavljivanja BT na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u pojedinim državama (Shi et al., 2019).

Tablica 2 Koncentracije BT na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u različitim državama (Shi et al., 2019)

Država	Influent (ng/L)	Efluent (ng/L)	Mulj (ng/L)	Referenca
Grčka	516-2632	14-548	76-412	(Asimakopoulos et al., 2013a; Stasinakis et al., 2013)
Njemačka	5890-44000	3470-20000		(Herzog et al., 2014; Nödler et al., 2010; Reemtsma et al., 2010; Weiss et al., 2006; Weiss and Reemtsma, 2005)
Švicarska	13000-75000	11000-100000		(Voutsas et al., 2006)
Australija	4778-6634	2206-3300	1.45-120	(Liu et al., 2011; Loi et al., 2013)
UK		840-3605		(Janna et al., 2011)
Španjolska	76.5-36200	26.7-16933	0.5-27.1	(Carpinteiro et al., 2012; Herrero et al., 2013; P. Herrero et al., 2014; Pol Herrero et al., 2014)
Indija	34.5-167	10.8-42	6.3-18.9	(Karthikraj and Kannan, 2017)
Kina	204	155-553	17.2-198	(Chung et al., 2018; Heeb et al., 2012; Zhang et al., 2011)
Nizozemska		8000		(van Leerdam et al., 2009)

Proveden je velik broj istraživanja o koncentracijama BT u površinskim vodama. U radu (Loos et al., 2009), analizira se 35 perzistentnih polarnih organskih onečišćivala iz 27 europskih zemalja. BT je utvrđen u 94% uzoraka, sa maksimalnom koncentracijom 7997 ng/L. Nadalje, u (Loos et al., 2017) izrađena je studija onečišćivala za rijeku Dunav i njezine pritoke. Najveća koncentracija BT utvrđena je u rijeci Vah, u Slovačkoj (~ 1550 ng/L) a najmanja u državama istočne Europe, Srbija, Rumunjska te Bugarska (< 40 ng/L). Visoke koncentracije BT pronađene su u podzemnim vodama. Prvo takvo istraživanje provedeno je 1997. godine blizu zračne luke u SAD (Cancilla et al., 1998), gdje je utvrđena maksimalna koncentracija 126 mg/L. Nadalje, u radu (Loos et al., 2010) provedeno je istraživanje na 164 uzoraka podzemne vode iz 23 europske zemlje. Maksimalna koncentracija BT u uzorcima iznosila je 1032 ng/L. U podzemnim vodama u Adelaideu u Australiji izmjerena je koncentracija 280 ng/L (Liu et al., 2011). O prisutnosti BT u zraku i tlu, broj publikacija je malen. Zbog korištenja BT u tekućinama za odleđivanje, najveća se koncentracija u tlu i zraku očekuje u području zračnih luka.



Postoji nekoliko istraživanja na temu bioakumulacije BT u tkivima biljaka i životinja. U istraživanju (LeFevre et al., 2017, 2015), BT je analiziran u salati i jagodama. Zabilježene koncentracije prikazane su u tablici (Tablica 3):

Tablica 3 Koncentracije BT u voću i povrću (LeFevre et al., 2017, 2015)

Dio biljke	Koncentracija BT (ng/g)
List salate	153
Korijen jagode	61.9
Plod jagode	44
Stabljika jagode	16,6

Autori pretpostavljaju kako BT, u biljkama dopijeva u biokemijske procese metabolizma triptofana. Naime, BT je strukturno sličan molekuli indola (na peteročlanom prstenu posjeduje samo jedan atom dušika) koji sudjeluje u metabolizmu. Na taj se način BT ugrađuje u stanice biljaka.

U radovima (Yao et al., 2018a, 2018b, 2016) analizira se prisutnost BT u tkivu riba u rijekama Yangtze i Pearl u Kini. Utvrđena maksimalna koncentracija BT u divljim ribama iznosi 2950 ng/L. Najveći dio se skladišti u jetri, zbog njene detoksikacijske uloge u organizmu riba. Istraživanje (Asimakopoulos et al., 2013b) ukazuje na prisutnost BT i u ljudima. Naime, zbog svoje polarnosti, BT se iz ljudskog organizma izlučuje putem mokraće. Navedeno istraživanje provedeno je u nekoliko azijskih država (Indija, Kina, Japan, Korea i Vijetnam), Grčkoj i SAD-u. Utvrđene su prisutnosti različitih derivata BT, u rasponu od nekoliko stotina ng/L do maksimalnih 24,5 µg/L (Kina).

### 2.1.3. Toksičnost BT

Različiti autori ukazuju na toksičnost BT i njegovih derivata na različite organizme u okolišu. Seeland et al., (2012) ispituju utjecaj 1H-benzotriazola i 5-metilbenzotriazola (5-MBT) na dvije vrste planktonskih rakova iz roda *Daphnia* (*Daphnia magna*, *Daphnia galeata*) te dvije vrste primarnih proizvođača (*Desmodesmus subspicatus*, *Lemna minor*). Svi testovi s organizmima su provedeni sukladno OECD smjernicama. Autori navode kako ne postoji estrogenski efekt za 1H-BT i 5-MBT. Nadalje, rast i razvoj biljaka je usporen a kod dafnida uočen je utjecaj na razmnožavanje. Naime, zbog sličnosti u strukturi između BT i fito hormona, može doći do hormonalne neravnoteže što rezultira problemima u rastu i razvoju biljaka. Kod dafnida, uočeno je kako su manji organizmi (*D. galeata*) manje otporni na djelovanje 1H-BT i 5-MBT.

Cancilla et al., (1997) analizira utjecaj derivata BT koji sadrže metilnu skupinu na luminiscentne bakterije. Općenito, bakterijska bioluminiscentna ispitivanja su često korištena za toksikološke analize. Autori zaključuju kako derivati BT koji sadrže metilnu skupinu su više toksični nego BT. Vrijednosti  $EC_{50}$  (vrijednost za pola maksimalne učinkovite koncentracije) su iznosile 0.72 mg/L za xylytriazol (4-(2,3-dimetilfenil)-2H-triazol), 4.25 mg/L za 5-tolitriazol, 21 mg/L za 4-tolitriazol te 41.13 mg/L za 1H-benzotriazol.

U radu (Damalas et al., 2018), istražuje se utjecaj BT i njegovih derivata na ličinke riba zebrica (*Danio rerio*). Pokazalo se kako BT i njegovi derivati (4-tolitriazol i 5-tolitriazol) imaju umjerenu toksičnost na ličinke. Nadalje, važno je istaknuti kako toksičnost pojedine tvari ovisi o bioakumulaciji te tvari u organizmu ličinka. Tako 4-tolitriazol posjeduje najveću vrijednost akutne toksičnosti ( $LC_{50} = 59$  mg/L), najdulje vrijeme retencije i kompleksnije puteve biotransformacije za razliku od BT i 5-tolitriazola.

#### **2.1.4. Uklanjanje benzotriazola**

BT i njegovi derivati spadaju u skupinu mikroonečišćivala koja pokazuju svojevrsnu perzistentnost konvencionalnim metodama uklanjanja. Stoga, kroz uređaje za pročišćavanje otpadnih voda prolaze gotovo nepromijenjeni.

Provedene su studije uklanjanja BT i njegovih derivata konvencionalnom biološkom metodom, odnosno upotrebom mikroorganizama. Herzog et al., (2013) u svom radu navode moguće biološke procese koje je moguće koristiti u degradaciji BT, 5-tolitriazola (5-TTri) i 4-tolitriazola (4-TTri). Pritom se koristi aktivni mulj iz tri različita uređaja za pročišćavanje otpadnih voda – jedan posjeduje membranski bioreaktor a preostala dva koriste konvencionalnu tehnologiju aktivnoga mulja. Aktivni mulj se podlijebao aerobnoj biodegradaciji navedenih spojeva pri različitim koncentracijama te u dva postava – laboratorijskom i scale-up. Najbrža biodegradacija zabilježena je za 5-TTri, neovisno o njegovoj inicijalnoj koncentraciji (0.53-31.2 mg/L). Slijedi BT s inicijalnom koncentracijom 1.03 mg/L. Povećanjem inicijalne koncentracije BT, dolazi do negativnih štetnih učinaka za aktivni mulj. 4-TTri se pokazao najotpornijim, te nakon 105 dana nije zabilježen pad koncentracije. Korištenjem FISH tehnike (Fluorescentne „*in situ*“ hibridizacije, eng. *Fluorescence „in situ“ hybridization*) za analizu strukture aktivnog mulja, autori zaključuju kako u degradaciji BT i njegovih derivata ključnu ulogu imaju *Alfa*- i *Betaproteobacteria*.

Mazioti et al., (2017) istražuje hibridnu MBBR tehnologiju (eng. *Hybrid Moving Bed Biofilm Reactor*) za uklanjanje pet derivata BT. Hibridni MBBR sustav sastojao se od dva povezana reaktora koja su aerirana, aktivnog mulja te taložnog spremnika. Vrijeme trajanja eksperimenta je 34 dana, te se u tom periodu KPK smanjio za 87% a  $\text{NH}_4\text{-N}$  za 98%. Nadalje, većina BT uklonjena već u prvome reaktoru, dok se drugi koristio za dodatno pročišćavanje vode. Naime, u drugome reaktoru KPK iznosi 24 mg/L dok  $\text{NH}_4\text{-N}$  iznosi 1 mg/L. Autori zaključuju kako je hibridna MBBR tehnologija djelomično uklonila sve derivate BT, a pritom pokretački mehanizam degradacije je kometabolička biodegradacija. 1H-benzotriazol pokazao se najlakšim za biorazgradnju, dok se najteže uklonjiv pokazao 4-toliltriazol.

U radu (Yuan et al., 2014) proučavaju se optimalni uvjeti za uklanjanje 5-TTri s aktivnim muljem prikupljenim s tri različita uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, od kojih su dva konvencionalne tehnologije aktivnim muljem, a jedna je MBR tehnologija. Cilj rada je utvrditi najoptimalnije uvjete aerobnog uklanjanja 5-TTri s različitim aktivnim muljem te u ovisnosti o prisutnim hranjivim tvarima. 5-TTri je uspješno uklonjen odabranim tehnologijama, čak i pri koncentraciji mulja  $10^{-2}$ . Dodatkom nutrijenata aktivnome mulju moguće je ukloniti do 100 mg/L 5-TTri.

## 2.2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*), NOP, su skup metoda, odnosno procesa koji uključuju generiranje i korištenje reaktivnih kisikovih jedinica (eng. *Reactive Oxygen Species*), kao moćnih kemijskih jedinica za uklanjanje (oksidaciju i/ili redukciju) tvari koje se ne mogu ukloniti konvencionalnim oksidansima (Saharan et al., 2014). Reaktivne kisikove jedinice koje se koriste u NOP su radikali, koji se u literaturi prikazuju s točkicom pokraj kemijske formule. U reaktivne kisikove jedinice ne spadaju samo slobodni radikali kao što su hidroksilni radikal  $\bullet\text{OH}$ , superoksidni radikal  $\bullet\text{O}_2^-$  i hidroperoksilni radikal  $\bullet\text{HO}_2$ , već i molekularni kisik  $\text{O}_2$  te vodikov peroksid  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ipak, radikali ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  i  $\bullet\text{HO}_2$ ) se razlikuju od molekula ( $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) po nesprenom elektronu koji im omogućuje visoku reaktivnost. U idealnim uvjetima, uslijed djelovanja radikala, dolazi do potpune mineralizacije organske molekule uz stvaranje vode, ugljikova (IV) oksida te mineralnih kiselina (Cindrić, 2018).

Najveću reaktivnost posjeduje hidroksilni radikal  $\bullet\text{OH}$ , s vremenom poluživota  $10^{-10}$  s (Fernández-Castro et al., 2015). Zbog jednostavnosti dobivanja, brzini reakcije i

ekonomičnosti, najčešće se u NOP koristi hidroksilni radikal. U tablici (Tablica 4) su navedeni često korišteni oksidansi sa njihovim oksidacijskim potencijalom u voltima (V).

Tablica 4 Oksidacijski potencijal nekih oksidacijskih sredstava (Legrini et al., 1993)

Oksidans	Oksidacijski potencijal, V
Fluor	3.03
Hidroksilni radikal	2.80
Atomarni kisik	2.42
Ozon	2.07
Vodikov peroksid	1.77
Pemanganatni ion	1.67
Klorov (IV) oksid	1.50
Hipoklorit	1.49
Klor	1.36
Molekularni kisik	1.23

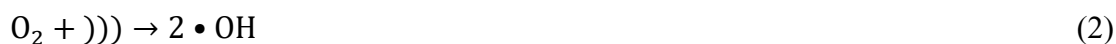
Različiti su napredni oksidacijski procesi korišteni za uklanjanje perzistentnih organskih onečišćivala u vodi (Deng and Zhao, 2015). Dalje u tekstu će se dati njihov kratak pregled i korištenje u uklanjanju BT a posebno će se istaknuti heterogena fotokataliza.

### 2.2.1. Kavitacija

Kavitacija je proces stvaranja, rasta i na kraju raspada mjehurića, odnosno šupljina u iznimno malom vremenskom intervalu na različitim mjestima u reaktoru, a pritom oslobađajući velike količine energije. Rezultat raspada mjehurića ili šupljine je nastanak tzv. „*hot-spot*“ mjesta, gdje temperatura doseže do nekoliko tisuća kelvina i tlak od 2 000 atm. Nadalje, ovdje dolazi do kemijskih transformacija molekula te posljedično stvaranja radikala, čišćenja površine materijala te poboljšanja u difuzijskom prijenosu tvari (Saharan et al., 2014). Dva se mehanizma uočavaju pri uklanjanju ili oksidaciji organskih tvari kavitacijom:

- i. Termalna dekompozicija hlapivih organskih spojeva u raspadajućem mjehuriću ili okolo njega,
- ii. Oksidacija onečišćujućih tvari radikalima koji su nastali uslijed raspada mjehurića.

Uslijed međusobne reakcije radikala ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{H}$  i  $\bullet\text{O}$ ) s molekulama  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$ , nastaju  $\bullet\text{HO}_2$  radikali i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Radikali  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}$  i  $\bullet\text{HO}_2$  tada difuzijom dospijevaju u otopinu gdje reagiraju s molekulama onečišćivala. Moguće reakcije koje se pritom zbivaju su prikazane jednadžbama (1) – (8) (Saharan et al., 2014):



Postoje četiri vrste kavitacije koje se baziraju na procesu nastajanja radikala: akustična, hidrodinamična, optička i kavitacija čestica. Zbog ekonomskih razloga i kemijske prirode nastajanja radikala, najčešće se koriste akustična i hidrodinamična kavitacija (Saharan et al., 2014). Kod akustične kavitacije (sonikacije), mjehurići nastaju uslijed visoko frekventnih valova, najčešće ultrazvuka, sa frekvencijom između 16 kHz do 2 MHz, te se stoga proces još naziva ultrasonikacija. Kada ultrazvučni val prođe kroz vodeni medij, stvaraju se ciklusi kompresije i refrakcije koji su ključni za stvaranje, rast i raspad mjehurića koji stvaraju radikale (Korpe and Rao, 2021). U slučaju hidrodinamične kavitacije, dolazi do nastajanja mjehurića uslijed varijacija u hidrodinamici sustava u kojoj je tekućina. Naime, reaktor u kojem se provodi hidrodinamična kavitacija zasniva se na Bernoullijevom zakonu, gdje se tekućina giba kroz otvor ili suženje (Venturijeva cijev), pa se mjehurići stvaraju kada tlak fluida padne ispod tlaka pare uslijed ekspanzije i kompresije fluida. Do raspada mjehurića dolazi kada fluid dođe u zonu većeg protoka ili u zonu većeg tlaka. Zbog teškoće uklanjanja smjese onečišćivala i ekonomske isplativosti, kavitacija se koristi u kombinaciji s još nekim naprednim oksidacijskim procesom (Saharan et al., 2014).

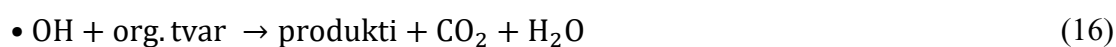
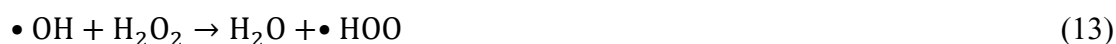
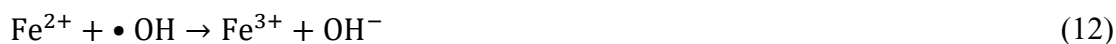
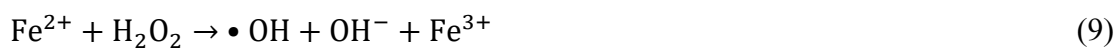
Kim et al., (2016) u svom radu koriste ultrazvuk za uklanjanje 5-metilbenzotriazola (5-MBT). Korištena frekvencija ultrazvuka bila je 665 kHz snage 500W, a otopina je

cijelo vrijeme pročišćavanja bila saturirana kisikom. HPLC analizom pratila se promjena koncentracije te je u prvih 30 minuta koncentracija 5-MBT pala za 50%, a nakon 2 sata uspješno je uklonjeno 97%. Za analizu kinetike razgradnje, autori su proveli eksperimente sa različitim početnim koncentracijama 5-MBT. Za 50% razgradnju 5-MBT potrebno je 32 minute za otopinu koncentracije 7.5  $\mu\text{M}$ , odnosno 340 minuta za 210  $\mu\text{M}$  otopinu. Također, proveda se analiza nusprodukata razgradnje, te je uočeno 32 jedinice molekula koje su nastale ovim putem. Može se zaključiti kako je primjena ove metode razgradnje derivata benzotriazola uspješno provedena.

