

# FOTOKATALITIČKA OKSIDACIJA TRAGOVA HERBICIDA U ZRAKU

## PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TRACE HERBICIDES IN AIR

Elizabeta Radetić<sup>1</sup>, Lucija Radetić<sup>1</sup>, Ivana Melnjak<sup>1</sup>, Ivana Grčić<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska

\*E-mail adresa osobe za kontakt / e-mail of corresponding author: igracic@gfv.hr

**Sažetak:** Hlapivi organski spojevi (eng. Volatile Organic Compounds, dalje: VOC) i aerosoli postali su jedni od glavnih onečišćivala zraka, u zatvorenim i otvorenim prostorima. Izvor VOC-eva u zraku je i česta upotreba herbicida i pesticida općenito zbog visoke hlapivosti takvih organskih molekula, dok se dio pesticida veže na krute čestice i prenosi se zrakom u obliku aerosola. Široka upotreba pesticida na poljoprivrednim površinama doprinosi povećanoj koncentraciji VOC-eva u zraku obzirom da su poljoprivredne površine prepoznate kao kolektivni izvori emisija. Trenutno ne postoji zakonodavna osnova za praćenje emisija s poljoprivrednih površina. Sukladno Objedinjenim uvjetima zaštite okoliša, odnosno IPPC direktivi, fotokatalitička oksidacija uz TiO<sub>2</sub> navodi se kao alternativna najbolja raspoloživa tehnika (NRT), učinkovita za uklanjanje VOC-eva iz zraka. To je proces koja koristi sinergijsku interakciju svjetlosnog zračenja, katalizatora - poluvodiča i oksidacijskih spojeva kako bi razgradila onečišćivala u fluidima (vodi i zraku) do H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> te ostalih inertnih produkata ovisno o kemijskom sastavu onečišćivala.

Kako bi se potvrdila mogućnost primjene fotokatalitičke oksidacije za uklanjanje tragova herbicida iz zraka, proveden je niz eksperimenata u anularnom fotoreaktoru pod utjecajem simuliranog sunčevog zračenja. Rezultati su pokazali da je primjenom navedene tehnologije solarne fotokatalize pri optimalnim uvjetima relativne vlažnosti zraka moguće ukloniti/razgraditi promatrano onečišćivalo i smanjiti udio VOC-eva u struji zraka.

**Ključne riječi:** onečišćenje zraka, VOC-evi, herbicidi, fotokatalitička oksidacija, solarne fotokatalize

**Abstract:** Volatile Organic Compounds (VOC) and aerosols are common air pollutants, referring to both indoor and outdoor air pollution. Herbicides and pesticides in general, are a source of VOCs in air due to the volatility of organic molecules. Pesticides residues on particulate matter suspended in air are often found in aerosol compositions. Wide use of pesticides in agriculture contribute to the higher levels of VOCs as agricultural sources are identified as an area source since collective emissions from agriculture can be significant. Currently, no legislation in air protection deals with monitoring of emissions from such sources.

On the other hand, TiO<sub>2</sub> photocatalysis is recognized as one of the emerging best available technics (BAT) for VOC degradation according to the Integrated Pollution, Prevention and Control (IPPC) directive (96/61/EC). In photocatalytic process, organic pollutants are degraded to CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and other inert by-products due to synergy between irradiation, semiconductor catalyst and oxidizing species.

In this work, experiments were done to confirm the potential application of photocatalysis for purification of air polluted with trace-level of herbicide. The process was performed in anular photoreactor using artificial solar irradiation. The results showed the decrease of VOC concentration in outlet air flow thus indicate the efficient herbicide degradation at optimal relative humidity in the studied system.

**Keywords:** air pollution, VOCs, herbicides, photocatalytic oxidation, solar photocatalysis

Received: 25.11.2018. / Accepted: 06.12.2018.

Published online: 17.12.2018.

Znanstveni rad / Scientific paper

## 1. UVOD

Onečišćenje zraka je prisustvo kemijskih spojeva, onečišćivala, u atmosferi u dovoljno visokim koncentracijama da predstavljaju opasnost za organizme, ekosustave, klimu ili materijale koje je stvorio čovjek (VanLoon & Duffy 2000). Onečišćivala zraka međusobno se razlikuju po kemijskom sastavu, reakciji s okolinom, emisijama, postojanosti u okolišu, sposobnosti da se prenose na duge ili kratke udaljenosti i njihovu eventualnom utjecaju na zdravlje ljudi i / ili životinja. Međutim, oni dijele neke sličnosti i mogu se grupirati na četiri kategorije: (1) plinovita onečišćivala (npr. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, troposferski ozon, VOC), (2) postojani organski spojevi (npr. dioksini), (3) teški metali (npr. Hg, Pb, Cd) i (4) krute čestice. Iako brojne prirodne aktivnosti (vulkani, požari, itd.) mogu osloboditi različita onečišćivala u okoliš, antropogene aktivnosti glavni su uzrok onečišćenja zraka. Antropogeni izvori onečišćenja zraka sve su brojniji, a najveći su i dalje izgaranje fosilnih goriva, promet, energetska postrojenja te industrijski procesi (Kampa & Castanas 2008; Vallero 2008). Onečišćenje zraka je globalni problem čije se negativne posljedice odražavaju na ljudskom zdravlju, ali i

ekosustavima. Posljedice u okolišu su acidifikacija, eutrofikacija, smanjeni prinos usjeva dok se utjecaj na zdravlje očituje u raznim bolestima; od blažih alergija do ozbiljnih bolesti poput karcinoma (European Environment Agency 2017).

U skupinu glavnih onečišćivala zraka ubrajaju se i hlapivi organski spojevi (VOC) koji u atmosferi egzistiraju u obliku plina. VOC-evi su svi organski spojevi iz antropogenih i biogenih izvora, osim metana, koji uz dovoljnu količinu Sunčeve svjetlosti u reakcijama s dušikovim oksidima, mogu stvarati fotokemijske oksidanse, uključujući i troposferski ozon i čija se vrelišta kreću u rasponu od 50 do 260 °C (Wang et al. 2007). Zbog izraženog svojstva hlapivosti postali su jedan od glavnih onečišćivala zraka, u zatvorenim prostorima i atmosferi. Izvori VOC-eva su različiti proizvodi kao što su na primjer: boje i lakovi, sredstva za čišćenja, pesticidi, materijali za graditeljstvo, foto-kopirni uređaji, printeri, trajni markeri, te razna ljepila (VanLoon & Duffy 2000).

Mnogi organski pesticidi su hlapive prirode te su stoga izvori onečišćenja zraka. U posljednjih 50 godina, količina i kvaliteta hrane drastično se povećala među ostalim i zbog primjene pesticida. Međutim, sve češćom upotrebom, porasle su i negativne posljedice na sav živi svijet. Pesticidi su postali uzrok trovanja riba, smanjene reproduktivnosti ptica, ljudskih bolesti i sl. (Arias-Estévez et al. 2008; Kim et al. 2017). Biosfera, voda, tlo i zrak sastavnice su okoliša koje su najizloženije negativnom utjecaju pesticida. Procijenjeno je da više od 95 % primijenjenih pesticida ima utjecaj na ne ciljane skupine organizama. Učestalo korištenje pesticida stoga dovodi do gubitka bioraznolikosti i povećanja otpornosti štetnika. Mnogi pesticidi također pripadaju skupini postojanih organskih spojeva (POP) poznatih po dugom periodu zadržavanja u okolišu. Zbog svoje postojanosti takvi pesticidi egzistiraju godinama u okolišu, postaju dio hranidbenog lanca i bioakumuliraju se (Kampa & Castanas, 2008). Do onečišćenja zraka pesticidima dolazi prilikom njihova raspršivanja te naknadnim isparavanjem. U zatvorenim prostorima ventilacijski sustavi, sustavi grijanja i hlađenja također doprinose otpuštanju pesticida u zrak i daljnjem pronosu kroz prostor.

Fotokatalitička oksidacija je alternativna tehnologija pročišćavanja fluida (zraka i vode) čijom primjenom je moguće spriječiti/smanjiti emisiju pesticida u okoliš odnosno zrak (Brinkmann et al. 2016). Osnovna prednost ove metode su potrebni uvjeti koje je lako postići, a to su prisutnost UV i/ili vidljivog elektromagnetskog zračenja, prisustvo kisika i vode, odnosno vlage. Ostale prednosti uporabe ove tehnologije uključuju: mineralizacija onečišćivala umjesto prijenosa u drugi medij, ne zahtijeva uporabu opasnih tvari poput hipoklorita, peroksida ili ozona, odsutnost buke, niska potrošnja energije, rad pri niskim temperaturama i koncentracijama onečišćivala, vremenski gotovo neograničena upotreba fotokatalitički aktivnog materijala (Folli et al. 2015; McCullagh et al. 2011). Fotokatalitički je moguće ukloniti sljedeća onečišćivala iz zraka: VOC, neugodne mirise, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, amine i merkaptane, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO i O<sub>3</sub>. Primjenjuje se za pročišćavanje vode i zraka u sektoru industrije odnosno u postrojenjima za obradu otpada, fermentacijskim procesima, prilikom nanošenja premaza te prehrambenoj industriji. Za razliku od industrijskih procesa, primjena ove tehnologije za pročišćavanje zraka u zatvorenim prostorima ima puno veći potencijal za komercijalizaciju, osobito za uklanjanje VOC-eva (Wang et al. 2007; Boyjoo et al. 2016; Boonen & Beeldens 2013).

Fotokatalitička oksidacija temelji se na upotrebi poluvodičkog materijala kao katalizatora koji se aktivira pod utjecajem energije zračenja ( $h\nu$ ). Prema *Teoriji vrpce* (engl. *The band theory*), kada se površina poluvodičkog katalizatora (Slika 3) osvjetli fotonima ( $h\nu$ ) koji imaju energiju jednaku ili veću od energije njihove zabranjene zone  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ) dolazi do pobuđivanja elektrona ( $e^-$ ) iz valentne u vodljivu vrpcu, uslijed čega u valentnoj vrpici zaostaje prazno mjesto tzv. šupljina, koja prividno ima pozitivan naboj ( $h^+$ ). Upravo to razdvajanje električnog naboja, nastanak  $e^-/h^+$  parova u poluvodičkom materijalu-fotokatalizatoru osnovni su preduvjet heterogenih fotokatalitičkih reakcija. Nastali parovi ( $e^-/h^+$ ) zbog svojeg naboja pokreću redoks reakcije na površini katalizatora s adsorbiranim molekulama vode i O<sub>2</sub> prilikom čega se stvaraju jaki oksidansi: hidrosilni radikali ( $\bullet\text{OH}^-$ ) i superoksidni ioni (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Jednadžbe (1-7) sažeto prikazuju reakcije koje se odvijaju na fotokatalizatoru (Schneider et al. 2016).



Mehanizam heterogene fotokatalize podrazumijeva kompleksan slijed reakcija, koji se opisuje kroz nekoliko osnovnih koraka tipično za heterogene katalitičke sustave: (1) prijenos reaktanata (onečišćivala) iz mase fluida kroz granični sloj na površinu katalizatora, (2) adsorpcija onečišćivala na površinu katalizatora,

(3) reakcija oksidacije na aktivnom mjestu, (4) desorpcija nastalog produkta s površine fotokatalizatora i (5) otpuštanje nastalog produkta u masu fluida (Schneider et al. 2016). Onečišćena struja zraka ulazi u fotoreaktor gdje se onečišćivala adsorbiraju na površini fotokatalizatora te se postupno oksidiraju, a nastali produkti ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , međuprodukti) se desorbiraju i otpuštaju u zrak koji izlazi iz fotoreaktora (Boyjoo et al. 2016).