U radu (Zúñiga-Benítez et al., 2014), autori provode razgradnju 1H-benzotriazola u vodi. Pritom, analiziraju razgradnju BT u ovisnosti različitih parametara – snaga ultrazvuka, početna koncentracija onečišćivala, pH te prisutnost kemijske jedinice (kisik, dušik, itd.). Pritom se koristio generator ultrazvuka frekvencije 20 kHz. Početna koncentracija BT varirala je između 5 – 20 mg/L. U 120 minuta uklonjeno je 30% BT koncentracije 20 mg/L, dok je pri istim uvjetima uklonjeno gotovo 70% BT iz otopine koncentracije 5 mg/L. Nadalje, autori navode kako povećanjem snage ultrazvuka raste i uspješnost degradacije BT (uklonjeno 66% BT pri 114,8 W). Također, provedeni su eksperimenti pri različitim pH uvjetima: 2, 6.5 i 10. Pri pH 2 i 6.5, BT je u molekularnoj (neutralnoj) formi, hidrofoban te dolazi u kontakt s mjehurićima gdje je koncentracija radikala veća što za posljedicu ima bržu razgradnju. Pri pH 10, BT je u anionskoj formi te podliježe reakciji s hidroksilnim radikalima. U uvjetima gdje su prisutne molekule ozona ili kisika, postiže se uspješnija razgradnja za razliku od dušika koji inhibira razgradnju.

### **2.2.2. Fentonovi i Fentonu slični procesi**

Fentonov proces je kemijska reakcija generiranja hidroksilnih radikala iz smjese željezovih (II) soli i vodikovog peroksida. Primjenu najčešće pronalazi u pročišćavanju voda kontaminiranih toksičnim i perzistentnim organskim onečišćivalima (Jiang et al., 2010). Fentonova reakcija se temelji na oksidaciji Fe(II) iona vodikovim peroksidom, do Fe(III). Nadalje, Fe(III) se reducira nazad u Fe(II) a pritom nastaju hidroperoskilni radikal i proton. Fentonove reakcije prikazane su jednadžbama (9) – (16) (Deng and Zhao, 2015):



U Fentonovim reakcijama važno je osigurati parametre za postizanje zadovoljavajućih rezultata pročišćavanja. Ti parametri su omjer  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe(II)}$ , radni pH te koncentracija onečišćivala. Optimalan pH za uklanjanje onečišćivala Fentonovim procesom iznosi oko 3 u gotovo svim slučajevima. Pri pH nižim od 2.5 dolazi do nastajanja kompleksnog iona  $[\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}]^{2+}$  koji sporije reagira s  $\text{H}_2\text{O}_2$  pa stoga nastaje manje radikala i posljedično je proces pročišćavanja sporiji i manje efikasan. U slučaju pH većeg od 4 dolazi do inhibicije proizvodnje radikala zbog nastajanja pufera s Fe(II) kompleksima. Također, dolazi do taloženja Fe(II) oksihidroksida te oksidacijski potencijal hidroksilnih radikala se smanjuje s povećanjem pH. Nadalje, povećanjem koncentracije Fe(II) iona povećava se i stopa pročišćavanja. Ipak, postoji granica do koje koncentracija Fe(II) pospješuje pročišćavanje te njenim prelaskom dolazi do povećanja ukupno otopljene tvari i smanjena efikasnosti Fentonove reakcije. Slično Fe(II), povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  povećava se i efikasnost pročišćavanja. No, kako se radi o snažnom oksidansu, potrebno je njime raspolagati oprezno, naročito ukoliko se Fentonov proces kombinira s konvencionalnim metodama pročišćavanja otpadnih voda a ukoliko se kombinira s biološkom metodom,  $\text{H}_2\text{O}_2$  uništava mikroorganizme te drugi stupanj pročišćavanja otpadnih voda propada) (Saharan et al., 2014).

Kod Fentonu sličnih procesa upotrebljava se kombinacija soli Fe(III) i vodikovog peroksida te se reakcija zasniva na nastajanju Fe(III)- $\text{H}_2\text{O}_2$  kompleksa. Nadalje, dolazi do raspada kompleksa i nastajanja Fe(II) iona i hidroperoksidnih i superoksidnih radikala. Nastali ioni Fe(II) kataliziraju raspad  $\text{H}_2\text{O}_2$  dobivajući tako hidroksilne radikale (Jiang et al., 2010).

Ahmadi et al., (2017) u svom radu koriste nula-valentno željezo ( $\text{Fe}^0$ ), koje su sintetizirali pomoću natrijevog borohidrida. Eksperimenti su provedeni u šaržnome reaktoru, volumena 250 mL pri različitim uvjetima koncentracije BT (15, 30 i 45 mg/L), vodikovog peroksida (0.5, 1 i 1.5 mmol) te  $\text{Fe}^0$  (0.005, 0.1 i 0.15 g/L). pH i intenzitet zračenja su u svim eksperimentima iznosili 3, odnosno 6 W. Navode kako se povećanjem vremena reakcije te smanjenjem početne koncentracije BT, pročišćavanje pospješuje. Povećanjem koncentracije vodikovog peroksida, degradacija BT se pospješuje sve do postizanja optimuma. Ipak u slučajevima visoke koncentracije peroksida, dolazi do reakcije s generiranim hidroksilnim radikalima te dolazi do smanjenja učinkovitosti pročišćavanja. Zaključuju kako je povećanjem koncentracije vodikovog peroksida i željeza postignut bolji stupanj uklanjanja BT, do određene točke u kojoj povećanje željeza dovodi do negativnog efekta. Optimalni uvjeti postignuti za uklanjanje 70% BT u 60 minuta su 15 mg/L BT, 0.10 g/L  $\text{Fe}^0$  te 1.5 mmol vodikovog peroksida.

U radu (Ahmed et al., 2021) provodila se razgradnja odabranih mikroonečišćivala, gena otpornih na antibiotike i bakterija otpornih na antibiotike. Pritom se koristio modificirani foto-Fentonov proces s etilendiamin- $\text{N,N}'$ -disukcininskom (EDDS) kiselinom za kelaciju  $\text{Fe(III)}$  iona te održavajući pH vrijednost u neutralnom području. Nadalje, kao vodene matrice korištene su ultračista voda i sintetska otpadna voda. Intenzitet zračenja iznosio je  $130 \text{ mW/cm}^2$ . Prije foto-Fentonove reakcije, provedena je fotoliza te je uočena perzistentnost BT prema fotolizi, dokazujući njegovu stabilnost. Pri omjeru  $\text{Fe(III):EDDS:H}_2\text{O}_2 = 0.1:0.2:0.3 \text{ mM}$ , uklonjeno je 99.2% BT u 10 minuta reakcije u ultračistoj vodi te gotovo 100% nakon 30 minuta. U sintetskoj otpadnoj vodi, nisu postignuti isti rezultati pročišćavanja BT. Naime, uklonjeno je manje od 30% BT. No, udvostručenjem omjera  $\text{Fe(III):EDDS:H}_2\text{O}_2$  postignuto je uklanjanje BT od 45.1%.

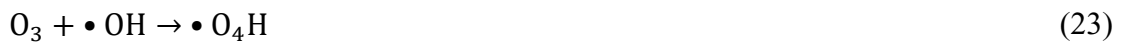
### 2.2.3. Ozonoliza

Ozon ( $\text{O}_3$ ) je jedno od najjačih oksidacijskih sredstava, te svoju primjenu često pronalazi u industriji. Ipak, zbog velikog redoks potencijala, korištenje ozona u pročišćavanju voda može rezultirati nastajanjem štetnih i neželjenih nusprodukata, naročito u smjesama organskih molekula, gdje ozon kida dvostruke ugljikove veze (Deng and Zhao, 2015; Pandis et al., 2022). Pandis et al., (2022) navodi dva moguća reakcijska mehanizma u vodenim otopinama (17), (18):





Vrsta i mehanizam nastajanja radikala ozonolizom ovisi o vrijednosti pH. Naime u alkalnome mediju hidroperoksilni radikal je nestabilan. Jednadžbama su prikazani mogući putevi (19) – (24) (Pandis et al., 2022):



Weiss et al., (2006) primjenjuju ozonolizu za uklanjanje 1H-benzotriazola, 4-tolitriazola i 5-tolitriazola iz uzorka otpadne vode. Autori uspoređuju stupanj uklanjanja BT i njegovih derivata konvencionalnom metodom aktivnim muljem u uređaju za pročišćavanje otpadnih voda, laboratorijskim membranskim bioreaktorom i ozonom. Konvencionalnom metodom uklonjeno je 37% BT te nezamjetna količina 4-TTri i 5-TTri. Korištenje ozona pokazalo se vrlo učinkovitim i uklonilo se gotovo 100% svih triju spojeva upuhivanjem 1 g O<sub>3</sub>/mg DOC. Autori zaključuju kako je primjena ozonolize u uklanjanju BT i njegovih derivata učinkovita metoda.

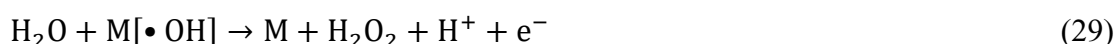
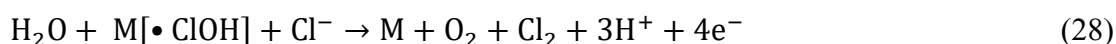
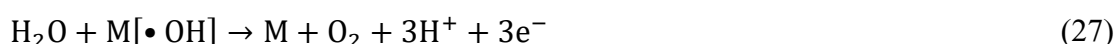
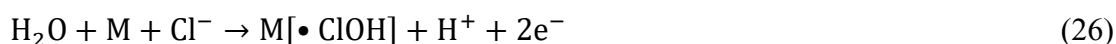
U radu (Zhang et al., 2020) ozonoliza se koristi za uklanjanje 1H-benzotriazola u prisustvu bromida (Br<sup>-</sup>). Naime, autori navode kako je veliki problem nastajanje kancerogenih bromata BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ukoliko influent sadrži bromide. Pritom se koristio katalizator LaCoO<sub>3</sub> zbog njegovih svojstava inhibicije nastajanja bromata te uklanjanja BT. Korišteno je 100 µg/L bromida, 10 mg/L BT i 0.25 g/L katalizatora u reaktoru efektivnog volumena 300 mL na čije se dno upuhivao ozon. Također, dodan je i amonijak zbog njegove uspješne eliminacije bromata. Autori istražuju na koji način vrijednosti koncentracije BT, katalizatora, bromida, amonijaka i pH utječu na dobivanje optimalnih rezultata uklanjanja BT i izbjegavanja nastajanja bromata. Korištenje katalizatora u kombinaciji s ozonom uvelike pospješuje razgradnju BT te je potrebna manja količina amonijaka za eliminaciju bromata.

#### 2.2.4. Elektrokemijska oksidacija

Anodna oksidacija je proces oksidacije koji se zbiva na anodi nekog elektrokemijskog sustava. Mehanizam se temelji na oksidaciji vode na površini elektrode prilikom kojeg nastaju hidroksilni radikali na površini anode, što je prikazano jednačbom (25) (Coha et al., 2021).



Ukoliko su u otopini prisutni kloridni anioni (što često i jest slučaj), dolazi do stvaranja klorohidroksilnog radikala koji utječe na smanjenje koncentracije organskih spojeva u otopini. Jednačbe reakcije do kojih dolazi u vodenoj otopini prikazane su s (26) – (29) (Coha et al., 2021):



Povećanjem gustoće električne struje, temperature, pH, trajanja reakcije te protoka, može se povećati učinkovitost uklanjanja onečišćivala iz otopine (Coha et al., 2021).

U radu (Prosen et al., 2020) uklanjao se 1H-benzotriazol koncentracije 1 mM metodom elektrooksidacije. Pritom, pratila se razgradnja u ovisnosti o parametrima kao što su: materijal od kojeg je sastavljena anoda (dijamantna elektroda dopirana borom na supstratu od niobija i mješavina oksida metala  $\text{IrO}_2$  i  $\text{RuO}_2$ ), gustoća električne struje (10 ili 20  $\text{mA/cm}^2$ ), elektrolit ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i vrijeme (30 – 150 min). Autori zaključuju kako se najbolji rezultati postižu pri korištenju veće vrijednosti gustoće električne struje u duljem vremenu eksperimenta. Naime, nakon 150 min uklonjeno je 97.9% BT u prisutnosti sumporne kiseline kao elektrolita.

#### 2.2.5. Fotokataliza

Od svih naprednih oksidacijskih procesa, fotokataliza se pokazala kao najbolje rješenje s ekonomskog i inženjerskog aspekta za primjenu u industriji. Općenito, fotokataliza se može provoditi u različitim fazama: plinskoj, čistoj organskoj tekućini ili vodenim otopinama (Schneider et al., 2016). Nadalje, ona može biti homogena ili heterogena. U homogenoj fotokatalizi, reaktant i fotokatalizator se nalaze u istoj fazi (npr. oboje su

plinovi). Primjer homogene fotokatalize su foto-Fenton sustavi. U heterogenoj fotokatalizi, reaktant i fotokatalizator su u različitim fazama (Dionysiou et al., 2016).

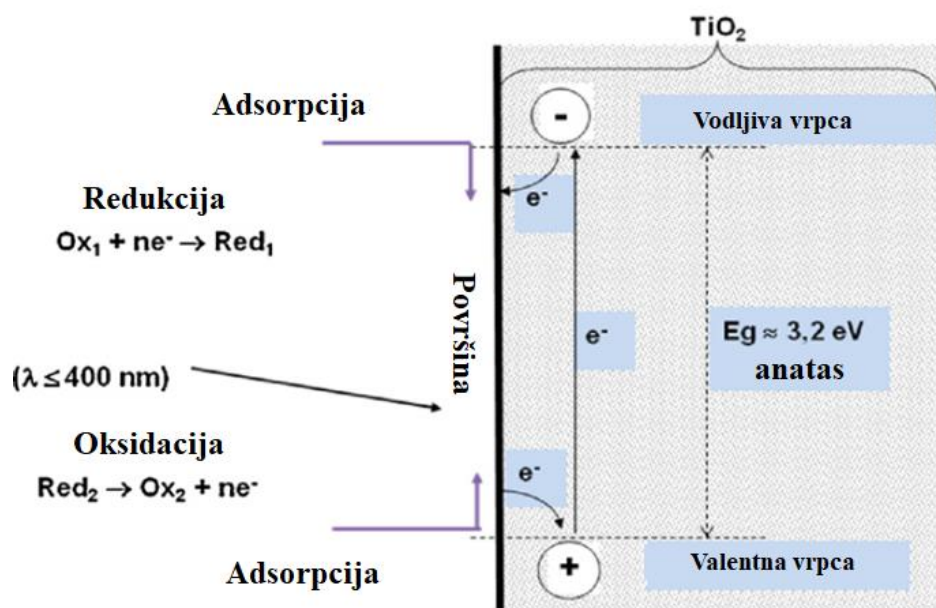
### **2.2.5.1. Princip heterogene fotokatalize**

Princip, odnosno mehanizam heterogene fotokatalize je iznimno kompleksan. Mehanizam heterogene fotokatalize se može prikazati idućim koracima (Augugliaro et al., 2019; Herrmann, 2017):

- i. Prijenos reaktanata na površinu fotokatalizatora
- ii. Difuzija reaktanata u pore fotokatalizatora
- iii. Adsorpcija reaktanata na površinu pora
- iv. (Foto)reakcija reaktanata s adsorbiranim molekulama
- v. Desorpcija produkata iz pora materijala
- vi. Difuzija produkata s materijala
- vii. Difuzija produkata kroz granični sloj fotokatalizatora

Augugliaro et al., (2019) navodi kako se na korake od i. do vii. može utjecati promjenom varijabli u dinamici samog fluida. Nadalje, na korake ii. i vi. se također može utjecati, promjenom strukture materijala, odnosno tijekom same sinteze fotokatalizatora.

Princip heterogene fotokatalize temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja (fotona) specifične valne duljine za poluvodički materijal, tzv. fotokatalizator. Tada dolazi do ekscitacije, odnosno pobuđivanja elektrona. To svojstvo se pripisuje tome, što poluvodiči u svojoj elektronskoj strukturi posjeduju praznu vodljivu vrpcu (eng. *Conduction Band*, CB) i popunjenu valentnu vrpcu (eng. *Valence Band*, VB) u koju elektroni prelaze u viši energetske razred a koje su međusobno odvojene tzv. zabranjenom zonom (Slika 2). (Frederichi et al., 2021; Herrmann, 2017).



Slika 2 Procesi nastajanja parova elektron/šupljina u fotokatalizatoru (Herrmann, 2010)

Slika 2 prikazuje (na primjeru TiO<sub>2</sub>) kada se fotokatalizator izloži zračenju fotona, čija je energija jednaka ili veća energiji zabranjene zone, dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina (30). Nastali (foto)elektroni prelaze u vodljivu vrpca a pozitivno nabijene (foto)šupljine zaostaju u valentnoj vrpci. Nadalje, u prisutnosti fluida (tekućina ili plin), dolazi do adsorpcije molekula te sukladno redoks potencijalu adsorbenta, elektroni se prenose prema molekuli akceptora (31), a šupljina zaostaje s donorom (32) (Herrmann, 2017; Pelaez et al., 2012a). Parovi elektron/šupljina se rekombiniraju, oslobađajući energiju u obliku topline. Pozitivno nabijene šupljine u valentnoj vrpci reagiraju s hidroksilnim ionima ili vodom, stvarajući tako hidroksilne radikale. Elektroni iz vodljive vrpce reagiraju s molekulama kisika, stvarajući tako anione superoksidnih radikala. Tako nastali radikali podliježu reakcijama s molekulama onečišćivala, transformirajući ih do CO<sub>2</sub>, vode i mineralnih kiselina (Frederichi et al., 2021).



Svojstva fotokatalizatora ovise o (Liang et al., 2014):

- i. Poziciji energetskega razreda
- ii. Mobilnosti i prosječnom životnom vijeku generiranih fotoelektrona i fotošupljina

- iii. Apsorpcijskom koeficijentu
- iv. Načinu provedbe eksperimenata

Fotoaktivnost ovisi o načinu sinteze fotokatalizatora, odnosno o fizikalno-kemijskim svojstvima materijala.