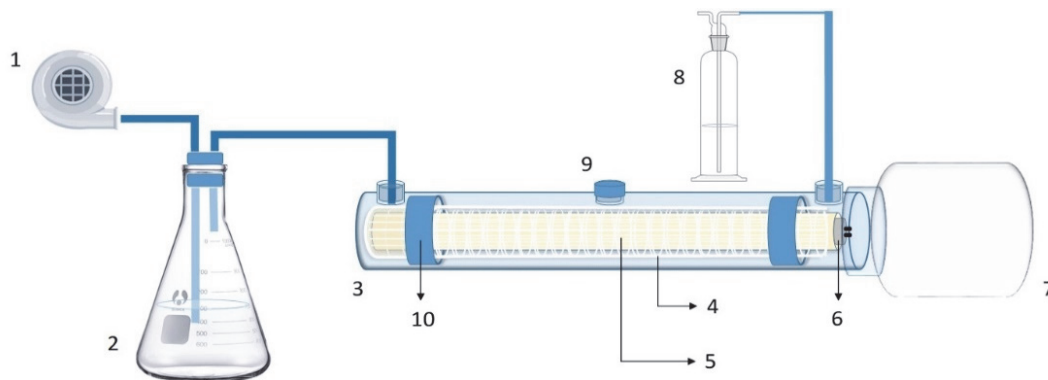
U ovom radu pažnja je posvećena fotokatalitičkoj razgradnji vrlo hlapivog herbicida, setoksidima u anularnom fotoreaktoru. Za iniciranje fotokatalitičkog reakcijskog ciklusa korišten je izvor umjetnog Sunčevog zračenja s niskim razinama UVA i UVB zračenja. Na taj način istražena je mogućnost oksidacije herbicida u uvjetima slabijih intenziteta zračenja, što predstavlja korak prema projektiranju procesa solarne fotokatalize na otvorenim prostorima u područjima iznad  $45^\circ$  SZŠ. Relativna vlažnost utvrđena je kao bitan parametar procesa, te su utvrđeni i ostali optimalni uvjeti za razgradnju herbicida.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Eksperimentalni reakcijski sustav

Eksperimentalni reakcijski sustav osmišljen je za jednoznačno ispitivanje razgradnje herbicida u struji zraka uslijed fotokatalitičke oksidacije. Sustav čine pumpa za zrak, komora za isparavanje, anularni fotoreaktor, ispiralica te komora za mjerenje u kojoj se nalazi uređaj za ispitivanje kvalitete zraka. Eksperimentalni sustav je prikazan na Slikama 1 i 2. Princip rada je slijedeći: uključivanjem pumpe za zrak, protok zraka se povećava i putem cjevčica usmjerava na u komoru za isparavanje. Struja zraka zatim odnosi vodenu paru i ostale hlapive spojeve iz komore u anularni reaktor u kojem se odvijaju procesi fotokatalitičke razgradnje. Jedan dio zraka odlazi u ispiralicu gdje se otapaju plinovi i pare topive u vodi, a „pročišćeni zrak“ izlazi u okolinu. Ostatak zraka ulazi u komoru za mjerenje gdje uređaj detektira razine formaldehida ( $HCHO$ ) i ukupnih hlapivih organskih spojeva (TVOC) te relativnu vlagu i temperaturu. Anularni reaktor ima dodatni sigurnosni otvor, na koji se prema potrebi mogu spojiti drugi instrumenti za izravno mjerenje kvalitete zraka.

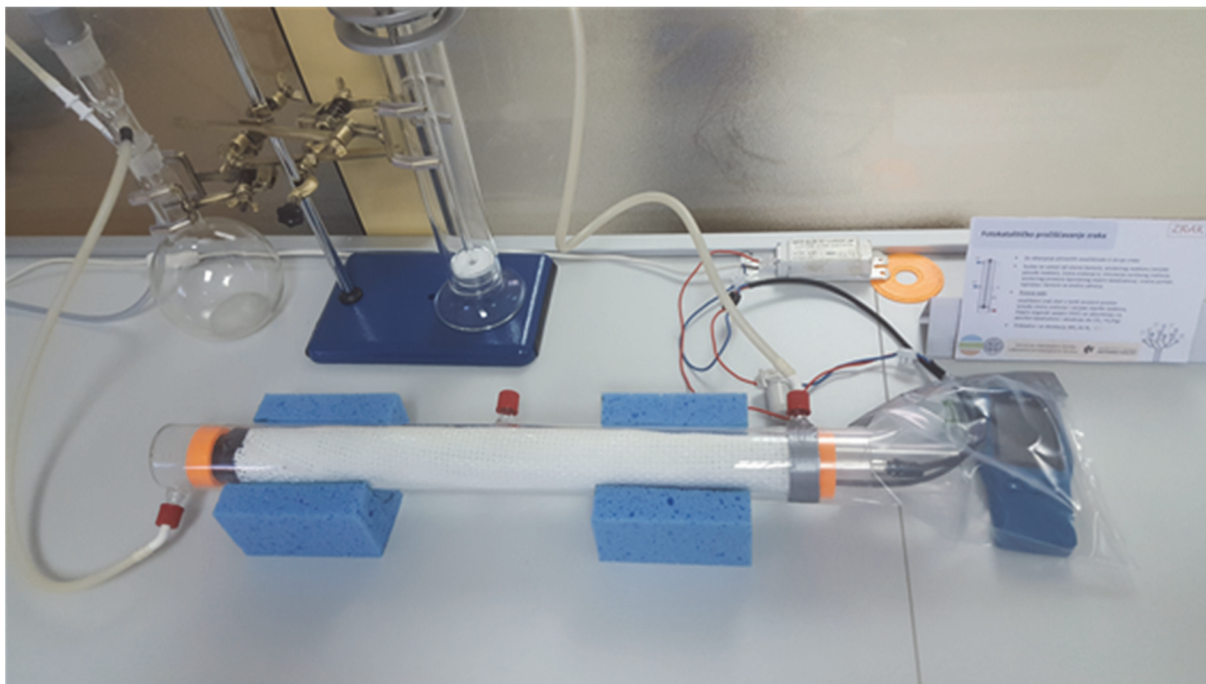
Pumpa za zrak (Fluval Q2) tijekom provedbe eksperimenata namještena je na protok zraka od  $240\text{ L min}^{-1}$ , odnosno brzinu strujanja zraka od  $3,4\text{ m s}^{-1}$ . Onečišćivalo se nalazi u komori za isparavanje (Erlenmayerovoj tikvici) u vodenoj otopine odnosno emulziji. Fotokatalitički anularni reaktor cilindričnog je oblika te izrađen od stakla (duljina 600 mm, polumjer 30 mm). Unutar reaktora nalazi se linearna fluorescentna žarulja s punim spektrom (Narva BIO vital® LT T5 24W / 958, duljine 549 mm; spektralne karakteristike korištenog izvora zračenja odgovaraju spektru Sunčevog zračenja), koja je ujedno i izvor zračenja, obložena mrežom od staklenih vlakana koji ima ulogu nosača fotokatalizatora. Staklena mreža premazana je tankim slojem  $TiO_2$  fotokatalizatora.



#### TUMAČ:

- |   |   |
|---|---|
| 1 - pumpa za zrak   | 6 - fluorescentna žarulja s punim spektrom (tip T5, 23 W) |
| 2 - komora za isparavanje                                       | 7 - komora za mjerenje ( $V = 1\text{ L}$ pri s.u.)       |
| 3 - cijevni reaktor ( $L = 600\text{ mm}$ , $r = 3\text{ cm}$ ) | 8 - Rettberg ispiralica s vodom                           |
| 4 - mreža od staklenih vlakana s katalizatorom                  | 9 - sigurnosni ventil                                     |
| 5 - kvarcna cijev ( $r = 1,6\text{ cm}$ )                       | 10 - porozni nosači cijevi za centriranje                 |

Slika 1. Shematski prikaz eksperimentalnog reakcijskog sustava

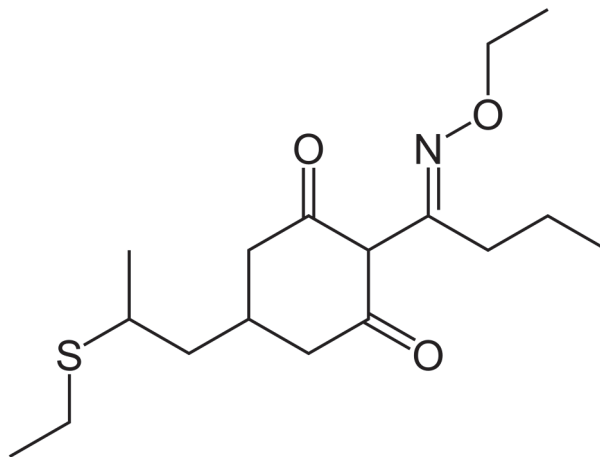


**Slika 2. Stvarni prikaz eksperimentalnog reakcijskog sustava**

Mreža s fotokatalitičkim slojem pripremljena je prema objavljenoj proceduri (Grčić et al. 2017). Mreža od staklenih vlakana (roving tkanina, RT200, 200 g m<sup>-2</sup>, Keltex) premazana je suspenzijom fotokatalizatora pripremljenom na sljedeći način: deionizirana voda, etanol, prah TiO<sub>2</sub> (AEROXIDE® P25, Evonik) i octena kiselina miješani su 15 minuta, zatim je provedeno homogeniziranje dobivene otopine u ultrazvučnoj kupelji (80 W, 35 kHz) u trajanju od 2 minute. Dodan je tetraetoksisilan (TEOS) te se otopina nastavila miješati jedan sat uz grijanje na 50 °C. Imobilizacija je izvedena uranjanjem mreže u dobivenu otopinu fotokatalizatora i sušenjem na 70 °C. Postupak sušenja trajao je 15 minuta i ponovljen je 4 puta.

## 2.2. Modelno onečišćivalo

Setoksidim (Slika 3), poznat kao NP-55, je selektivni herbicid koji se koristi za kontrolu rasta jednogodišnjih i višegodišnjih travnatih korova. Puni naziv prema IUPAC-ovoj nomenklaturi je 2-[1-(etoksiamino)butiliden]-5-(2-etilsulfanilpropil)cikloheksan-1,3-dion, a kemijska formula C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>S. To je masna, bezmirisna, nekorozivna tekućina jantarne boje, vrelište je više od 90 °C pri tlaku od 3 × 10<sup>-5</sup> mm Hg. Topljivost u vodi je slaba (4 700 mg/L pri 20 °C i pH 7). Razina toksičnosti je niska: LD<sub>50</sub> oralno kreće se u rasponu od 2600 do 3100 mg/kg tjelesne mase dok je LD<sub>50</sub> putem kože (transdermalno) veći od 5000 mg/kg (Kamrin 1997). Setoksidim, pri tlaku pare od 1.6 × 10<sup>-7</sup> mm Hg na 20-25 °C, u atmosferi egzistira u obliku pare i čestica aerosola. Setoksidim dospio u zrak se razgrađuje u atmosferi reakcijom s fotokemijski proizvedenim hidroksilnim radikalima.



**Slika 3. Strukturna formula setoksidima**

U eksperimentima su korištene dvije koncentracije herbicida čime su postignute različite vrijednosti ukupnih hlapivih organskih spojeva (TVOC) u trenutku adsorpcijske ravnoteže tj. na početku provedbe solarne fotokatalize. U tu svrhu 1 mL i 2,5 mL herbicida je pomiješano s 400 i 300 mL vode. Na taj način dobivena je koncentracija C1 od 1:400 i C2 od 2,5:300 (mL/mL) emulzije herbicida u vodi. Navedena dvokomponentna smjesa/emulzija nalazi se u komori za isparavanje. Kako je gustoća vode veća od gustoće herbicida, tanki sloj herbicida formirao se iznad vodenog sloja. Da bi se postigla dobra izmiješanost emulzije, smjesa u komori za isparavanje kontinuirano je miješana pomoću magnetske miješalice. Zadane koncentracije C1 i C2 osiguravaju dostatnu količinu herbicida u reaktorskom sustavu (mjerena kao ukupni sadržaj hlapivih tvari – TVOC), te potrebnu zasićenost vodenom parom odnosno vlagom tijekom trajanja eksperimenata.