### 2.2.5.2. Fotokatalizatori

Različiti materijali mogu biti korišteni u heterogenoj fotokatalizi. Najčešće su to oksidi i sulfidi metala kao što su TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnS, itd. Općenito, fotokatalitički materijal mora imati kristaliničnu strukturu. Naime, apsorpcija zračenja te posljedično generacija parova elektron/šupljina moguća je jedino u poluvodičima s prostorno uređenom kristalnom strukturom (Augugliaro et al., 2019). Nadalje, idealan fotokatalizator jest onaj koji je kemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan, jednostavan za sintezu i korištenje, aktivan pod sunčevim zračenjem, jeftin i neštetan za ljude i okoliš (Augugliaro et al., 2019; Herrmann, 1999). Da neki poluvodički materijal bude fotokatalizator, odnosno da sudjeluje u reakcijama prijenosa elektrona na adsorbirane molekule, ovisi o energetskej vrpici poluvodiča i o redoks potencijalu adsorbirane molekule. To znači, da fotokatalizator mora imati redoks potencijal veći od redoks potencijala para H<sub>2</sub>O/•HO koji iznosi -2,8 V. Par H<sub>2</sub>O/•OH namjerno je odabran s obzirom na njegovu učestalu primjenu u naprednim oksidacijskim procesima (Jović and Tomašić, 2011). U tablici (Tablica 5) su prikazani poluvodiči koji se najčešće koriste u fotokatalizi s pripadajućim širinama zabranjene zone u pripadajućem elektrolitu pri pH 1.

Tablica 5 Poluvodiči s pripadnim vrijednostima energetskih procjepa (Malato et al., 2009)

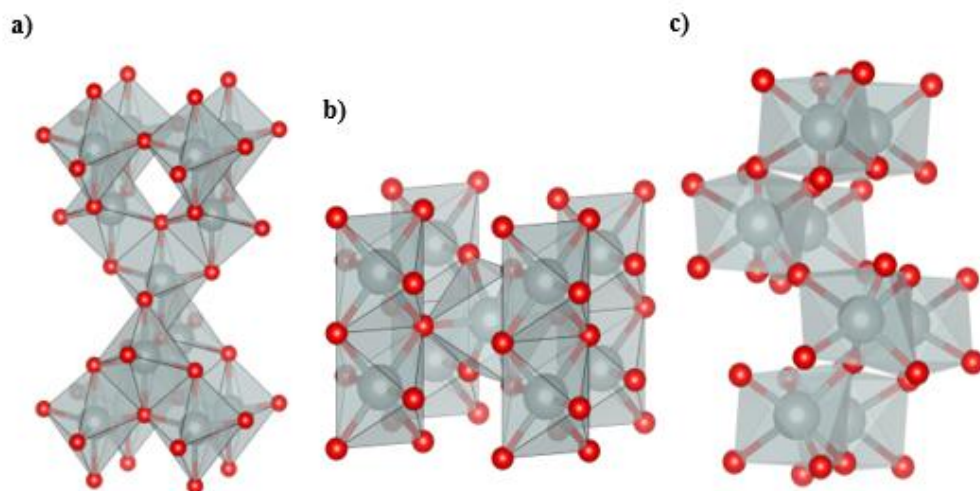
Poluvodič	Energetski procjep u vodenom elektrolitu pri pH 1 (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.2
ZnO	3.2
WO <sub>3</sub>	2.8
CdS	2.5
GaP	2.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2
CdSe	1.7

Iako imaju pogodnu širinu zabranjene zone, odnosno energetski procjep, ne mogu svi poluvodički materijali biti praktični fotokatalizatori (Schneider et al., 2016). Tako, (Malato et al., 2009) navodi kako poluvodiči CdS i GaP mogu adsorbirati vidljivi dio

zračenja prilikom čega nastaju radikali na njihovoj površini. Usprkos tome, navode kako uslijed višestrukih ciklusa fotokatalize navedeni poluvodiči podliježu razgradnji te pritom nastaju toksični produkti te se njihovo korištenje izbjegava.

Fotokatalizatori se mogu nalaziti suspendirani u nekom mediju (npr. voda) ili imobilizirani na nosač. Ako se fotokataliza primjenjuje u tekućoj fazi, korištenje suspenzije predstavlja problem. Naime, zbog veličine čestica odvajanje fotokatalizatora od pročišćene vode je složen i ekonomski neisplativ proces. Zbog toga je korištenje suspenzije u pročišćavanju voda ograničeno na male laboratorijske sustave. Korištenje imobiliziranog fotokatalizatora je stoga isplativije a također se lakše reciklira nakon korištenja (Pichat, 2013).

Brojnim istraživanjima i eksperimentima utvrđeno kako najbolje performanse za fotokatalizu posjeduje  $\text{TiO}_2$ , koji se koristi u istraživanju i ovoga rada. Titanov (IV) oksid, odnosno  $\text{TiO}_2$  je spoj koji se pojavljuje u tri alotropske modifikacije: anatas, rutil i brukit (Slika 3) (Pelaez et al., 2012a). Svojstva alotropskih modifikacija prikazana su u tablici (Tablica 6):



Slika 3 Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$  – a) anatas, b) rutil i c) brukit

Tablica 6 Svojstva anatasa i rutila (Pelaez et al., 2012b)

Svojstvo	Anatas	Rutil
Molekulska masa (g/mol)	79.88	79.88
Temperatura taljenja (°C)	1825	1825
Temperatura vrelišta (°C)	2500-3000	2500-3000
Apsorpcija zračenja (nm)	< 390	< 415
Tvrdoća po Mohru	5.5	6.5-7.0
Indeks refrakcije	2.55	2.75
Dielektrična konstanta	31	114
Kristalna rešetka	Tetragonska	Tetragonska
Parametri rešetke (Å)	a = 3.78 c = 9.52	a = 4.59 c = 2.96
Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	3.79	4.13
Duljina Ti-O veze (Å)	1.94 (4) 1.97 (2)	1.95 (4) 1.98 (2)

Razlika modifikacija se očituje u duljini veza u strukturi. Naime, u anatasu udaljenost veza Ti-Ti su veće nego u rutilu dok su veze Ti-O kraće. Nadalje, alotropske modifikacije TiO<sub>2</sub> imaju različite energije zabranjene zone: 3.0 eV za anatas i brukit, odnosno 3.2 eV za rutil. Za anatas, potencijal vodljive vrpce (CB) iznosi -0.51 V pri pH 7, što omogućuje redukciju adsorbiranog kisika ( $E^0_{(O_2/O_2^{\cdot-})} = -0.33$  V i  $E^0_{(O_2/HO_2^{\cdot-})} = -0.45$  V) dok potencijal valentne vrpce (VB) iznosi +2.69 V pri pH 7, omogućujući oksidaciju vode i nastajanje hidroksilnih radikala ( $E^0_{(H_2O/O_2)} = 0.82$  V i  $E^0_{(OH^{\cdot}/OH)} = 2.29$  V). Za rutil, potencijal CB iznosi -0.31 V pri pH 7, pa je time nemoguće da rutilna faza provede redukciju kisika (-0.33 V) (Belver et al., 2019). Nadalje, anatas pokazuje veću fotoaktivnost naspram ostalih modifikacija. Zbog tih svojstava, TiO<sub>2</sub> se u fotokatalitičke svrhe često koristi kao smjesa dvije alotropske modifikacije anatas:rutil u omjeru 80:20. Takva smjesa pokazuje najbolje fotokatalitičke performanse, a komercijalno ime je Degussa P25® (Belver et al., 2019). (Pelaez et al., 2012a) objašnjava dobra svojstva P25 time, što je redoks potencijal vodljive vrpce rutila pozitivnije nego kod anatasa. To omogućuje rutilnoj fazi da se ponaša kao ponor za fotogenerirane elektrone iz vodljive vrpce anatasa. Time se smanjuje brzina rekombinacije a poboljšava učinkovitost fotokatalizatora. (Hurum et al., 2003) u svom istraživanju navode kako se dobre karakteristike Degussa P25® mogu podijeliti na tri točke:

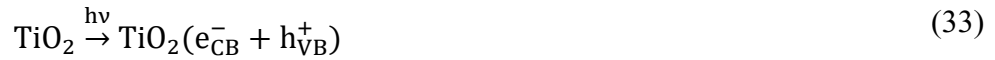
- i. Manji energetski procjep u rutilu omogućava fotoaktivnost i u vidljivom dijelu spektra

- ii. Stabilizacijom naboja uslijed prijelaza elektrona s rutila (viši energetska nivo) na anatas (niži energetska nivo) smanjuje se brzina rekombinacije
- iii. Male veličine čestica anatasa i rutila poboljšavaju katalitičku aktivnost

Općenito, detaljan mehanizam fotokatalize na površini TiO<sub>2</sub> nije u potpunosti poznat, pretpostavlja se mehanizam koji se sastoji od nekoliko faza (Despotović, 2014):

i. *Fotoekscitacija*

U ovoj fazi dolazi do pobuđivanja TiO<sub>2</sub> uslijed iradijacije njegove površine fotonima, te nastanak parova elektron/šupljina (33) – (35).



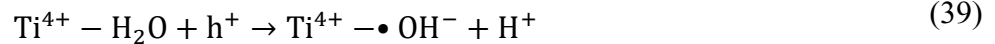
ii. *Difuzija*

Dolazi do difuzije molekula vode i supstrata te njihova adsorpcija na površini TiO<sub>2</sub> (36), (37).



iii. *Zarobljavanje šupljina i elektrona na površini TiO<sub>2</sub>*

Reakcije na površini prikazane jednažbama (38) – (42).



iv. *Rekombinacija*

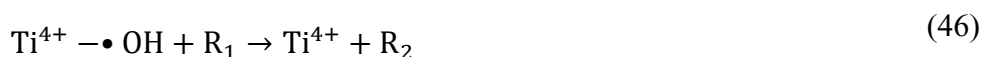
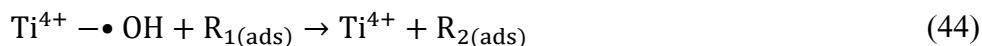
Parovi elektron/šupljina se mogu rekombinirati na površini ili u unutrašnjosti fotokatalizatora, uz oslobađanje topline (43).





v. *Oksidacija*

Proces oksidacije adsorbiranih i slobodnih organskih molekula sa OH• radikalima (44) – (47).

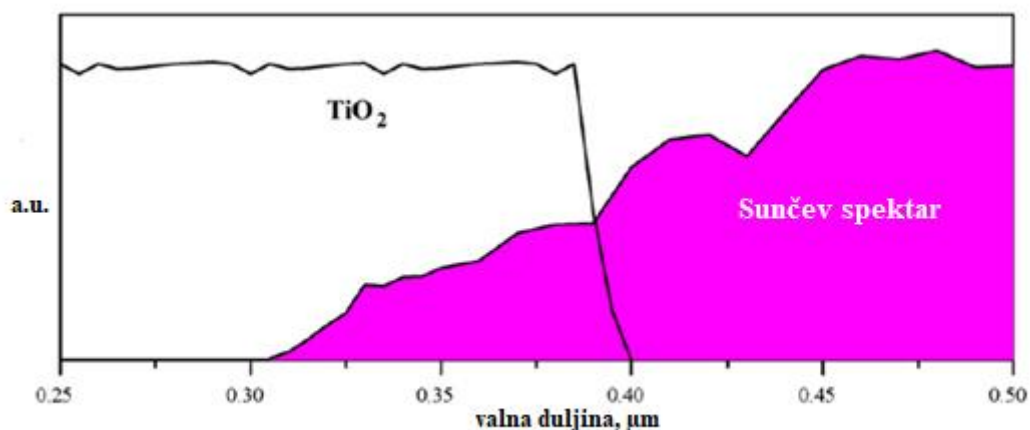


Nasr et al., (2018) objašnjava kako postoji više dimenzionalnih oblika TiO<sub>2</sub> nanostruktura. Tako 0D, 1D i 2D strukture pokazuju različita fotokatalitička svojstva a dobivaju se na različite načine. Na veličinu, morfologiju i strukturu TiO<sub>2</sub> nanočestica utječu koncentracija prekursora, pH, temperatura, čistoća korištenih kemikalija i vrijeme sinteze. Nadalje, u tablici (Tablica 7) autor navodi načine sinteze pojedinih oblika TiO<sub>2</sub> nanočestica:

Tablica 7 Tablični prikaz nanostruktura, oblika nanočestica te pripadni način dobivanja (Nasr et al., 2018)

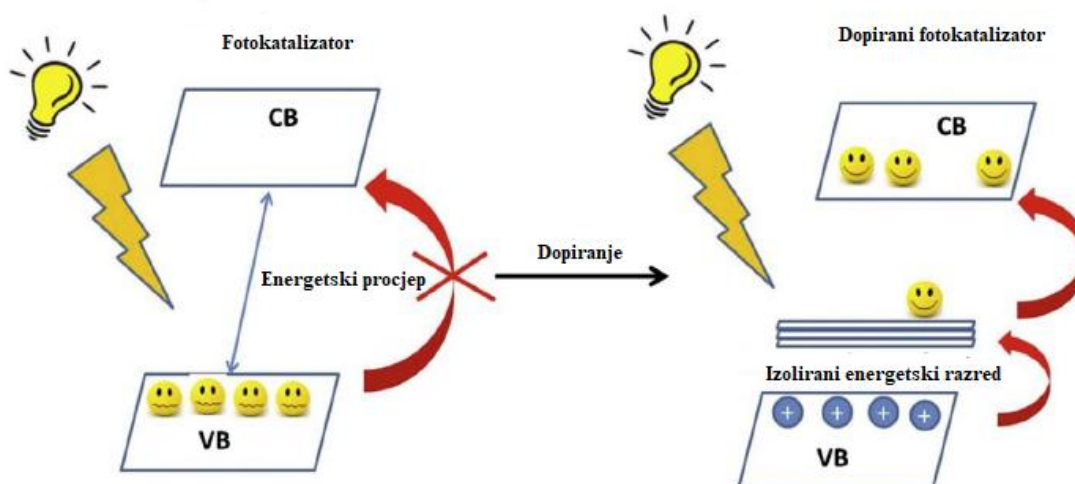
Nanostruktura	Oblik čestica	Način dobivanja
0D	Nanosfere	Solvotermalna metoda, tehnika elektrodepozicije
1D	Nanovlakna, nanorodovi, nanocijevčice	Elektrospining, hidrotermalna metoda, metoda elektrokemijske anodizacije, sol-gel
2D	Različite strukture	Spin coating, Dip coating, kemijsko taloženje parom, taloženje sloja atoma

Ipak, ukoliko se provodi solarna fotokataliza, TiO<sub>2</sub> pokazuje određene nedostatke. Na slici (Slika 4) je prikazan Sunčev spektar i spektar apsorpcije TiO<sub>2</sub>, te je vidljivo kako TiO<sub>2</sub> apsorbira samo jedan mali dio sunčeva zračenja, što iznosi ~ 5% (Malato et al., 2009).



Slika 4 Apsorpcijski spektar TiO<sub>2</sub> i spektar sunčevog zračenja

Taj se nedostatak umanjuje intervencijom u elektronske i morfološke modifikacije TiO<sub>2</sub>. Jedan od načina je dopiranje anatasa kako bi se izbjegla velika brzina rekombinacije parova elektron/šupljina. Pritom, fotoaktivnost dopiranog TiO<sub>2</sub> ovisi o dopantu, njegovoj količini i načinu sinteze. Kao dopanti se koriste metali tzv. „rijetke zemlje“ (Sc, Y i lantanidi), plemeniti metali (Pt, Pd, Ag, Au), prijelazni metali (Cu, Fe, Cr, Mn, itd.) i nemetali (N, C). Pri dopiranju fotokatalizatora dolazi do sužavanja energetskog procjepa između valentne i vodljive vrpce. Pri dopiranju TiO<sub>2</sub> sužava se procjep između valentne vrpce O 2p i vodljive vrpce Ti 3d, odnosno stvara se među-energetski razred za elektrone iz valentne vrpce (Slika 5) (Byrne et al., 2018).



Slika 5 Princip sužavanja energetskog procjepa (Byrne, Subramanian and Pillai, 2018)

Saqib et al., (2016) u svom radu navodi kakav utjecaj imaju metali rijetke zemlje na fotokatalitičku aktivnost TiO<sub>2</sub>. Zaključuju kako se dopiranjem Ln(III) ionima povećavaju

površinski „defekti“, odnosno slobodna mjesta kisika i Ti(III) ioni. Oni dovode do smanjenja brzine rekombinacije parova elektron/šupljina. Također, Ln(III) ima veći ionski radijus od Ti(IV), samim time se povećava specifična površina fotokatalizatora. Nadalje, ukoliko se dodatno dopira metalnim ionima (eng. co-doping), npr. ionima željeza ili srebra, dolazi do dodatnog poboljšanja aktivnosti fotokatalizatora.

Marschall and Wang, (2014) u svom radu govori mogućnostima dopiranja  $\text{TiO}_2$  nemetalima, kao što su dušik, ugljik, fluor, bor, jod. N-dopirani  $\text{TiO}_2$  se može sintetizirati različitim metodama. Kao moguće metode navodi: prskanje, impulsno lasersko taloženje, vakuumsko taloženje, solvotermalne metode, sol-gel postupak itd. Kao izvor dušika koriste struju čistoga dušika (Shi et al., 2012), amonijak (Zheng et al., 2013), dietilentriamin (Kim et al., 2013), EDTA (Etacheri et al., 2010), itd. Autori navode kako se dopiranje dušikom pokazalo najefikasnijim nemetalnim dopiranjem. Razlog tome može se objasniti na nekoliko načina:

- i. Prema (Wang et al., 2012), atom dušika se zamjenjuje s atomom kisika u strukturi  $\text{TiO}_2$  i tako formira izolirani energetska razred iznad valentne vrpce. Navode kako iradijacija UV zračenjem pobuđuje elektrone u valentnoj vrpci i u izoliranom energetska razredu, dok iradijacija Vis zračenjem pobuđuje elektrone u izoliranom energetska razredu.
- ii. Cao et al., (2011) objašnjavaju kako zbog blizine energetska stanja N 2p i O 2p, dolazi do sužavanja zabranjene zone fotokatalizatora te aktivnosti N dopiranog  $\text{TiO}_2$  u Vis području.
- iii. U radu (Ihara, 2003) navode kako su kisikovi atomi, koji se nalaze na granicama strukture, stabilizirani u prisutnosti dušika. Nadalje, kao rezultat stabiliziranja naboja, fotokatalizator je aktivan u Vis području.

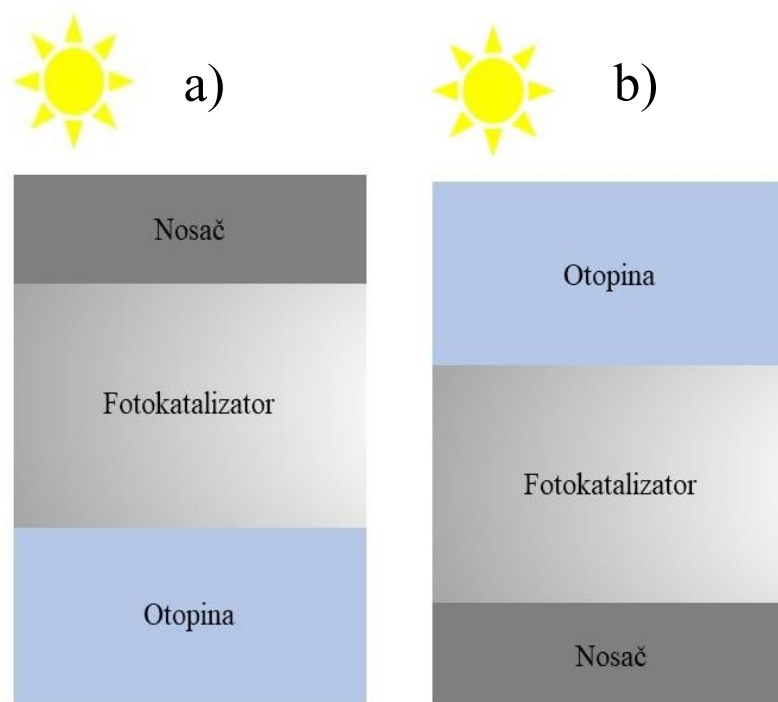
U ovome radu, uz  $\text{TiO}_2$  P25, koristi se i  $\text{TiO}_2$  dopiran CNT. Stoga će se dalje u tekstu dati kratki pregled C dopiranog  $\text{TiO}_2$ .

Etacheri et al., (2013) objašnjava kako dolazi do pomaka u apsorpciji vidljivog djela zračenja u C-dopiranom  $\text{TiO}_2$ . Naime, dopiranjem  $\text{TiO}_2$  atomima ugljika uvodi se novi energetska nivo C 2p blizu valentne vrpce  $\text{TiO}_2$  (O 2p). Dopiranjem ugljikom povećava se aktivna površina fotokatalizatora, što dovodi do poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti. Kao dopant se mogu koristiti ugljikove nano cjevčice (eng. *Carbon nanotubes*, CNT). CNT je izuzetno dobar materijal, zahvaljujući šupljaj strukturi, visokoj elektrokemijskoj stabilnosti, visokoj sposobnosti adsorpcije i dobrom omjeru površina: volumen.

U radu (Marques et al., 2013), TiO<sub>2</sub> je dopiran CNT kompozitom. Kao modalno onečišćivalo koristio se kofein, koncentracije 50 mg/L. Pritom se koristio komercijalni TiO<sub>2</sub> Evonik i Sigma-Aldrich i također laboratorijski sintetiziran sol-gel metodom i kalciniran na 600°C. CNT se funkcionalizirao metodom koja je opisana u radu. Za dopiranje, pripremljeni CNT disperziran je u vodi, stavljen u ultrazvučnu kupelj te je naknadno dodan TiO<sub>2</sub>. Tako su pripremljeni fotokatalizatori različitih masenih udjela CNT. Vrijeme trajanja eksperimenata iznosilo je 180 minuta. Svi su fotokatalizatori pokazali dobru aktivnost, te je nekima postignuto potpuno uklanjanje kofeina iz otopine. Kao najbolji fotokatalizator pokazao se Sigma-Aldrich TiO<sub>2</sub> dopiran s 20% funkcionaliziranim CNT.

### **2.2.5.3. Fotoreaktori**

Fotokataliza se danas primjenjuje u različitim područjima, a neka od njih su pročišćavanje voda, pročišćavanje plinova (zraka), proizvodnja vodika i alternativnih goriva te za sintezu organskih spojeva. Ovisno o primjeni, potrebno je dizajnirati adekvatan reaktorski sustav kako bi proces fotokatalize bio najbolje iskorišten. Stoga, prilikom dizajna reaktora, potrebno je znati parametre koji utječu na proces, a to su izvor zračenja, tj. osvjetljenost reaktora, geometrija sustava (cijevni, anularni, pločasti, itd.), materijal od kojeg je izrađen reaktor, način rada (šaržni, protočni) te ostale procesne parametre kao što su protok fluida, miješanje itd. (Oliveira de Brito Lira et al., 2021). Fotoreaktor mora imati visoku sposobnost „prikupljanja“ fotona, stoga je važno da njegova površina bude u potpunosti izložena zračenju. Materijal od kojeg je izrađen reaktor mora propuštati zračenje do površine fotokatalizatora, te mora biti stabilan i kemijski inertan. Fotoreaktori su najčešće izrađeni od kvarcnog ili borosilikatnog stakla koje propušta zračenje i u UV dijelu (Alfano and Cassano, 2009). S obzirom da je potrebno osigurati dobar kontakt između fotokatalizatora i reaktanata, protok i miješanje su također bitan parametar (Cassano and Alfano, 2005). Kako je već navedeno, fotokatalizator se u reaktoru može nalaziti u suspendiranome stanju ili imobiliziran na nosač. Radi jednostavnosti procesa najčešće se koristi imobiliziran na nosač, no pritom je važan način postavljanja fotokatalizatora. Na slici (Slika 6) je prikazana mogućnost postavljanja fotokatalizatora u reaktoru (Fernandez-Ibañez et al., 2021).



Slika 6 Mogući položaj imobiliziranog fotokatalizatora u otopini s obzirom na izvor zračenja (Fernandez-Ibañez et al., 2021)

Na slici (Slika 6a) je fotokatalizator postavljen prema izvoru zračenja. U tom slučaju, konstanta reakcije će se povećati s povećanjem debljine filma fotokatalizatora do točke saturacije, u kojoj povećanje debljine filma nema utjecaja na konstantu reakcije. Fluks zračenja također utječe na optimalnu debljinu. Prilikom slabog zračenja, tanji film će postići istu konstantu reakcije, kao i pod jačim zračenjem. Stoga se, u ovom slučaju, preporučuje deblji nanos filma (4-10  $\mu\text{m}$ ). Ipak, intenzitet zračenja će se smanjiti putem do površine fotokatalizatora zbog apsorpcije fotona u otopinu, kroz koju zračenje prolazi. Rezultat je manja količina apsorbiranih fotona te manja konstanta reakcije u odnosu na slučaj gdje je fotokatalizator postavljen od izvora zračenja. U slučaju (b), količina fotokatalizatora je kritična. Ukoliko je manja od optimalne količine, manje fotona se apsorbira što dovodi do manjka proizvedenih radikala. Ako je veća od optimalne količine, rezultat je veća apsorpcija fotona, no istovremeno se povećava duljina difuzija i dolazi do brže rekombinacije parova elektron/šupljina (Fernandez-Ibañez et al., 2021).

#### 2.2.5.4. Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Pod pojmom fotokataliza podrazumijeva se promjena brzine kemijske reakcije kada poluvodič, odnosno fotokatalizator apsorbira kvant zračenja. Fotokataliza nekog

heterogenog sustava može se prikazati u dva koraka – procesi fotoadsorpcije/desorpcije i fotoekscitacije. Fotoadsorbirane molekule se mogu ponašati kao „hvatači“ elektrona. U savršenoj kristalnoj rešetci, apsorpcija rezultira s (i) pobuđivanjem elektrona u valentnoj vrpici te njihovim prelaskom u vodljivu vrpcu, pritom stvarajući parove elektron/šupljina. U nesavršenoj rešetci, zbog deformacija u strukturi, dolazi do vanjske apsorpcije zračenja, i to konkretno (ii) apsorpcije fotona zbog generacije pobuđenih defekata i parova elektron/šupljina te (iii) apsorpcije fotona zbog ionizacije defekata te promjene u njihovoj elektronskoj strukturi (Liang et al., 2014).

Adsorpcija molekula na neki poluvodič u vodenoj otopini može se objasniti dvama mehanizmima: Langmuir-Hinshelwood (LH) i Eley-Rideal (ER) mehanizam. Najčešće se koristi LH mehanizam (Herrmann, 2017).

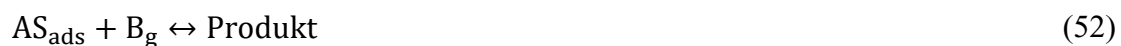
LH mehanizam objašnjava interakcije nosioca naboja s adsorbiranim molekulama, koje sudjeluju u kemijskim reakcijama na površini fotokatalizatora. Jednadžbama (48) – (50) je pojednostavljeno prikazan mehanizam reakcija (Herrmann, 2017):



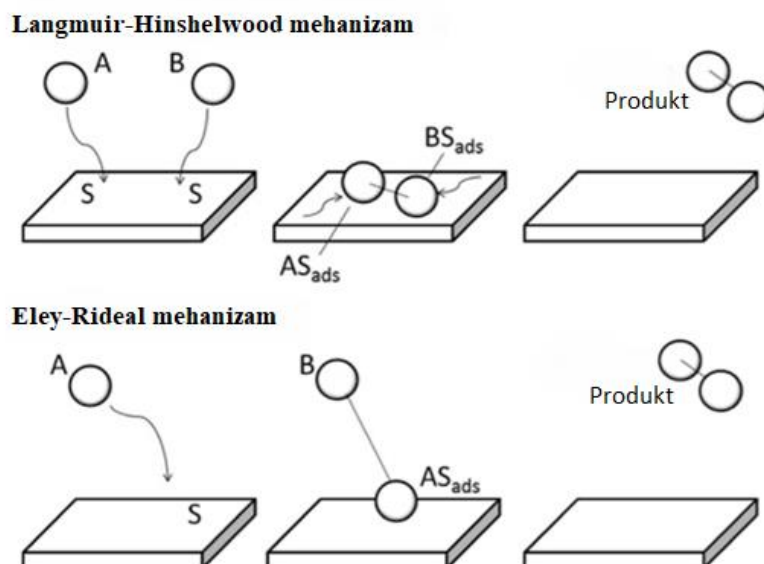
gdje su A i B reaktanti a S je površina fotokatalizatora. Također, objašnjava kinetiku reakcija koje se zbivaju na samoj površini fotokatalizatora te se koristi za degradaciju organskih tvari u tekućoj ili plinovitoj fazi. Dvije su glavne pretpostavke LH modela (Liang et al., 2014):

- (i) Cijelo vrijeme je uspostavljena adsorpcijska ravnoteža i brzina kemijske reakcije je manja od brzine adsorpcije/desorpcije
- (ii) Pretpostavlja se da do reakcije dolazi između adsorbiranih molekula čija je koncentracija na površini u ravnoteži s koncentracijom tvari u fluidu, pa je određujuća brzina reakcije na površini fotokatalizatora

ER mehanizam se koristi za objašnjavanje interakcije između molekula i centara na površini fotokatalizatora, koji pokreću kemijske procese. Ovdje se samo jedan reaktant adsorbira, dok drugi sudjeluje u reakciji bez adsorpcije (51) i (52) (Liang et al., 2014).



Na slici (Slika 7) su prikazane reakcije oba mehanizama.

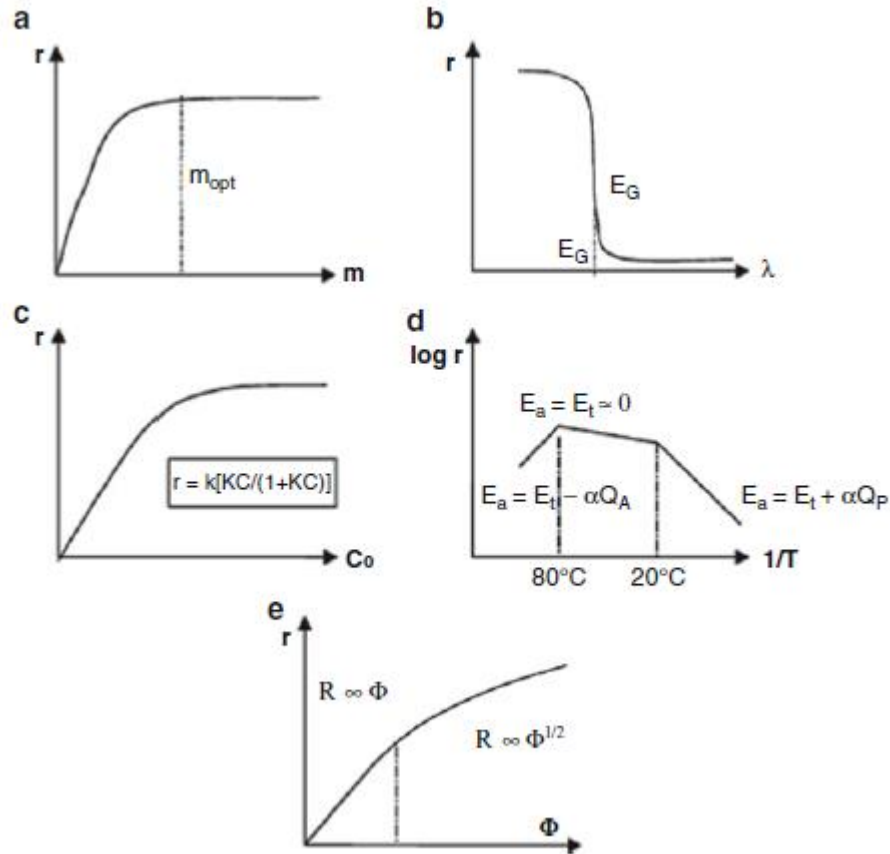


Slika 7 Mehanizmi adsorpcije/desorpcije reaktanata na površini fotokatalizatora (Liang et al., 2014)

Nadalje, (Jović and Tomašić, 2011) navode kako se fotokatalitička reakcija ne odvija u masi fluida već na granici faza, a prijenos tvari difuzijom može imati utjecaj na adsorpciju molekula na površini fotokatalizatora a time i određivati brzinu kemijske reakcije.

### 2.2.5.5. Parametri koji utječu na fotokatalitičke reakcije

U ovome poglavlju dan je kratak pregled pojedinih parametara koji utječu na provedbu fotokatalitičkih reakcija. Na slici (Slika 8) skupno su prikazani grafovi brzina kemijskih reakcija u ovisnosti s nekim parametrom (Herrmann, 2010).



Slika 8 Parametri koji utječu na brzinu fotokatalitičke reakcije: a) masa fotokatalizatora, b) valna duljina zračenja, c) početna koncentracija reaktanta, d) temperatura, e) tok zračenja (Herrmann, 2010)

*Masa fotokatalizatora.* Neovisno o fotoreaktoru koji se koristi, brzina kemijske reakcije je direktno proporcionalna masi fotokatalizatora (Slika 8a). Odnosno, brzina kemijske reakcije proporcionalna je konstanti kemijske reakcije  $k$  i broju aktivnih centara na površini fotokatalizatora  $n_T$ , što je prikazano jednadžbom (53) (Herrmann, 2017):

$$r = k * n_T = k * d * m * S_{BET} \quad (53)$$

gdje je  $d$  prosječna gustoća aktivnih centara na površini fotokatalizatora,  $m$  je masa fotokatalizatora a  $S_{BET}$  je specifična površina fotokatalizatora.

Ukoliko se fotokatalizator koristi u obliku suspenzije, postoji određena koncentracija do koje su sve čestice, odnosno njihove površine, izložene zračenju. Ukoliko je koncentracija fotokatalizatora prevelika, zamućenost suspenzije onemogućuje prodiranje zračenja, odnosno dolazi do raspršenja zračenja, te na taj način umanjuje uspješnost fotokatalize (Malato et al., 2009). Nadalje, (Carp et al., 2004) navodi kako kod visoke koncentracije  $TiO_2$  dolazi do stvaranja hidroperoksil radikala koji su manje reaktivni nego hidroksilni radikali (54), (55).





Stoga se preporučuje optimalna masena koncentracija suspenzije  $\text{TiO}_2$  u rasponu od 0.15 – 8 g/L (Carp et al., 2004), odnosno 0.2 – 2.5 g/L ukoliko je put svjetlosti duljine nekoliko centimetara (Herrmann, 2017).

Ukoliko se fotokatalizator imobilizira na nosač, također postoji optimalna debljina sloja filma (Carp et al., 2004; Despotović, 2014). Deblji filmovi su pogodniji za fotokatalitičku oksidaciju, no povećanjem debljine filma povećava se otpor prijenosu tvari kroz fotokatalizator, što pogoduje rekombinaciji parova elektron/šupljina (Jović and Tomašić, 2011).