### 2.3. Analitičke tehnike

Qooarker analizator kvalitete zraka je prijenosni multifunkcionalni uređaj čija je svrha određivanje kvalitete zraka (AQI), detektiranje razine formaldehida (HCHO) i ukupnih hlapivih organskih spojeva (TVOC) te relativne vlage i temperature zraka. Prikladan je za korištenje u zatvorenim i otvorenim prostorima. Na poleđini se nalazi otvor za usis zraka. Kada se uređaj upali, zrak kroz njega dopijeva do elektrokemijskih poluvodičkih senzora pomoću kojih se očitavaju razine HCHO, TVOC, vlaga i temperatura. HCHO i TVOC izražavaju se u  $\text{mg}/\text{m}^3$ , temperatura u  $^{\circ}\text{C}$ , a relativna vlaga u %. Uređaj ima ključnu ulogu u eksperimentu jer se na osnovi izmjerenih razina HCHO, TVOC, relativne vlage i temperature, zabilježenih u realnom vremenu, provode analize te izvode zaključci o uspješnosti fotokatalitičke oksidacije herbicida.

Uređaj Geotech GA5000 dizajniran je za mjerenje odlagališnih plinova:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  u %,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  u ppm. Uloga uređaja GA5000 u ovom eksperimentu bila je mjerenje koncentracije  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$  kako bi se ustanovilo kojom brzinom napreduje mineralizacija onečišćivala i je li uopće započela.

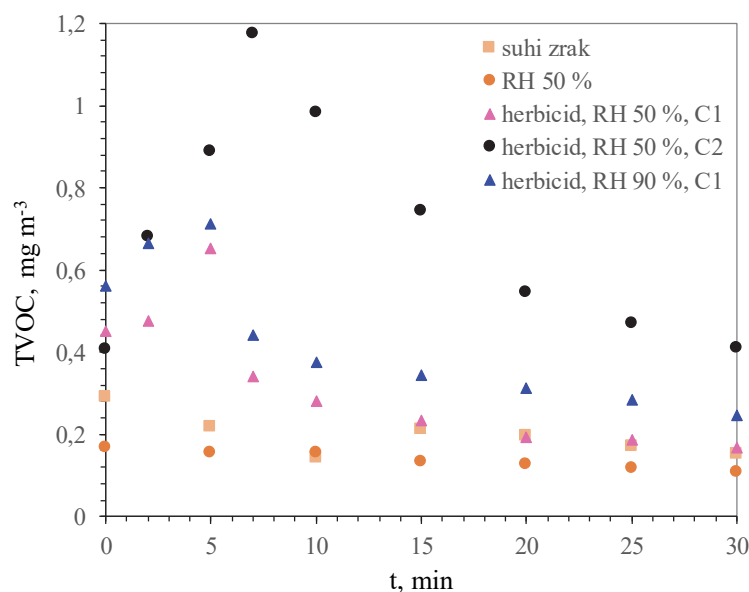
Kako bi se utvrdio sadržaj hlapivih organskih tvari te ostalih organskih tvari kondenziranih nakon provedbe eksperimenta (ostataka herbicida, razgradnih produkata), mjereno je sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC) u uzorcima vode iz ispiralice. Odabrana je tehnika mjerenja ukupnog organskog ugljika na uređaju TOC/TN analizator SHIMADZU / TOC-Vcpn + TN-1 + OCT-1.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

### 3.1. Preliminarni rezultati

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

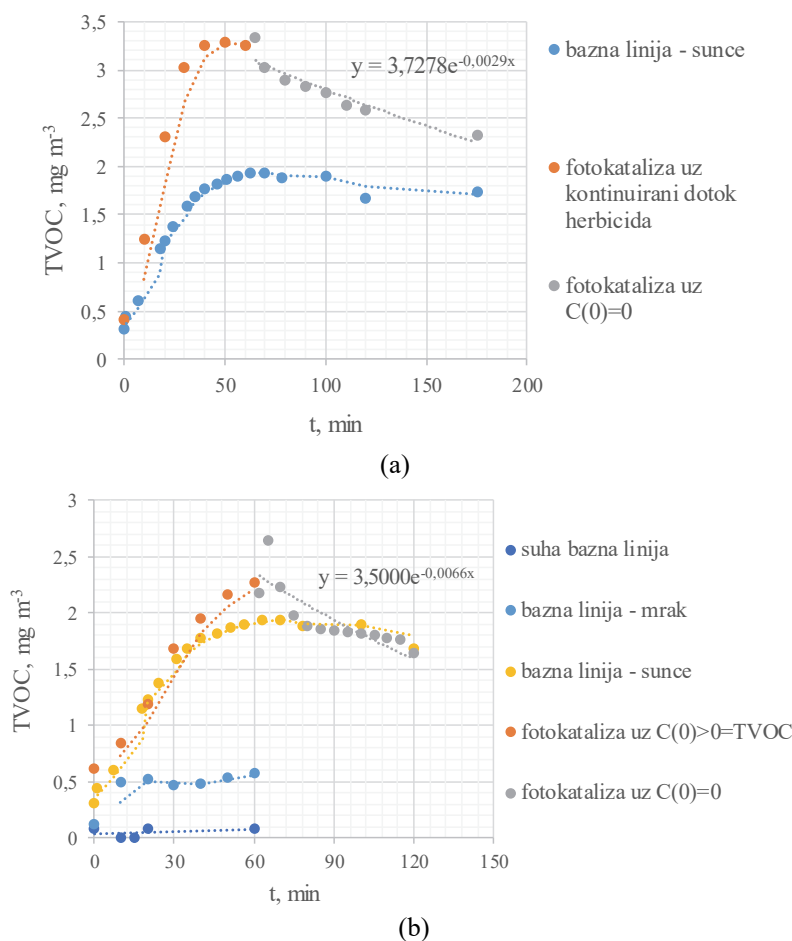
Na **Slici 4** prikazani su preliminarni rezultati mjerenja TVOC vrijednosti u izlaznoj komori tijekom 30 minuta strujanja suhog zraka, vlažnog zraka ( $\text{RH} > 50\%$ ) i vlažnog zraka s pesticidom u mraku.