*Valna duljina zračenja.* Valna duljina zračenja koja se primjenjuje tijekom fotokatalize ovisi o fotokatalizatoru, odnosno njegovoj energiji zabranjene zone  $E_g$  (Slika 8b). Tako je primjerice  $\text{TiO}_2$ , koji posjeduje  $E_g = 3.02 \text{ eV}$ , potrebno dovesti valnu duljinu  $\lambda \leq 400 \text{ nm}$  (Herrmann, 2017). Odnosno, širina  $E_g$  ne utječe na fotokatalitičku razgradnju ako je valna duljina upadnog zračenja dovoljna za pobudu elektrona. Pritom se kao izvori zračenja upotrebljavaju lampe različitih izvedbi, najčešće u zatvorenim tipovima reaktora. Osim vrste lampi, bitan je i njen položaj u reaktoru, jer je potrebno osigurati jednoliku osvjetljenost sustava (Jović and Tomašić, 2011).

*Početna koncentracija reaktanta.* Početna koncentracija reaktanata u sustavu znatno utječe na kinetiku fotokatalitičke reakcije (Slika 8c). Kako je već navedeno, kinetika prati LH mehanizam s izrazom za brzinu kemijske reakcije (56) (Herrmann, 2017):

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1 + KC}\right) \quad (56)$$

gdje je  $k$  konstanta kemijske reakcije,  $K$  je konstanta adsorpcije u ravnoteži,  $C$  je koncentracija reaktanta a  $\theta$  je pokrivenost površine fotokatalizatora.

Za jako razrijeđene sustave ( $C < 10^{-3} \text{ M}$ ),  $KC$  postaje  $\ll 1$  a reakcija je pseudo prvog reda, dok je pri koncentracijama  $> 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ( $KC \gg 1$ ) brzina kemijske reakcije najveća i nultog je reda. Za plinske sustave, koncentracija se zamjenjuje parcijalnim tlakom, te se dobiva jednadžba (57) (Herrmann, 2017):

$$r = k\theta = k\left(\frac{KP}{1 + KP}\right) \quad (57)$$

(Jović and Tomašić, 2011) navodi kako se brzina razgradnje nekog onečišćivala smanjuje s povećanjem njegove početne koncentracije. Naime, taj fenomen objašnjavaju na nekoliko načina:

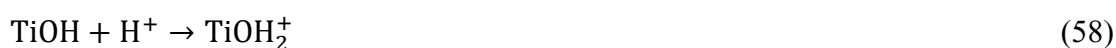
- (i) Na površini fotokatalizatora postoji ograničen broj aktivnih mjesta, te se pri većim koncentracijama onečišćivala sva slobodna mjesta popune i daljnje povećanje početne koncentracije ne utječe na konverziju.
- (ii) Između parova elektron/šupljina i njihove reakcije s molekulama onečišćivala postoji dinamička ravnoteža, gdje svaki od stupnjeva može biti najsporiji i tako ograničavati ukupnu brzinu reakcije. Pri malim početnim koncentracijama reaktanta, kemijska reakcija određuje ukupnu brzinu reakcije te zbog toga konverzija raste povećanjem početne koncentracije. Pri velikim početnim koncentracijama, procesi nastajanja parova elektron/šupljina su dominantni te se brzina konverzije smanjuje povećanjem početne koncentracije ili ostaje konstantna.

Tijekom fotokatalize, međuprodukti koji nastaju mogu se adsorbirati na površinu fotokatalizatora i tako zauzeti aktivne centre.

*Temperatura.* Općenito, fotokatalitičke reakcije ne ovise u većoj mjeri o temperaturi, stoga je proces atraktivan za pročišćavanje voda i zraka jer nije potrebno dovoditi i trošiti dodatnu energiju za sustav. Prava energija aktivacije ( $E_t$ ), naprema pravoj konstanti kemijske reakcije jednaka je nuli, dok je prividna energija aktivacije ( $E_a$ ) veoma malih vrijednosti u temperaturnom području  $20^\circ\text{C} \leq \theta^\circ\text{C} \leq 80^\circ\text{C}$ . Ipak, pri niskim temperaturama ( $-40^\circ\text{C} \leq \theta^\circ\text{C} \leq 0^\circ\text{C}$ ), primarno za plinovite sustave, aktivnost se smanjuje. Pri temperaturama višim od  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ , također dolazi do smanjene aktivnosti fotokatalizatora ali i fotokatalize što se pripisuje i smanjenoj topljivosti kisika (Slika 8d) (Herrmann, 2017). (Gaya and Abdullah, 2008) navodi kako povišenje temperature pospješuje rekombinaciju parova elektron/šupljina i desorpciju adsorbiranih reaktanata što za posljedicu ima smanjenu učinkovitost fotokatalitičkog procesa. Ovo svojstvo se može objasniti u kontekstu LH mehanizma. Naime, smanjenje temperature favorizira adsorpciju, što je spontani egzotermni proces. Također, smanjenjem temperature dolazi do adsorpcije produkta, čija desorpcija smanjuje uspješnost fotokatalize.

*Tok zračenja.* Hermann, (2017) navodi kako je brzina kemijske reakcije proporcionalna toku zračenja  $\Phi$  (Slika 8e). To upućuje na prirodu fotokatalizatora da se aktivira pod izvorom zračenja. Car et al., (2004) navodi kako postoje dva režima u kojima se može odvijati fotokatalitički proces s obzirom na tok zračenja. U tok zračenja prvog reda spada proces kojemu je intenzitet upadnog zračenja do  $25 \text{ mW/cm}^2$ . Pri većim intenzitetima mijenja se red procesa te dolazi do favoriziranja rekombinacije parova elektron/šupljina dok pri manjima dominira kemijska reakcija parova.

*pH.* Malato et al., (2009) navodi da pH otopine utječe na fotokatalizator (naročito u suspenziji), i to na naboj čestica, veličinu agregata te na položaj valentne i vodljive vrpce. Također, u pH rasponu od 4 – 10, brzina kemijske reakcije ne ovisi o pH. Ukoliko se fotokataliza koristi za pročišćavanje industrijskih voda, koje mogu biti kisele ili alkalne, pH može utjecati na sam proces. U kiselim otopinama površina  $\text{TiO}_2$  može biti protonirana (58), odnosno u alkalnim deprotonirana (59) (Gaya and Abdullah, 2008):



U kiselom pH ( $\text{pH} < 6,9$ ), površina  $\text{TiO}_2$  je pozitivno nabijena dok je u alkalnome ( $\text{pH} > 6,9$ ) negativno nabijena. pH u kojem je površina fotokatalizatora nenabijena naziva se pH izoelektrične točke ( $\text{pH}_{\text{IET}}$ ). Za  $\text{TiO}_2$   $\text{pH}_{\text{IET}}$  iznosi od 4,5 – 7, a za P25 6,25 – 6,6. Stoga je P25 pozitivno nabijena u kiselom mediju (58), odnosno negativno nabijena u alkalnom (59) (Despotović, 2014). Gaya and Abdullah, (2008) navodi kako  $\text{TiO}_2$  ima jače oksidacijsko djelovanje pri nižim pH, no pri jako niskim pH uvjetima dolazi do smanjenja brzine reakcije zbog viška  $\text{H}^+$  iona.

*Koncentracija kisika.* Molekula kisika je jak elektrofil, te ukoliko se koncentracija kisika poveća dolazi do mogućeg smanjenja rekombinacija. Za kompletnu mineralizaciju organske tvari, potrebna je prisutnost kisika. Ipak pri velikim koncentracijama kisika dolazi do hidrosiliranja površine fotokatalizatora, što kao rezultat ima smanjenje aktivnih centara te se uspješnost fotokatalize smanjuje (Jović and Tomašić, 2011). (Malato et al., 2009) navodi kako molekula kisika može sudjelovati u (i) formaciji reaktivnih kisikovih jedinki, npr. superoksid, vodikov peroksid, hidroksilni radikal, (ii) sprječavanju reakcija redukcije, (iii) stabilizaciji nusprodukata, (iv) mineralizaciji te (v) fotokatalitičkim reakcijama.

Tablica 8 prikazuje kako su pojedini autori provodili uklanjanje BT ili njegovih derivata fotokatalizom. Ovisno o pripremi fotokatalizatora, različiti rezultati su

prikupljeni tijekom analize. Većina istraživanja temelji se na uklanjanju BT iz vodene otopine u prisustvu fotokatalizatora u obliku suspenzije. Iako ovaj način pokazuje najbolje rezultate (uklanjanje BT iznad 90%), s inženjerske strane predstavlja problem zbog odvajanja čestica fotokatalizatora iz otopine s onečišćivalom. U dva rada se BT uklanjao u prisustvu fotokatalizatora imobiliziranog na nosač, a pritom korišteni reaktori su manjih dimenzija. Stoga, u ovome radu će biti predstavljen „*scale up*“ geometrije reaktora, koji mogu pronaći primjenu u industriji.

Tablica 8 Uklanjanje BT prema dostupnoj literaturi

Redni broj	Fotokatalizator	Sinteza fotokatalizatora	Metoda imobilizacije	Koncentracija i vrsta BT	Intenzitet i vrsta izvora zračenja	Duljina trajanja eksperimenta	Stupanj uklanjanja	Referenca
1	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> dopiran grafenom	Solvotermalna metoda	Suspencija 0.5 g/L	1H-benzotriazol 20 mg/L	36 W LED lampe	300 min	98%	(Frindy et al., 2022)
2	BiOBr u obliku nanopločica i nanosfera	Taloženje	Suspencija 0.5 g/L	1H-benzotriazol 1 mg/L	800 W Xe lampe	180 min	~90%	(Xu et al., 2013)
3	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PtCl <sub>2</sub> nanopločice	Kemijsko taloženje iz pare	Suspencija 0.5 g/L	1H-benzotriazol 10 mg/L	880 W/cm <sup>2</sup> Xe lampe	120 min	94%	(Li et al., 2021)
4	TiO <sub>2</sub> P25 Evonik	Komercijalni fotokatalizator	Suspencija 1 g/L	1H-benzotriazol 0.1-0.5 mM	6 W UVC	90 min	50% - 99%	(Ahmadi et al., 2015)
5	BiOI	Hidroliza	Suspencija 0.5 g/L	1H-benzotriazol 10 mg/L	28 W Fluorescentne lampe	90 min	do 80%	(Garg et al., 2018)
6	TiO <sub>2</sub> nanocjevčice dopirane s Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i FeOOH	Hidrotermalna metoda	Žarenje	1H-benzotriazol 5 mg/L	15 W Fluorescentne lampe	60 min	do 8%	(Čižmar et al., 2020)
7	Gd <sub>2</sub> YSbO <sub>7</sub> /ZnBiNbO <sub>5</sub>	Solvotermalna metoda	Suspencija 0.75 g/L	1H-benzotriazol 0.04 mmol/L	500 W Xe lampe	150 min	~99%	(Yao and Luan, 2022)
8	TiO <sub>2</sub> Merck (100% anatas) TiO <sub>2</sub> P25	Komercijalni fotokatalizator	Suspencija 0.5 g/L	1H-benzotriazol, Tolitrizol i Tinuvin P 10 <sup>-4</sup> M	18 W Fluorescentne žarulje	120 min	do 100%	(Minella et al., 2020)
9	TiO <sub>2</sub> dopiran s Cu	Hidrotermalna metoda, anodizacija, elektrodepozicija i spin coating	Elektrokemijska anodizacija	1H-benzotriazol 5-30 mg/L	15 W Fluorescentne žarulje	75 min	do 80%	(Čižmar et al., 2019)

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Fotoreaktori

Za potrebe istraživanja korištena su dva tipa laboratorijskih fotoreaktora – kaskadni (FPCR) i cijevni (CPC) reaktor.

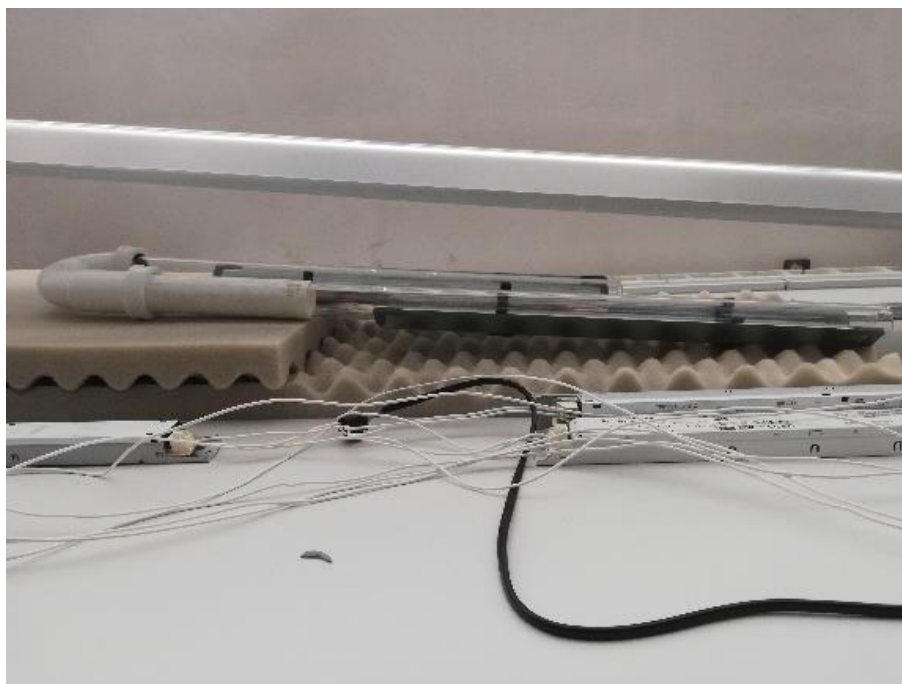
FPCR (eng. *Flat plate cascade reactor*) sastoji se od tri međusobno spojene kaskade na čijem se kraju nalazi posuda za sabiranje otopine koja je spojena peristaltičkom pumpom (HIRSCHMANN®, rotarus® smart 30) koja omogućuje recirkulaciju otopine. Kaskade su dimenzije 250 x 500 mm a visina preljeva među kaskadama je 4 cm. Ukupan volumen otopine iznosio je 1 dm<sup>3</sup>. Otopina iz sabirne posude, peristaltičkom pumpom se dovodi do prve kaskade gdje se ravnomjerno i jednoliko raspršuje. Protok je postavljen na vrijednost koja omogućuje jednoliko strujanje po kaskadama te kako bi se izbjegli mogući mrtvi kutovi. Na svakoj od kaskada postavljen je fotokatalizator koji je izložen zračenju žarulja koje su postavljene iznad reaktora. FPCR je reaktor otvorenog tipa, te je fotokatalizator pod direktnim zračenjem lampi. Uzorci za analizu uzimani su iz sabirne posude u točno raspoređenim vremenskim intervalima. Reaktor je prikazan na slici (Slika 9).



Slika 9 FPCR reaktor postavljen ispod izvora zračenja

CPC (eng. *Compound Parabolic Collector*) reaktor sastoji se od dvije staklene cijevi promjera 25 mm i duljina 480 mm, a međusobno su povezane plastičnom cijevi U-oblika. Cijevi su izrađene od kvarcnoga stakla. Parabolična zrcala, čija je svrha usmjeravanje upadnog zračenja na površinu reaktora, nalaze se ispod svake staklene cijevi te su

izrađene od aluminija (JBL Solar Reflect 50). Volumen reaktora bez plastičnog sifona iznosi 840 mL. Reaktor je povezan sa spremnikom, u kojem se nalazila 1 dm<sup>3</sup> otopine BT, peristaltičkom pumpom (HIRSCHMANN®, rotarus® smart 30) koja je recirkulirala otopinu kroz reaktor. Reaktor je postavljen pod kutom od 12°. Fotokatalizator se nalazi u staklenoj cijevi, tako da je obložen uz donji dio cijevi kako bi otopina strujala po njemu. Uzorci za analizu, kao i kod FPCR, uzimani su iz spremnika u raspoređenim vremenskim intervalima. Reaktor je prikazan na slici (Slika 10).



Slika 10 CPC reaktor postavljen ispod izvora zračenja

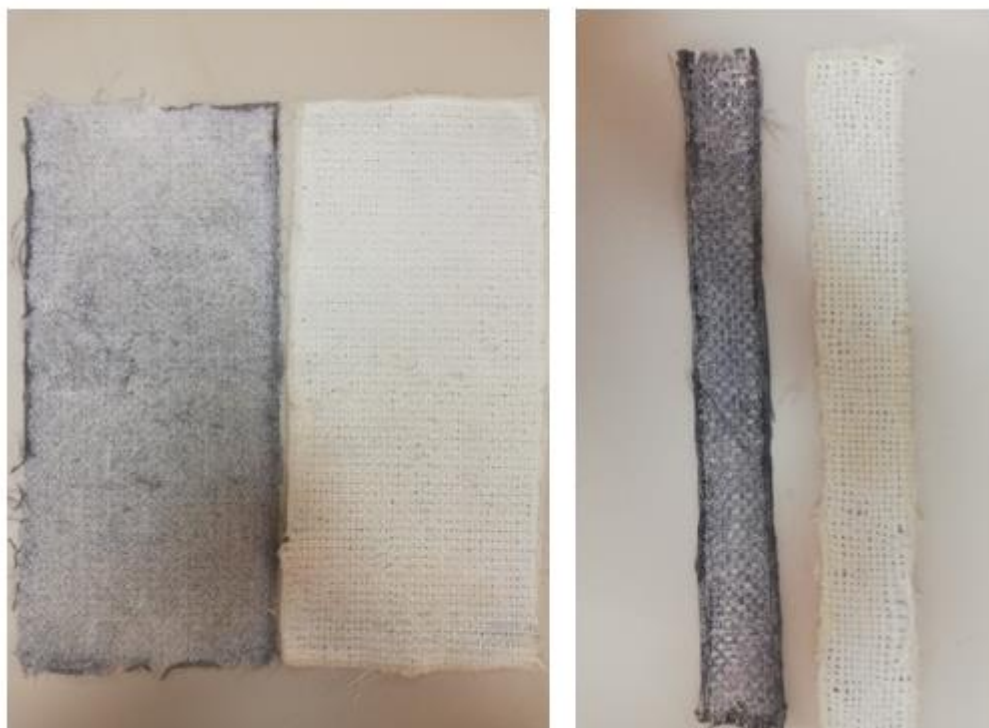
### 3.2. Fotokatalizatori

U ovome radu koriste se dva fotokatalizatora – TiO<sub>2</sub> P25 i TiO<sub>2</sub> P25 s CNT, oba nanosena na nosač sačinjen od staklenih vlakana. Imobilizacija se vršila sol-gel postupkom koji je objašnjen u radu (Grčić et al., 2018). Ukratko, korišteni su: TiO<sub>2</sub> P25 (Evonik, Aeroxide®, TiO<sub>2</sub> P25; veličine čestica 30 nm, BET 56 m<sup>2</sup>/g i sadržaja 75% anatas i 25% rutil), octena kiselina (Kemika), tetraoksisilan (TEOS) (Aldrich Chemicals), etanol (p.a. 96%) i 10 M NaOH. Pripremi se otopina vode, etanola i TiO<sub>2</sub> te se otopini, uz miješanje, dodaje octena kiselina kako bi se pH snizio na 1.5. Otopina se miješa još 15 minuta te se nakon toga stavi na ultrazvuk na 2 minute (30 W, 20 kHz). Nakon sonikacije, otopini se dodaje TEOS, uz miješanje i grijanje na 50°C, te se ostavi još sat vremena. Imobilizacija se vršila *dip coating* metodom, odnosno potapanjem nosača u pripremljenu

suspenziju. Nakon potapanja, dobiveni fotokatalizator na nosaču ostavljen je na sušenju 15 minuta na 70°C. Proces se ponavlja 5 puta.

Dopiranje CNT se vrši dodavanjem CNT (MWCNT, Sigma, 50-90 nm promjer, >95% ugljika) u postojeću suspenziju u masenom omjeru  $\text{TiO}_2:\text{CNT} = 10:1$ .

Dimenzije fotokatalizatora ovisile su o reaktoru u kojem će se nalaziti. Za FPCR korišteni fotokatalizator dimenzija je 240 x 480 mm, dok su dimenzije za CPC iznosile 60 x 360 mm. Fotokatalizatori su izrađeni na Metalurškom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu. Na slici (Slika 11) su prikazani korišteni fotokatalizatori.



Slika 11 Korišteni  $\text{TiO}_2$  (bijela mreža) i  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  (crna mreža) fotokatalizatori za FPCR reaktor (lijeva slika) i CPC reaktor (desna slika)

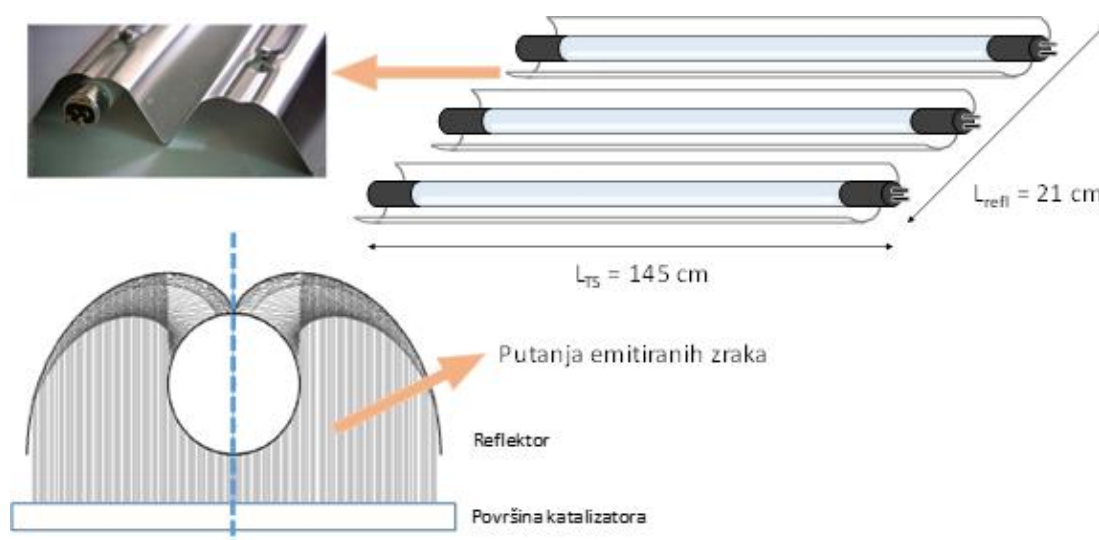
### 3.3. 1H-benzotriazol

U ovome radu korišten je 1H-benzotriazol (99%, ACROS ORGANICS) u granulama, koji je prethodno usitnjen. Za potrebe eksperimenata izvagana je određena masa BT te je otopljena u ultračistoj vodi. Koncentracije BT korištene u ovome radu iznosile su 5 i 10 mg/L. Pripremljena otopina stavljena je u spremnik koji je gumenim cijevima spojen na peristaltičku pumpu. Volumen otopine za svaki eksperiment iznosio je 1 L.



### 3.4. Izvor zračenja

Linearne žarulje koje su korištene, sastoje se od tri žarulje, snage 80W i duljina 145 cm, tipa T5 JBL SUN GLO (COLOR, TROPIC i NATUR). Žarulje su pričvršćene na reflektivnu površinu, u obliku paraboličnog zrcala (JBL, Solar Reflect 146) kako bi se zračenje usmjeravalo na površinu reaktora. UVB i UVA intenziteti izmjereni su na površini reaktora iznosilo je  $I_{UVA} = 222 \text{ mW/cm}^2$ , odnosno  $I_{UVB} = 79 \text{ mW/cm}^2$ . Kod FPCR, udaljenost lampi od površine reaktora iznosi 7 cm na mjestu gdje je spremnik, odnosno 2 cm na prvoj kaskadi. Kod CPC reaktora, ona iznosi 7 cm, gdje je ulaz/izlaz, te 5 cm na mjestu U cijevi. Žarulje su prikazane na slici (Slika 12)



Slika 12 Linearne žarulje korištene u eksperimentima

### 3.5. Analitičke tehnike

Identificiranje BT-a i produkata njegove razgradnje vršilo se hibridnim sustavom tekućinske kromatografije s kvadrupolnom masenom spektrometrijom vremena leta (eng. *Quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled with liquid chromatography system, Q-TOF LC/MS*) (Agilent 6530C Accurate Mass Q-TOF LC/MS System s LC sustavom Agilent 1260 Infinity II). Korištena je kolona Poroshell 120 EC-C18 (3.0 x 100 mm, 2.7  $\mu\text{m}$ ) na temperaturi 30°C.

Za određivanje BT postavljen je gradijent s dvije mobilne faze, ultračistom vodom (LC/MS grade, Honeywell) i metanolom (LC/MS grade, Honeywell) i dodatkom 0.1% mravlje kiseline (99%, Fisher Chemicals). Trajanje gradijenta je 20 minuta, pri čemu se do osme minute kontinuirano postiže eluiranje od 99% MeOH i 1% H<sub>2</sub>O te je omjer zadržan do dvanaeste minute. Neposredno nakon toga, do 20. minute graduirano se

postizao omjer do 1% MeOH i 99% H<sub>2</sub>O. Tijekom metode, protok je iznosio 0.4 mL/min. BT je utvrđen tijekom  $8 \pm 1.5$  min u pozitivnom modu s energijom fragmentiranja 175 V. Glavni prekursor za određivanje BT bio je  $m/z = 120.0056$  te ionski fragment  $m/z = 121.0581$  sukladno literaturi i izračunu programskog sučelja *Isotope Distribution Calculator* (Agilent MassHunter Workstation Data Analysis Core 10.1). Programom *Qualitative Analysis 10.1* (Agilent Technologies) identificiran je BT u prikupljenim podacima, dok je određivanje kalibracijske krivulje i utvrđivanje koncentracije BT u uzorcima odrađeno u programskom sučelju *Agilent MassHunter Quantitative Analysis 10.1*.

#### 4. Razvoj modela fotokatalitičke oksidacije

Razvoj modela u ovome radu temelji se na modelu korištenom u (Malinowski et al., 2020). Općenito, jednačba kemijske reakcije prikazana je jednačbom (60):

$$r = -k[X]^n \quad (60)$$

gdje je  $r$  brzina kemijske reakcije,  $k$  je konstanta brzine kemijske reakcije,  $X$  je koncentracija neke tvari a  $n$  red reakcije.

Jednačba (60) je modificirana uvođenjem intrinzičnih parametara povezanih s fotokatalitičkom oksidacijom nekog onečišćivala: apsorpcijski koeficijent fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$   $\mu$  ( $\text{m}^{-1}$ ), intenzitet upadnog zračenja  $I_0$  ( $\text{Wm}^2$ ). Nadalje,  $m$  je red reakcije u ovisnosti o apsorpciji zračenja koji u uvjetima dobre osvjetljenosti sustava iznosi 0.5. Zamjenom  $k$  s  $k_i(\mu I_0(T, H))^m$  u jednačbi (60), dobivena je modificirana jednačba prikazana na (61):

$$r_i = -k_i(\mu I_0(Z, W))^m [X]^n \quad (61)$$

Budući da korišteno zračenje posjeduje određeni udio UVA i UVB, jednačba se modificira kako bi se dobila (62):

$$r_i = -k_i[(\mu I_0(Z, W))_{\text{UVB}} + (\mu I_0(Z, W))_{\text{UVA}}]^m [X]^n \quad (62)$$

Intenzifikacija procesa razgradnje BT uslijed modifikacije fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  s CNT kvantificirana je uvođenjem indeksa  $Y_{\text{cat}}$  u gornju jednačbu te se dobiva (63):

$$r_i = -k_i Y_{\text{cat}}[(\mu I_0(Z, W))_{\text{UVB}} + (\mu I_0(Z, W))_{\text{UVA}}]^m [X]^n \quad (63)$$

Indeks  $Y_{\text{cat}}$  može se koristiti za utvrđivanje poboljšanja aktivnosti modificiranog fotokatalizatora. Nadalje, utjecaj dizajna reaktora na intenzifikaciju procesa razgradnje onečišćivala kvantificira se uvođenjem indeksa  $Y_{\text{RD}}$  u jednačbu (62) te se dobiva (64):

$$r_i = -k_i [Y_{\text{RD}}((\mu I_0(Z, W))_{\text{UVB}} + (\mu I_0(Z, W))_{\text{UVA}})]^m [X]^n \quad (64)$$

$Y_{\text{RD}}$  se izražava kao (65):

$$Y_{\text{RD}} = \frac{I_0 \text{CPC}}{I_0 \text{FPCR}} = \frac{I_0 + I_{\text{ref}}}{I_0} = 1 + \psi^g \quad (65)$$

Ukoliko se promatra s gledišta osvjetljenosti, CPC reaktor je optimalniji od FPCR-a. Ukupno upadno zračenje na CPC reaktor sastoji se i od reflektiranog zračenja u prostoru reaktora, zbog paraboličnih zrcala. Ovdje je  $Y_{\text{RD}}$  određen poluempirijskim modelom, no moguće ga je odrediti i optičkim modelima ukoliko je poznata reflektivnost materijala  $\psi$  i ukupan broj zraka  $g$ .

CPC i FPCR su šaržno-protočni reaktori s recirkulacijom, jednadžbe (62), (63) i (64) kombinirane su s jednadžbom masene bilance. Tijekom eksperimenta se izlazni tok miješa s reakcijskom smjesom u spremniku što dovodi do različitih ulaznih koncentracija u različitim reakcijskim vremenima pa se koristi dodatna jednadžba (66):

$$V_{\text{tank}} \frac{d[X_i]_{\text{tank}}^{\text{out}}}{dt} = Q([X_i]_{\text{tank}}^{\text{in}} - [X_i]_{\text{tank}}^{\text{out}}) \quad (66)$$

u kombinaciji s jednadžbom (67) za CPC reaktor i jednadžbom (68) za FPCR reaktor:

$$v \frac{d[X_i]}{dz} = r_i(Z, t) \quad (67)$$

$$v \frac{d[X_i]}{dz} = r_i(Z, W, t) \quad (68)$$

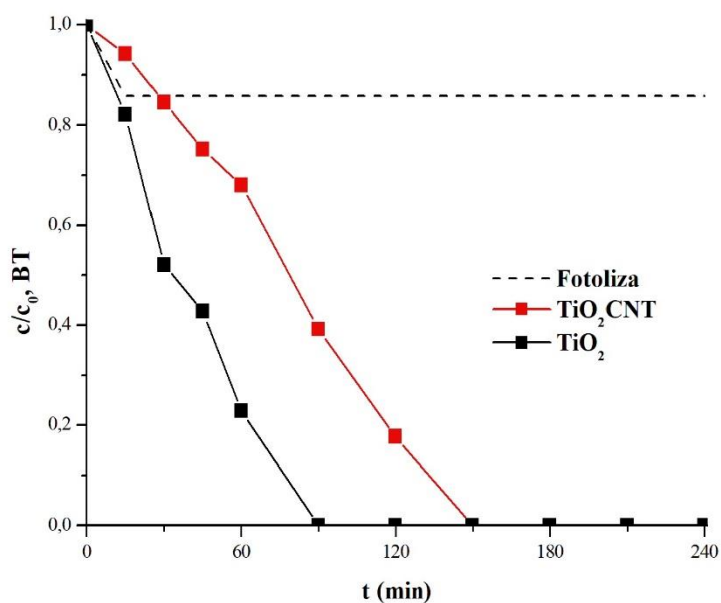
Numerička simulacija provedena je na način da se reakcijski dio prostora podijeli u manje intervale ( $\Delta Z$ ). Također, uvodi se vremenski prirast ( $\Delta t$ ) koji je jednak prostornom vremenu reaktora ( $\tau = V_R/Q$ ). Simulacije su provedene u programskom sučelju Excel. Konstante brzine reakcija razgradnje  $k_i$  ( $\text{s}^{-1}\text{w}^{-0.5}\text{m}^{1.5}$ ) određene su metodom pokušaja i pogreške uklapanjem eksperimentalnih vrijednosti u model s minimalnom varijancom.

## 5. Rezultati i rasprava

Rezultati uklanjanja BT u svakom reaktoru u prisutnosti  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  i bez fotokatalizatora (fotoliza) će dalje u tekstu biti objašnjeni. Eksperimentima je dokazano kako je BT perzistentno onečišćivalo te se njegova koncentracija gotovo i ne mijenja u odsutnosti fotokatalizatora. Nadalje, oba fotokatalizatora pokazuju aktivnost pod zračenjem koje je korišteno u eksperimentima.

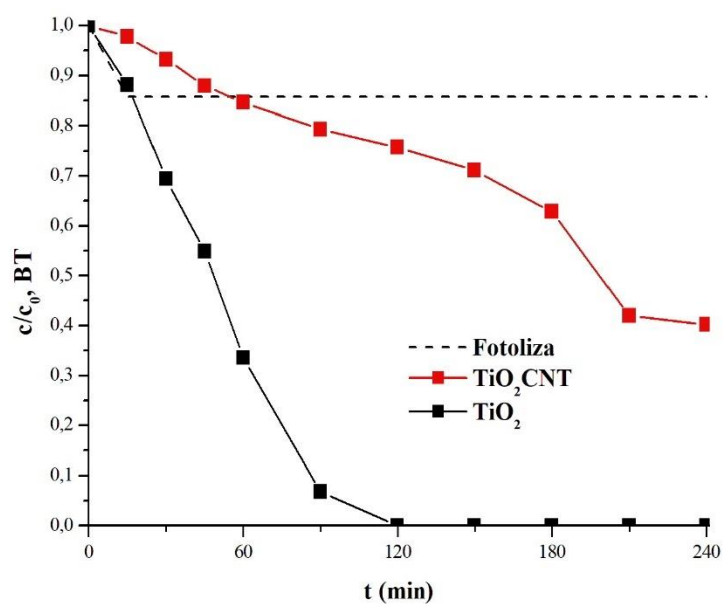
### 5.1. FPCR reaktor

Na slici (Slika 13) prikazano je uklanjanje BT koncentracije 5 mg/L u FPCR reaktoru u prisutnosti  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  i bez prisutnosti fotokatalizatora (fotoliza). Pad u koncentraciji je vidljiv već nakon 15. minute. Nakon 90. minute za  $\text{TiO}_2$ , odnosno nakon 150. minute za  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ , BT nije detektiran u otopini.



Slika 13 Uklanjanje BT ( $c_0 = 5$  mg/L) u FPCR reaktoru

Na slici (Slika 14) grafički su prikazani rezultati uklanjanja BT početne koncentracije 10 mg/L. Uočava se potpuno uklanjanje BT iz otopine u prisustvu  $\text{TiO}_2$  mreže u 120. minuti. Nadalje, u prisustvu  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  mreže, nakon 240. minute uočava se uklanjanje 60% BT.