**Slika 4.** Rezultati kontinuiranog mjerenja TVOC-a tijekom strujanja suhog zraka, vlažnog zraka (preko vode u komori za isparavanje) i vlažnog zraka s herbicidom u mraku. Eksperimenti su provedeni pri različitim koncentracijama herbicida u komori za isparavanje (C1 i C2).

Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako se herbicid adsorbira na površini mrežice s fotokatalitičkim filmom, te već nakon 30 minuta postignemo adsorpcijsku ravnotežu u sustavu. Rezultati mjerenja prilikom strujanja suhog i vlažnog zraka predstavljaju baznu liniju TVOC-a u sustavu. Različita količina RH (%) postignuta je uranjanjem cjevčice ispod razine sloja pesticida u komori za isparavanje. U uvjetima dobrog miješanja, položaj cjevčice nije utjecao na količinu isparenog pesticida, već samo na udio vlage u sustavu. Na temelju rezultata eksperimenata provedenih s različitim količinom vlage u sustavu vidi se nešto sporija adsorpcija herbicida na mrežicu s fotokatalitičkim filmom pri većem udjelu vlage uslijed istovremene kompetitivne adsorpcije molekula  $H_2O$  na hidrofilni film. Dobiveni rezultati ukazuju na dovoljnu zasićenost sustava vlagom, te na postojanje neophodnog elektron donora na površini fotokatalitičkog filma. Naime, molekule vode odnosno hidroksilna skupina ( $-OH$ ) tijekom procesa fotokatalize reagira sa šupljinom nastalom u strukturi fotokatalizatora ( $TiO_2$ ) pri čemu nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali ( $\bullet OH$ ). Hidroksilni radikali neophodni su za provedbu procesa razgradnje organskih onečišćivala.

Kako bi se utvrdio optimalan sastav vlage u zraku provedeni su eksperimenti pri 50 i 90 % RH mjerenog u komori za mjerenje na izlazu iz anularnog reaktora. Rezultati su prikazani na Slikama 5 a) i b). Paralelno sa svakim eksperimentom snimana je bazna linija: suha bazna linija odnosi se na mjerenja TVOC-a prilikom strujanja suhog zraka preko mrežice, bazna linija u mraku odnosi se na strujanje vlažnog zraka, dok se bazna linija na suncu odnosi na strujanje vlažnog zraka preko mrežice osvijetljene sunčevim zračenjem. Zadnja bazna linija je neophodna kako bi se odredila stvarna učinkovitost fotokatalitičke razgradnje herbicida s obzirom da uslijed grijanja mrežice dolazi do otpuštanja komponenata fotokatalitičkog filma (organski silani i octena kiselina) koji izravno utječu na porast očitanih vrijednosti TVOC-a. Takva bazna linija služi za korekciju vrijednosti TVOC-a kako bi se dobile stvarne vrijednosti koje odgovaraju koncentraciji herbicida u sustavu tijekom provedbe eksperimenta. Svi eksperimenti su provedeni u dvije faze. Prva faza fotokatalize provedena je uz kontinuirani dotok herbicida. U tom slučaju početna vrijednost koncentracije herbicida u sustavu odgovara ravnotežnoj koncentraciji herbicida nakon adsorpcije istog na fotokatalitički film u mraku, odnosno izmjerenoj vrijednosti TVOC-a prije uključivanja izvora zračenja ( $C(0) = TVOC_{ravn}$ ). U drugoj fazi fotokatalize, smjesa u komori za isparavanje zamijenjena je destiliranom vodom, te je početna vrijednost koncentracije herbicida u sustavu jednaka nuli ( $C(0) = 0$ ) odnosno fotokatalitički se razgrađuje samo herbicid prethodno prisutan u sustavu.



**Slika 5. Rezultati mjerenja TVOC-a tijekom provedbe eksperimenata solarne fotokatalize pri: (a) 50 % vlage i (b) 90 % vlage; korištena je emulzija C1.**

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se pri 90% vlage herbicid brže razgrađuje već u prvoj fazi fotokatalize, odnosno da je manja razlika između dobivenih mjerenja TVOC-a i relevantne bazne linije nego u eksperimentima s 50% vlage. Drugu fazu fotokatalize karakterizira očekivana kinetika razgradnje koja slijedi eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala. Na slikama je prikazana jednadžba brzine razgradnje oblika (8):

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

Približne konstante brzina razgradnje ( $k$ ) su 0,0029 i 0,0066  $\text{min}^{-1}$  za 50 i 90 % RH, što govori o izrazito značajnom utjecaju količine molekula  $\text{H}_2\text{O}$  u sustavu. Osim toga, na kraju eksperimenata vidljivo je kako izmjerene vrijednosti TVOC padaju ispod TVOC vrijednosti relevantne bazne linije, što ukazuje na učinkovitu razgradnju i herbicida i hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma u eksperimentima s 90 % RH. Vlažnost od 50 % RH u sustavu nije se pokazala dovoljna za uspješnu razgradnju pesticida tijekom 150 min ukupnog trajanja fotokatalize.

### 3.2. Uklanjanje pesticida pri optimalnim uvjetima

Utvrđeni optimalni uvjeti za provedbu solarne fotokatalitičke razgradnje herbicida su 75 - 100 % RH, što odgovara prosječno izmjerenim 90 % RH tijekom trajanja eksperimenata, te vrijeme adsorpcije herbicida u mraku u trajanju od 60 minuta kako bi se postigla adsorpcijska ravnoteža i dobila stabilna očitavanja TVOC-a. Zadnji set eksperimenata proveden je uz korištenje smjese herbicid-voda C2, odnosno 2,5 : 300 (mL/mL). Osim toga smjesa u ulaznoj komori je grijana na 80°C kako bi se postiglo maksimalno zasićenje vodenom parom/vlagom u sustavu. Također su tokom eksperimenata, pomoću uređaja GA-5000, mjerene koncentracije  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$ . Zasićenost kisikom kretala se između 18,6 i 19,8 %, dok je razina  $\text{CO}_2$  porasla tijekom fotokatalitičkog procesa od 0,1 do 0,2 %. Promjena navedenih vrijednosti tijekom provedbe eksperimenata nije dovoljna kako bi se sa sigurnošću utvrdio utjecaj kisika na stvaranje reaktivnih radikala i oksidacijskih vrsta prema jednadžbama (4) – (7). Međutim porast izmjerene vrijednosti  $\text{CO}_2$  od 0,1 % preračunato koristeći opću plinsku jednadžbu (9), te uzimajući u obzir atmosferski tlak (101 325 Pa), prosječnu temperaturu unutar reakcijskog prostora (300 K), odgovara ukupnoj množini od  $2,56 \times 10^{-5}$  mol.

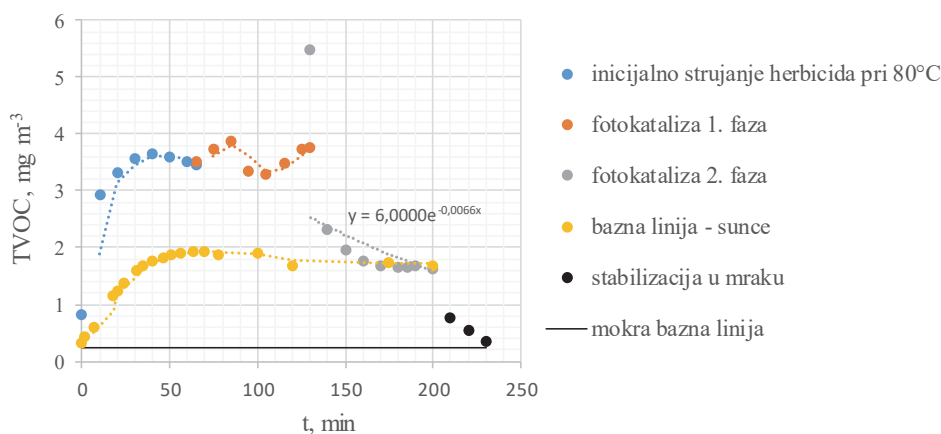
$$p V = n R T \quad (9)$$

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



Prilikom potpune oksidacije herbicida trebalo bi se razviti 17 puta više molova  $\text{CO}_2$ . Uzevši u obzir ukupnu vrijednost TVOC-a isparenog herbicida tijekom isparavanja u mraku, preračunato na  $4,78 \times 10^{-10}$  mol, odgovarajuća količina razvijenog  $\text{CO}_2$  iznosi  $8,13 \times 10^{-9}$  mol, što je više od 3000 puta manje od izmjerene koncentracije  $\text{CO}_2$  u sustavu. Čak i pod pretpostavkom potpune razgradnje herbicida, promjena  $\text{CO}_2$  ne bi se mogla detektirati. Dobiveni rezultati porasta vrijednosti  $\text{CO}_2$  u sustavu su zapravo potvrda odvijanja kompetitivnih reakcija razgradnje zaostalih hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma (octena kiselina, TEOS).

Ukupni rezultati seta eksperimenata provedenih pri optimalnim uvjetima prikazani su na **Slici 6**.



**Slika 6. Rezultati mjerenja TVOC-a pri optimalnim uvjetima (75 - 100 % RH, prosječno ~95 % RH), uz grijanje (80 °C) i povećanje koncentracije otopine pesticida (C2 = 2,5:300 mL/mL)**

Rezultati eksperimenata provedenih pri utvrđenim optimalnim uvjetima ukazuju na slijedeće; povećanjem koncentracije pesticida raste broj molekula TVOC-a, dok se zagrijavanjem smjese u komori za isparavanje povećava protok herbicida u sustavu i količina vlage odnosno količinu molekula vode na površini fotokatalizatora. U prvoj fazi fotokatalize vidljive su varijacije u vrijednostima TVOC-a. Razlog tomu može biti „gomilanje“ molekula herbicida u sustavu, budući da se zagrijavanjem povećava brzina isparavanja i ukupan protok herbicida na ulazu u anularni prostor, te kompeticija između molekula vode i onečišćivala za adsorpcijska mjesta na površini fotokatalizatora zbog čega nastaju varijacije u koncentraciji TVOC-a. S druge strane, pojava kompetitivnih reakcija razgradnje hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma utječe na cjelokupnu učinkovitost razgradnje ciljanog onečišćivala. Rezultati druge faze fotokatalitičke razgradnje u skladu su s očekivanim trendom razgradnje organskih onečišćivala putem radikalnog mehanizma. Vidljiv je eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala, no uspješna razgradnja (prelazak bazne linije-sunce) postignuta je nešto kasnije nego u prethodnim eksperimentima (Slika 5), točnije oko 180. minute. Razlog tome su već spomenute povećane količine molekula onečišćivala i vode u sustavu. Pokazatelj uspješnosti fotokatalitičke razgradnje herbicida je procijenjena približna konstante brzina razgradnje  $k = 0.0066 \text{ min}^{-1}$ . Dobivena vrijednost  $k$  je u skladu s prethodnim eksperimentima provedenim pri 75 % RH. Relativna vlažnost zraka u sustavu u rasponu od 75 – 100 % pokazala se optimalnom, što je dokazano uspješnom provedbom druge faze fotokatalitičke razgradnje neovisno o početnoj koncentraciji isparenog herbicida u sustavu.

Dio struje zraka onečišćenog herbicidom odlazi u ispiralicu i tamo se otapa u destiliranoj vodi, pri čemu su vrijednosti ukupnog organskog ugljika u vodenoj otopini iz ispiralice konačna potvrda uspješnosti procesa solarne fotokatalize. U Tablici 1 su prikazana mjerenja ukupnog organskog ugljika (TOC) u uzorcima vode iz ispiralice nakon strujanja onečišćenog zraka kroz prazni reaktor, preko mreže s fotokatalitičkim filmom u mraku (adsorpcija), te nakon cjelokupnog procesa fotokatalize provedenog pri 50 i ~95% RH.