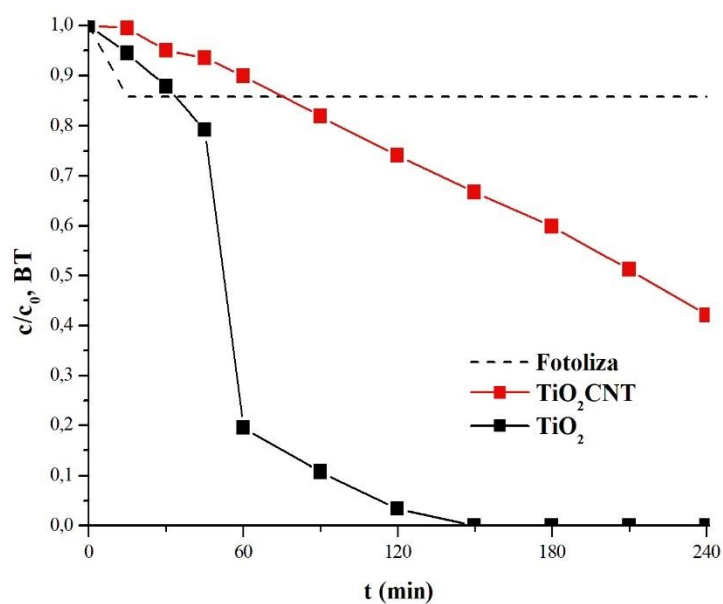


Slika 14 Uklanjanje BT ( $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ) u FPCR reaktoru

Pri obje koncentracije, postignuto je potpuno uklanjanje BT u prisustvu  $\text{TiO}_2$  mreže. Pri nižoj koncentraciji, uočena je brža razgradnja. Mogući razlog tome su aktivni centri na površini fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  gdje dolazi do nastajanja hidroksilnih radikala koji oksidiraju molekule BT. Ti aktivni centri u  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  mreži su okupirani ugljikom te je nastajanje radikala sporije. Pri većim koncentracijama zabilježena je sporija razgradnja, zbog potrebne veće količine radikala koji su potrebni za razgradnju. Ipak, kod  $\text{TiO}_2$  mreže postignuto je potpuno uklanjanje za razliku od  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ . Produljenjem trajanja reakcije moguće je potpuno uklanjanje BT na dopiranome fotokatalizatoru.

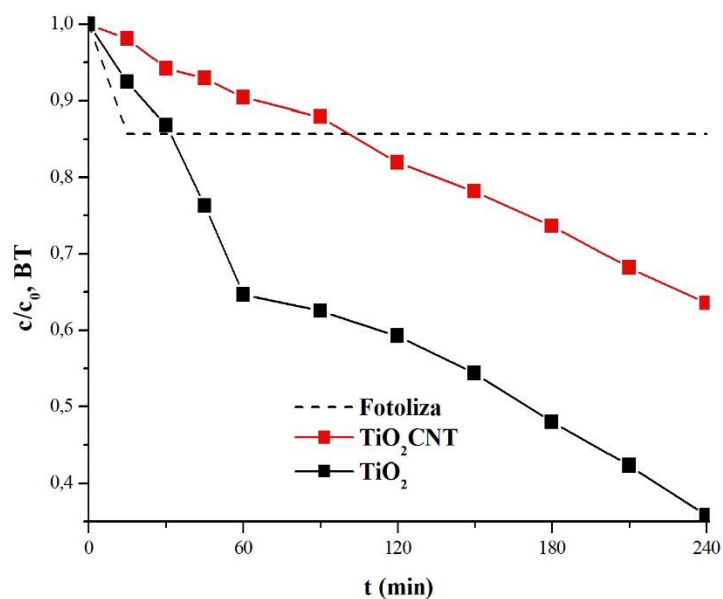
## 5.2. CPC reaktor

Na slici (Slika 15) prikazano je uklanjanje BT koncentracije  $5 \text{ mg/L}$  na  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  mreži. Vidljivo je uklanjanje BT u 150. minuti u prisustvu  $\text{TiO}_2$  mreže te uklanjanje 60% u prisustvu mreže  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ .



Slika 15 Uklanjanje BT ( $c_0 = 5 \text{ mg/L}$ ) u CPC reaktoru

Na slici (Slika 16) je prikazano uklanjanje BT koncentracije 10 mg/L. I u ovome slučaju se uočava razgradnja BT do 240. minute u prisustvu TiO<sub>2</sub> mreže. Nadalje, uklanjanje BT traje duže nego pri nižim koncentracijama, kao i u slučaju FPCR-a. U prisustvu TiO<sub>2</sub>/CNT uklonjeno je manje od 40% BT.



Slika 16 Uklanjanje BT ( $c_0 = 10 \text{ mg/L}$ ) u CPC reaktoru

Pri obje koncentracije postiže se potpuno uklanjanje BT u prisustvu TiO<sub>2</sub> mreže. Nadalje, uočava se duže trajanje uklanjanja BT iz otopine u odnosu na FPCR reaktor. Razlog tome se može pripisati otvorenosti sustava FPCR i njegove površine, gdje je fotokatalizator većih dimenzija i direktno je izložen zračenju. Moguće modifikacije dopirane mreže (npr. smanjeni udio CNT u odnosu na TiO<sub>2</sub>) će rezultirati boljim performansama fotokatalizatora.

### **5.3. Mehanizmi razgradnje BT**

Pregledom dostupne literature, uzeto je u obzir nekoliko radova koji sadrže mehanizam razgradnje 1H-benzotriazola..

U radu (Yao and Luan, 2022) istražuje se mehanizam razgradnje 1H-benzotriazola u prisustvu Gd<sub>2</sub>YSbO<sub>7</sub>/ZnBiNbO<sub>5</sub>. Autori su utvrdili 9 produkata koji su nastali oksidacijskim i metilacijskim reakcijama triazolnog prstena, razgrađujući BT do novih malih molekula koje reagiraju s ostalim organskim skupinama sve do CO<sub>2</sub> i vode.

U (Xu et al., 2013) kao katalizator koristi se 2D i 3D BiOBr u uklanjanju 1H-benzotriazola. Utvrđena su četiri produkta koja nastaju oksidacijom BT. Navode kako do reakcije dolazi uslijed otvaranja triazolnog prstena i otpuštanja N<sub>2</sub>. Uslijed reakcija dolazi do deprotonacije i otvaranja prstena formirajući tako radikalne molekule sa kratkim vijekom postojanja.

U radu (Felis et al., 2016) prati se razgradnja benzotriazola i benzotiazola u laboratorijsko pripremljenom vlažnom području s umjetnim sunčevim zračenjem u prisustvu TiO<sub>2</sub>. Autori utvrđuju kako su glavni produkti razgradnje BT njegovi hidroksilirani i metilirani derivati.

U ovome radu pratila su se četiri najčešće pojavljivana spoja u uzorcima uzetih iz FPCR reaktora, početne koncentracije 5 mg/L. Razlog odabira ovog seta uzorka bilo je utvrditi brzinu razgradnje BT u odnosu na ostale setove eksperimenata. Analizom su utvrđena tri spoja u visokim koncentracijama već nakon 15. minute: produkt A (m/z 136.0505), produkt B (m/z 152.0455) i produkt C (m/z 168.0404). Podaci o produktima prikazani su u tablici (Tablica 9):

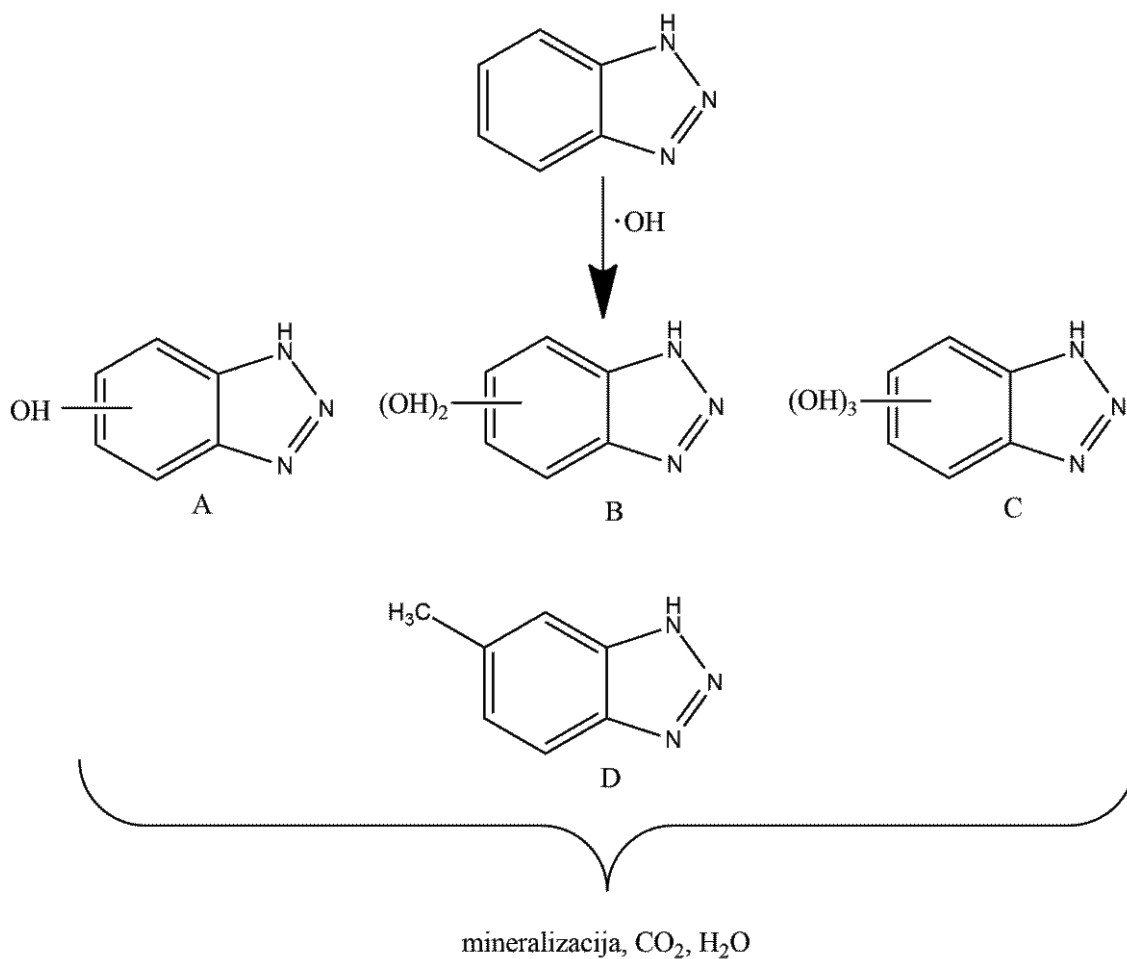


Tablica 9 Utvrđeni međuprodukti prilikom razgradnje BT ( $c_0 = 5 \text{ mg/L}$ ) u FPCR reaktoru

Produkt	Kemijska formula	Retencijsko vrijeme (min)	m/z	Alikvoti u kojima je produkt utvrđen (min)
A	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$	8.7	136.0505	15 – 60
B	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$	6.7	125.0455	15 – 90
C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	6.3	168.0404	15 – 240
D	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$	9.9	134.0713	120 – 240

Iz tablice je vidljivo kako produkti A i B iščezavaju do 60. odnosno 90. minute reakcije. Produkt C pokazuje perzistentnost prema daljnjoj razgradnji što se očituje njegovim postojanjem i u 240. minuti. Produkt D nastaje u 120. minuti i postojan je sve do kraja fotokatalitičke razgradnje BT.

Na slici (Slika 17) predložen je mehanizam razgradnje 1H-benzotriazola u prisustvu  $\text{TiO}_2$  nanesenog na stakleni mat.

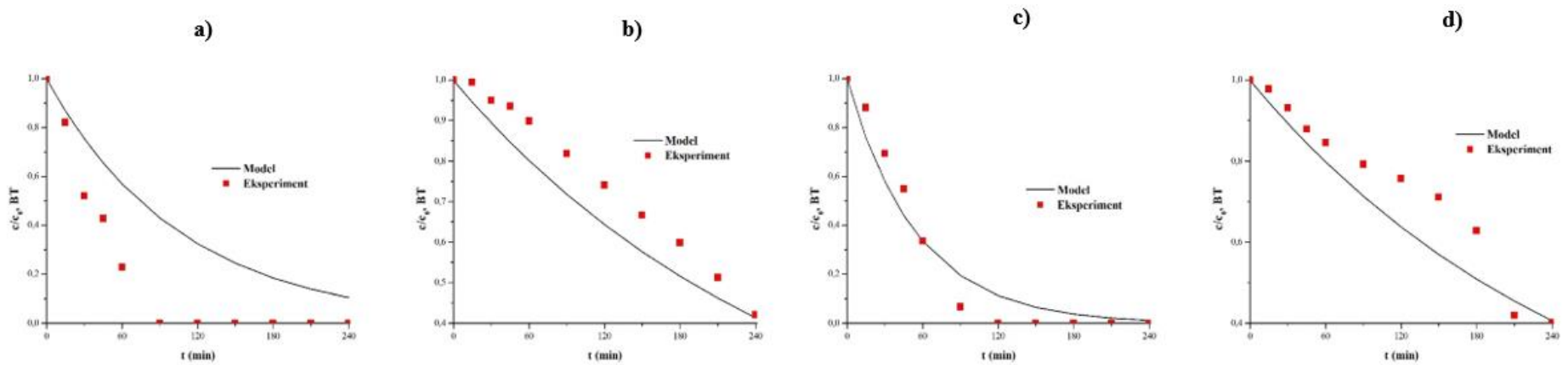


Slika 17 Predloženi mehanizam razgradnje 1H-benzotriazola

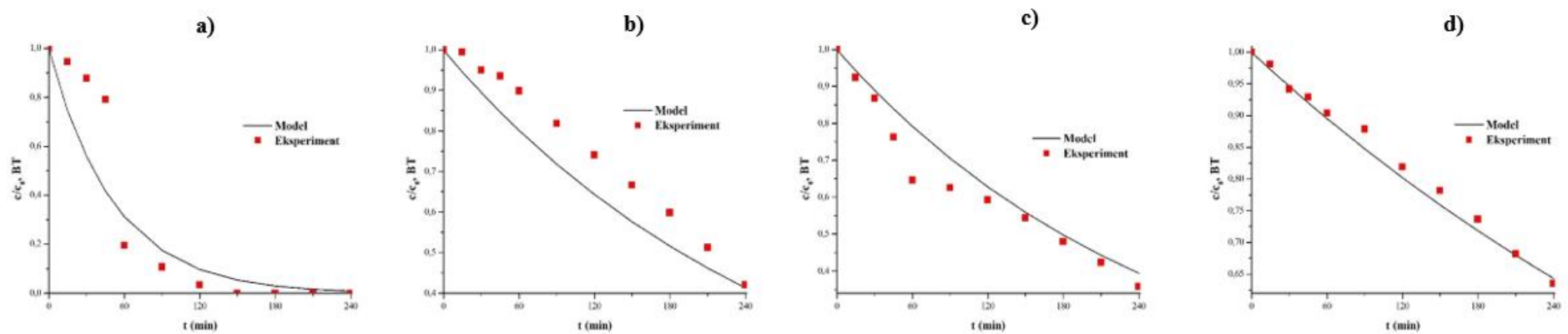
Može se predložiti kako BT prvo reagira s hidroksilnim radikalima, tvoreći -OH skupine na jednom ili više članova prstena. Daljnja moguća reakcija, koju predlažu autori (Xu et al., 2013), je stvaranje novih radikala i posljedično otvaranje prstena. Također je dokazana metilacija BT, s mogućom strukturom produkta D – 5-metilbenzotriazol. Metilna skupina, kako navodi (Felis et al., 2016), se može vezati na 4C (tvoreći 4-metilbenzotriazol) ili na 1N atom molekule 1H-benzotriazola. Daljnjim reakcijama s radikalima dolazi do mineralizacije i nastajanja CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

#### **5.4. Model fotokatalitičke reakcije**

Na slikama (Slika 18) i (Slika 19) prikazano je uklapanje eksperimentalnih rezultata s teoretskim modelom opisanom u poglavlju 4. Dobivene vrijednosti modela s pripadnim intrinzičnim konstantama odgovaraju eksperimentalno dobivenim vrijednostima.



Slika 18 Uklapanje modela i eksperimentalnih podataka za FPCR: a) BT ( $c_0 = 5$  mg/L) i  $TiO_2$ , b) BT ( $c_0 = 5$  mg/L) i  $TiO_2/CNT$ , c) BT ( $c_0 = 10$  mg/L) i  $TiO_2$ , d) BT ( $c_0 = 10$  mg/L) i  $TiO_2/CNT$



Slika 19 Uklapanje modela i eksperimentalnih podataka za CPC: a) BT ( $c_0 = 5$  mg/L) i  $TiO_2$ , b) BT ( $c_0 = 5$  mg/L) i  $TiO_2/CNT$ , c) BT ( $c_0 = 10$  mg/L) i  $TiO_2$ , d) BT ( $c_0 = 10$  mg/L) i  $TiO_2/CNT$

## 6. Zaključak

U ovome radu provodila se fotokatalitička oksidacija 1H-benzotriazola, pri različitim uvjetima. Pritom je mijenjan dizajn reaktora, koncentracija BT i tip fotokatalizatora. Nadalje, dan je pregled literature o uklanjanju 1H-benzotriazola i njegovih derivata različitim naprednim oksidacijskim tehnikama.

BT se pokazao perzistentnim onečišćivalom, gotovo ne mijenjajući koncentraciju tijekom fotolize. U svakom provedenom eksperimentu, BT je pokazao fotokatalitičku aktivnost, odnosno dolazi do smanjenja njegove koncentracije u prisustvu fotokatalizatora. U prisustvu  $\text{TiO}_2$  mreže, dolazi do njegovog potpunog uklanjanja u oba reaktora te pri različitim početnim koncentracijama. Suprotno tome, u prisutnosti  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  mreže, do potpunog uklanjanja dolazi u FPCR reaktoru pri nižoj početnoj koncentraciji. U ostalim eksperimentima s  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  mrežom, dolazi do nepotpunog uklanjanja, s maksimalnom vrijednošću od 60%. Intervencijom u modifikacijama dopiranja ili promjenom izvora zračenja, moguće je postići bolje rezultate.

Dokazano je kako BT reagira s hidroksilnim radikalima, tvoreći tri jedinke s -OH skupinama. Daljnjom analizom produkata moguće je stvoriti čitav put transformacije 1H-benzotriazola do mineralnih ostataka,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Nadalje, izrađenim modelom fotokatalitičke razgradnje utvrđeno je uklapanje eksperimentalnih vrijednosti s vrijednostima modela.