**Tablica 1. Rezultati mjerenja TVOC vrijednosti u uzorcima vode iz ispiralice prije i nakon procesa fotokatalize**

Mjerena veličina	Inicijalno strujanje herbicida	Nakon adsorpcije	Fotokatalitička razgradnja (> 50 % RH)	Fotokatalitička razgradnja (> 90 % RH)	Destilirana voda
TOC, mg C dm <sup>-3</sup>	0,468	0,418	0,380	0,352	0,277

Izmjerene vrijednosti TOC-a ukazuju na vrlo mali porast ukupnog sadržaja organske tvari u ispiralici nakon provedene fotokatalitičke razgradnje herbicida u struji zraka u odnosu na vrijednosti TOC čiste destilirane vode. Dobivene vrijednosti su u skladu s očekivanim rezultatima; najviša je vrijednost dobivene nakon strujanja herbicida u praznom sustavu, u odsustvu adsorpcije i fotokatalize. Tijekom strujanja herbicida preko mreže fotokatalizatora u mraku dio herbicida se adsorbira na površinu fotokatalitičkog filma, i vrijednosti TOC-a u ispiralici su nešto niže. Najniže su vrijednosti dobivene nakon provedene fotokatalize pri optimalnim uvjetima. Treba uzeti u obzir da su dobivene vrijednosti ukupne i odnose se na sva organska onečišćivala otopljena u vodi. Obzirom da su osim ciljanog onečišćivala (herbicida) u struji zraka prisutne i druge hlapive komponente, ali i svi nastali međuprodukti razgradnje, solarna fotokataliza pokazala se kao uspješna metoda pročišćavanja zraka onečišćenog VOC-evima.

#### 4. ZAKLJUČAK

Rezultati ovog rada dokazuju mogućnost fotokatalitičke razgradnje tragova herbicida iz zraka. Ovaj rad je potvrdio potencijal koji ova tehnologija posjeduje, a jedna od glavnih prednosti procesa je jednostavnost. Mnogo je parametara i čimbenika koji utječu na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje, a koji u konačnici određuju primjenu ove tehnologije u praksi. Iako je poznato kako na učinkovitost fotokatalize utječe geometrija fotoreaktora, vrsta fotokatalizatora, brzina protoka zraka, relativna vlaga, koncentracija i vrsta onečišćivala te intenzitet i valna duljina zračenja, svrha ovog rada nije bila postići najučinkovitiju fotokatalitičku razgradnju odabranog onečišćivala-herbicida već potvrditi mogućnost primjene ove tehnologije za pročišćavanje zraka. Iz tog razloga se u ovome radu pažnja usmjerila na postizanje optimalne relativne vlage dok se ostali utjecajni parametri nisu značajno mijenjali. Provedbom niza eksperimenata, na primjeru razgradnje herbicida, dokazalo se kako je fotokatalitička razgradnja hlapivog organskog onečišćivala prisutnog u zraku najbrža pri optimalnoj relativnoj vlažnosti zraka koja se kreće u rasponu od 75-100 %.

Za uspješnu provedbu fotokatalitičke razgradnje onečišćivala u zraku potrebno je Sunčevo zračenje, prisutnost vlage, kisik te fotokatalitički materijal. Prirodni okoliš posjeduje gotovo sve uvjete što omogućuje primjenu ove tehnologije u prirodi. Jedna od mogućih ideja za primjenu je izrada fotokatalitičkih mreža-prevlaka za poljoprivredne površine koje bi na principu fotokatalitičke oksidacije mogle sprječavati emisiju VOC-eva iz tla u prizemnim slojevima troposfere.



## 5. LITERATURA

- Arias-Estévez M, López-Periago E, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J, Mejuto CJ, García-Río L (2008) The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric Ecosyst Environ* 123(4):247–260
- Boonen E, Beeldens A (2013) Photocatalytic roads: from lab tests to real scale applications. *Eur Transp Res Rev* 5:79–89
- Boyjoo Y, Sun H, Liu J, Pareek VK, Wang S (2016) A Review on Photocatalysis for Air Treatment : From Catalyst Development to Reactor Design. *Chem Eng J* 310: 537-559
- Brinkmann T, Santonja G, Yükseler H, Roudier S, Sancho LD (2016) Best available techniques (BAT) reference document for common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector. European Commission
- European Environment Agency (2017) Air pollution. Available via: <https://www.eea.europa.eu/themes/air/intro>. Cited 21 Jul 2018
- Folli A, Strøm M, Pilegaard Madsen T, Henriksen T, Lang J, Emenius J, Klevebrant T, Nilsson Å (2015) Field study of air purifying paving elements containing TiO<sub>2</sub>. *Atmospheric Environ* 107(2): 44–51
- Grčić I, Papić S, Brnardić I (2017) Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films : Kinetic and Efficiency Study. *Int J Chem Reactor Eng* 20160153, doi: 10.1515/ijcre-2016-0153
- Kampa M, Castanas E (2008) Human health effects of air pollution. *Environ Pollut* 151(2): 362–367
- Kamrin MA (1997) Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, New York
- Kim KH, Kabir E, Jahan SA (2017) Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ* 575: 525–535
- McCullagh C, Skillen N, Adams M, Robertson PKJ (2011) Photocatalytic reactors for environmental remediation : a review. *J Chem Technol Biotechnol* 86: 1002–1017
- Schneider J, Bahnemann D, Ye J, Li Puma G, Dionysiou DD (2016) Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives. Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Vallero D (2008) Air Pollution Essentials. In: Fundamentals of Air Pollution: Air Pollution Essentials. Fourth edition. Elsevier inc. 3–87.
- VanLoon GW, Duffy SJ (2000) Environmental Chemistry – A Global Perspective. Oxford University Press, Oxford
- Wang S, Ang HM, Tade MO (2007) Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *EnvironInt* 33(5): 694–705