1H-benzotriazol je moguće ukloniti primjenom fotokatalize u prisustvu imobiliziranog  $\text{TiO}_2$ . Modificiranjem dopiranja fotokatalizatora te optimiziranjem reaktorskog sustava moguće je poboljšati uklanjanje BT iz vodene otopine.

## 7. Literatura

- 1H-Benzotriazole | C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> - PubChem [WWW Document], n.d. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1H-Benzotriazole#section=RTECS-Number> (accessed 8.26.22).
- Ahmadi, M., Ghanbari, F., Moradi, M., 2015. *Water Sci. Technol.* 72, 2095–2102.
- Ahmadi, M., Rahmani, K., Rahmani, A., Rahmani, H., 2017. *Polish J. Chem. Technol.* 19, 104–112.
- Ahmed, Y., Zhong, J., Yuan, Z., Guo, J., 2021. *Water Res.* 197, 117075.
- Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2009. *Scaling-Up of Photoreactors*. pp. 229–287.
- Asimakopoulos, A.G., Ajibola, A., Kannan, K., Thomaidis, N.S., 2013a. *Sci. Total Environ.* 452–453, 163–171.
- Asimakopoulos, A.G., Wang, L., Thomaidis, N.S., Kannan, K., 2013b. *Environ. Int.* 59, 274–281.
- Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Soria, J., 2019. *Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis*, in: *Heterogeneous Photocatalysis*. Elsevier, pp. 1–24.
- Bajaj, K., Sakhuja, R., 2015. *Benzotriazole: Much More Than Just Synthetic Heterocyclic Chemistry*. pp. 235–283.
- Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. *Water Res.* 94, 257–279.
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., Rodríguez, J.J., 2019. *Semiconductor Photocatalysis for Water Purification*, in: *Nanoscale Materials in Water Purification*. Elsevier, pp. 581–651.
- Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S.C., 2018. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 3531–3555.
- Cancilla, D.A., Holtkamp, A., Matassa, L., Fang, X., 1997. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 430–434.
- Cancilla, D.A., Martinez, J., van Aggelen, G.C., 1998. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3834–3835.
- Cao, S., Zhao, Z., Jin, X., Sheng, W., Li, S., Ge, Y., Dong, M., Wu, W., Fang, L., 2011. *J. Mater. Chem.* 21, 19124.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. *Prog. Solid State Chem.* 32, 33–177.
- Carpinteiro, I., Abuin, B., Ramil, M., Rodríguez, I., Cela, R., 2012. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 2471–2478.
- Cassano, A.E., Alfano, O.M., 2005. *Design and Analysis of Homogeneous and*

- Heterogeneous Photoreactors, in: *Chemical Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 125–169.
- Chavoshani, A., Hashemi, M., Mehdi Amin, M., Ameta, S.C., 2020. Introduction, in: *Micropollutants and Challenges*. Elsevier, pp. 1–33.
- Chung, K.H.-Y., Lin, Y.-C., Lin, A.Y.-C., 2018. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 5911–5920.
- Cindrić, I., 2018. Fotokataliza organskih tvari primjenom titanova (IV) oksida modificiranog bojilima i pigmentima. Sveučilište u Zagrebu.
- Čizmar, T., Kojić, V., Rukavina, M., Brkljačić, L., Salamon, K., Grčić, I., Radetić, L., Gajović, A., 2020. *Catalysts* 10, 1371.
- Čizmar, T., Panžić, I., Salamon, K., Grčić, I., Radetić, L., Marčec, J., Gajović, A., 2019. *Catalysts* 10, 19.
- Coha, M., Farinelli, G., Tiraferri, A., Minella, M., Vione, D., 2021. *Chem. Eng. J.* 414, 128668.
- Dai, Q., Chen, W., Luo, J., Luo, X., 2017. *Sep. Purif. Technol.* 183, 327–332.
- Damalas, D.E., Bletsou, A.A., Agalou, A., Beis, D., Thomaidis, N.S., 2018. *Environ. Sci. Technol.* 52, 6023–6031.
- Deng, Y., Zhao, R., 2015. *Curr. Pollut. Reports* 1, 167–176.
- Dennis Hall, C., Panda, S.S., 2016. *The Benzotriazole Story*. pp. 1–23.
- Despotović, V., 2014. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
- Dionysiou, D., Puma, G.L., Ye, J., Schneider, J., Bahnemann, D., 2016. *Photocatalysis*.
- Etacheri, V., Michlits, G., Seery, M.K., Hinder, S.J., Pillai, S.C., 2013. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 1663–1672.
- Etacheri, V., Seery, M.K., Hinder, S.J., Pillai, S.C., 2010. *Chem. Mater.* 22, 3843–3853.
- Felis, E., Sochacki, A., Magiera, S., 2016. *Water Res.* 104, 441–448.
- Fernández-Castro, P., Vallejo, M., San Román, M.F., Ortiz, I., 2015. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 796–820.
- Fernandez-Ibañez, P., McMichael, S., Tolosana-Moranchel, A., Byrne, J.A., 2021. Chapter 2 Photocatalytic Reactors Design for Water Applications, in: *Photocatalysis*. De Gruyter, pp. 37–76.
- Frederichi, D., Scaliante, M.H.N.O., Bergamasco, R., 2021. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 23610–23633.
- Frindy, S., Li, Y., Sillanpää, M., 2022. *Sep. Purif. Technol.* 284, 120241.

- Garg, S., Yadav, M., Chandra, A., Sapra, S., Gahlawat, S., Ingole, P.P., Pap, Z., Hernadi, K., 2018. *RSC Adv.* 8, 29022–29030.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1–12.
- Grčić, I., Papić, S., Brnardić, I., 2018. *Int. J. Chem. React. Eng.* 16.
- Heeb, F., Singer, H., Pernet-Coudrier, B., Qi, W., Liu, H., Longrée, P., Müller, B., Berg, M., 2012. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8680–8688.
- Herrero, P., Borrull, F., Marcé, R.M., Pocurull, E., 2014. *J. Chromatogr. A* 1355, 53–60.
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2013. *J. Chromatogr. A* 1309, 22–32.
- Herrero, Pol, Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2014. *J. Chromatogr. A* 1339, 34–41.
- Herrmann, J.-M., 1999. *Catal. Today* 53, 115–129.
- Herrmann, J.-M., 2010. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216, 85–93.
- Herrmann, J.-M., 2017. Photocatalysis, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 1–44.
- Herzog, B., Huber, B., Lemmer, H., Horn, H., Müller, E., 2013. *Environ. Sci. Eur.* 25, 31.
- Herzog, B., Lemmer, H., Helmreich, B., Horn, H., Müller, E., 2014. *Water Sci. Technol.* 69, 710–717.
- Hurum, D.C., Agrios, A.G., Gray, K.A., Rajh, T., Thurnauer, M.C., 2003. *J. Phys. Chem. B* 107, 4545–4549.
- Ihara, T., 2003. *Appl. Catal. B Environ.* 42, 403–409.
- Janna, H., Scrimshaw, M.D., Williams, R.J., Churchley, J., Sumpter, J.P., 2011. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3858–3864.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., Jiang, J., 2010. *J. Hazard. Mater.* 174, 813–817.
- Jović, F., Tomašić, V., 2011. *Kem. Ind.* 60, 387–403.
- Karthikraj, R., Kannan, K., 2017. *Chemosphere* 181, 216–223.
- Katritzky, A.R., Yannakopoulou, K., Anders, E., Stevens, J., Szafran, M., 1990. *J. Org. Chem.* 55, 5683–5687.
- Kim, D.K., He, Y., Jeon, J., O’Shea, K.E., 2016. *Ultrason. Sonochem.* 31, 227–236.
- Kim, J.-G., Shi, D., Kong, K.-J., Heo, Y.-U., Kim, J.H., Jo, M.R., Lee, Y.C., Kang, Y.-M., Dou, S.X., 2013. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 691–696.
- Korpe, S., Rao, P.V., 2021. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105234.
- van Leerdam, J.A., Hogenboom, A.C., van der Kooi, M.M.E., de Voogt, P., 2009. *Int. J. Mass Spectrom.* 282, 99–107.
- LeFevre, G.H., Lipsky, A., Hyland, K.C., Blaine, A.C., Higgins, C.P., Luthy, R.G., 2017.

- Environ. Sci. Water Res. Technol. 3, 213–223.
- LeFevre, G.H., Müller, C.E., Li, R.J., Luthy, R.G., Sattely, E.S., 2015. Environ. Sci. Technol. 49, 10959–10968.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Chem. Rev. 93, 671–698.
- Li, Z., He, Z., Lai, H., He, Y., Zhu, Z., Chen, Y., Jin, T., 2021. J. Environ. Chem. Eng. 9, 106345.
- Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M., Zhou, N., 2014. Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. pp. 1–45.
- Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., Kookana, R.S., 2011. J. Chromatogr. A 1218, 5328–5335.
- Loi, C.H., Buseti, F., Linge, K.L., Joll, C.A., 2013. J. Chromatogr. A 1299, 48–57.
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. Environ. Pollut. 157, 561–568.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010. Water Res. 44, 4115–4126.
- Loos, R., Tavazzi, S., Mariani, G., Suurkuusk, G., Paracchini, B., Umlauf, G., 2017. Sci. Total Environ. 607–608, 1201–1212.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Catal. Today 147, 1–59.
- Malinowski, S., Presečki, I., Jajčinović, I., Brnardić, I., Mandić, V., Grčić, I., 2020. Appl. Sci. 10, 7571.
- Marques, R.R.N., Sampaio, M.J., Carrapiço, P.M., Silva, C.G., Morales-Torres, S., Dražić, G., Faria, J.L., Silva, A.M.T., 2013. Catal. Today 209, 108–115.
- Marschall, R., Wang, L., 2014. Catal. Today 225, 111–135.
- Mazioti, A.A., Stasinakis, A.S., Psoma, A.K., Thomaidis, N.S., Andersen, H.R., 2017. J. Hazard. Mater. 323, 299–310.
- Minella, M., De Laurentiis, E., Pellegrino, F., Prozzi, M., Dal Bello, F., Maurino, V., Minero, C., 2020. Nanomaterials 10, 1835.
- Nasr, M., Eid, C., Habchi, R., Miele, P., Bechelany, M., 2018. ChemSusChem 11, 3023–3047.
- Nödler, K., Licha, T., Bester, K., Sauter, M., 2010. J. Chromatogr. A 1217, 6511–6521.
- Oliveira de Brito Lira, J., Riella, H.G., Padoin, N., Soares, C., 2021. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105068.



- Pandis, P.K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M.G., Sourkouni, G., Zorpas, A.A., Argirusis, C., 2022. *ChemEngineering* 6, 8.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012a. *Appl. Catal. B Environ.* 125, 331–349.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012b. *Appl. Catal. B Environ.* 125, 331–349.
- Pichat, P., 2013. *Photocatalysis and Water Purification*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Prosen, H., Malinović, B., Korenčić, E., Markelj, J., Vranješ, S., Đuričić, T., 2020. *J. Chem. Technol. Environ.* 1, 28–33.
- Reemtsma, T., Miehe, U., Duennbier, U., Jekel, M., 2010. *Water Res.* 44, 596–604.
- Saharan, V.K., Pinjari, D. V., Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2014. *Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment*, in: *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier, pp. 141–191.
- Saqib, N. us, Adnan, R., Shah, I., 2016. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 15941–15951.
- Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, Y., Li Puma, G., Dionysiou, D.D., 2016. *Photocatalysis, Energy and Environment Series*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Seeland, A., Oetken, M., Kiss, A., Fries, E., Oehlmann, J., 2012. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1781–1790.
- Shi, J., Lee, D.-K., Yoo, H.-I., Janek, J., Becker, K.-D., 2012. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 12930.
- Shi, Z.-Q., Liu, Y.-S., Xiong, Q., Cai, W.-W., Ying, G.-G., 2019. *Sci. Total Environ.* 661, 407–421.
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. *Sci. Total Environ.* 463–464, 1067–1075.
- Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C., Giger, W., 2006. *Environ. Sci. Pollut. Res. - Int.* 13, 333–341.
- Wang, D.-H., Jia, L., Wu, X.-L., Lu, L.-Q., Xu, A.-W., 2012. *Nanoscale* 4, 576–584.
- Weiss, S., Jakobs, J., Reemtsma, T., 2006. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7193–7199.
- Weiss, S., Reemtsma, T., 2005. *Anal. Chem.* 77, 7415–7420.

- Xu, J., Li, L., Guo, C., Zhang, Y., Wang, S., 2013. *Chem. Eng. J.* 221, 230–237.
- Yao, L., Lv, Y.-Z., Zhang, L.-J., Liu, W.-R., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Zhang, Q.-Q., Ying, G.-G., 2018a. *J. Chromatogr. A* 1551, 29–40.
- Yao, L., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Yang, Y.-Y., Liu, W.-R., Ying, G.-G., 2016. *Anal. Bioanal. Chem.* 408, 8177–8193.
- Yao, L., Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Zhang, Q.-Q., Jiang, Y.-X., Liu, S., Liu, W.-R., Yang, Y.-Y., Ying, G.-G., 2018b. *Sci. Total Environ.* 621, 1093–1102.
- Yao, Y., Luan, J., 2022. *Catalysts* 12, 159.
- Ye, Y., 2018. *Micropollutant degradation in water by photochemical processes.* Wageningen University.
- Yuan, H., Herzog, B., Helmreich, B., Lemmer, H., Müller, E., 2014. *Sci. Total Environ.* 487, 756–762.
- Zhang, Y., Ji, H., Liu, W., Wang, Z., Song, Z., Wang, Y., Liu, C., Xu, B., Qi, F., 2020. *Sci. Total Environ.* 727, 138696.
- Zhang, Z., Yang, H., Wu, G., Li, Z., Song, T., Li, X. qian, 2011. *Eur. J. Med. Chem.* 46, 3909–3916.
- Zheng, Z., Zhao, J., Yuan, Y., Liu, H., Yang, D., Sarina, S., Zhang, H., Waclawika, E.R., Zhu, H., 2013. *Chem. - A Eur. J.* 19, 5731–5741.
- Zúñiga-Benítez, H., Soltan, J., Peñuela, G., 2014. *Water Sci. Technol.* 70, 152–159.

## Popis slika

Slika 1 Strukturne formule a) 1H-benzotriazola i b) 2H-benzotriazola.....	2
Slika 2 Procesi nastajanja parova elektron/šupljina u fotokatalizatoru (Herrmann, 2010) .....	17
Slika 3 Kristalne modifikacije TiO <sub>2</sub> – a) anatas, b) rutil i c) brukit.....	19
Slika 4 Apsorpcijski spektar TiO <sub>2</sub> i spektar sunčevog zračenja.....	23
Slika 5 Princip sužavanja energetske procjepa (Byrne, Subramanian and Pillai, 2018) .....	23
Slika 6 Mogući položaj imobiliziranog fotokatalizatora u otopini s obzirom na izvorzračenja (Fernandez-Ibañez et al., 2021).....	26
Slika 7 Mehanizmi adsorpcije/desorpcije reaktanata na površini fotokatalizatora (Liang et al., 2014) .....	28
Slika 8 Parametri koji utječu na brzinu fotokatalitičke reakcije: a) masa fotokatalizatora, .....	29
Slika 9 FPCR reaktor postavljen ispod izvora zračenja.....	35
Slika 10 CPC reaktor postavljen ispod izvora zračenja.....	36
Slika 11 Korišteni TiO <sub>2</sub> (bijela mreža) i TiO <sub>2</sub> /CNT (crna mreža) fotokatalizatori za FPCR reaktor (lijeva slika) i CPC reaktor (desna slika).....	37
Slika 12 Linearne žarulje korištene u eksperimentima .....	38
Slika 13 Uklanjanje BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) u FPCR reaktoru.....	42
Slika 14 Uklanjanje BT (c <sub>0</sub> = 10 mg/L) u FPCR reaktoru .....	43
Slika 15 Uklanjanje BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) u CPC reaktoru .....	44
Slika 16 Uklanjanje BT (c <sub>0</sub> = 10 mg/L) u CPC reaktoru .....	44
Slika 17 Predloženi mehanizam razgradnje 1H-benzotriazola .....	46
Slika 18 Uklapanje modela i eksperimentalnih podataka za FPCR: a) BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) i TiO <sub>2</sub> , b) BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) i TiO <sub>2</sub> /CNT, c) BT (c <sub>0</sub> = 10 mg/L) i TiO <sub>2</sub> , d) BT (c <sub>0</sub> = 10 mg/L) i TiO <sub>2</sub> /CNT .....	48
Slika 19 Uklapanje modela i eksperimentalnih podataka za CPC: a) BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) i TiO <sub>2</sub> , b) BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) i TiO <sub>2</sub> /CNT, c) BT (c <sub>0</sub> = 10 mg/L) i TiO <sub>2</sub> , d) BT (c <sub>0</sub> = 10 mg/L) i TiO <sub>2</sub> /CNT .....	48

## Popis tablica

Tablica 1 Svojstva 1H-benzotriazola (“1H-Benzotriazole   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> - PubChem,” n.d.)	3
Tablica 2 Koncentracije BT na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda u različitim državama (Shi et al., 2019) .....	5
Tablica 3 Koncentracije BT u voću i povrću (LeFevre et al., 2017, 2015) .....	6
Tablica 4 Oksidacijski potencijal nekih oksidacijskih sredstava (Legrini et al., 1993)....	9
Tablica 5 Poluvodiči s pripadnim vrijednostima energetske procjepa (Malato et al., 2009) .....	18
Tablica 6 Svojstva anatasa i rutila (Pelaez et al., 2012b) .....	20
Tablica 7 Tablični prikaz nanostruktura, oblika nanočestica te pripadni način dobivanja (Nasr et al., 2018) .....	22
Tablica 8 Uklanjanje BT prema dostupnoj literaturi .....	34
Tablica 9 Utvrđeni međuprodukti prilikom razgradnje BT (c <sub>0</sub> = 5 mg/L) u FPCR reaktoru .....	46