

Fotorazgradnja neonikotinoida - razvoj metoda imobilizacije fotokatalizatora

Križanac, Ana-Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:570569>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana-Marija Križanac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana-Marija Križanac

FOTORAZGRADNJA NEONIKOTINOIDA - RAZVOJ METODA
IMOBILIZACIJE FOTOKATALIZATORA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2021.

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

SAŽETAK

Nekontrolirana upotreba pesticida uzrokuje njihovu akumulaciju u okolišu pri čemu dolazi do onečišćenja tla, zraka i vode, ali i ostavlja brojne posljedice na zdravlje ljudi i životinja. Pesticide je iz otpadnih voda teško ukloniti konvencionalnim metodama budući da se radi o jako stabilnim spojevima. U današnje vrijeme, za njihovo se pročišćavanje sve više primjenjuju napredni oksidacijski procesi, s naglaskom na heterogenu fotokatalizu.

Cilj ovog rada istražiti je fotokatalitičku razgradnju neonikotinoidnog insekticida acetamiprida u vodenoj otopini. Eksperimenti su provedeni u kotlastom reaktoru volumena 250 mL s recirkulacijom reakcijske smjese te primjenom UVA-LED izvora zračenja, uz heterogeni fotokatalizator na bazi perlita kao nosača i UVC modificiranog TiO₂. Početna koncentracija acetamiprida bila je 10 ppm. Ispitivan je utjecaj pripreve katalizatora, volumena reakcijske smjese (100, 150 i 200 mL) i intenziteta zračenja (31,5, 31,8 i 32 V) na učinkovitost reakcije. Prije provedbe eksperimenata napravljen je plan eksperimenata pomoću programskog paketa *Design-Expert*, a tijekom razgradnje acetamiprida praćen je pomoću tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka izračunate su konverzije fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine reakcije prema predloženom Langmuir-Hinshelwood kinetičkom modelu reakcije.

Eksperimentalni rezultati pokazali su da na konverziju reakcije značajno utječe vrsta katalizatora, odnosno metoda kojom je fotokatalizator imobiliziran na granule perlita. Najveće konverzije postignute su primjenom katalizatora dobivenih metodama impregnacije, a primjenom katalizatora dobivenih sol-gel metodom postignute konverzije su prilično niske. Također, pokazalo se da se najveće konverzije postižu pri najvećem intenzitetu zračenja i najmanjem volumenu reakcijske smjese.

Ključne riječi: *pesticidi, neonikotinoidi, acetamiprid, heterogena fotokataliza, titanijev (IV) oksid, perlit, DOE*

SUMMARY

The uncontrolled use of pesticides causes them to accumulate in the environment and pollute soil, air and water, but also has numerous consequences for human and animal health. Pesticides are difficult to remove from wastewater using conventional methods because they are very stable compounds. Nowadays, advanced oxidation processes are increasingly used for their purification, focusing on heterogeneous photocatalysis.

The aim of this study was to investigate the photocatalytic degradation of the neonicotinoid insecticide acetamiprid in aqueous solution. The experiments were carried out in a 250 mL batch reactor with recirculation of the reaction mixture and using a UVA-LED radiation source with a heterogeneous UVC modified perlite-based TiO₂ photocatalyst. The initial concentration of acetamiprid was 10 ppm. The influence of catalyst type, reaction mixture volume (100, 150 and 200 mL) and radiation intensity (31.5, 31.8 and 32 V) on the reaction efficiency was investigated. Before performing the experiments, an experimental design was prepared using the software package *Design-Expert* and the progress of acetamipride degradation was monitored using high performance liquid chromatography. From the obtained experimental data, the photocatalytic reactions efficiency, the reaction rate constants according to the proposed Langmuir-Hinshelwood kinetic model of the reaction were calculated.

The experimental results have shown that the conversion of the reaction is significantly affected by the type of catalyst, i.e. the method used to immobilize the photocatalyst on perlite granules. The highest conversions were obtained with catalysts obtained by impregnation methods, and for catalysts obtained by sol-gel conversion methods, the conversions were quite low. It was also found that the highest conversions were obtained with the highest radiation intensity and the smallest volume of reaction mixture.

Keywords: *pesticides, neonicotinoids, acetamiprid, heterogeneous photocatalysis, titanium (IV) oxide, perlite, DOE*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Pesticidi	3
2.1.1. Utjecaj pesticida na ekosustav i zdravlje ljudi i životinja.....	6
2.1.2. Insekticidi	7
2.1.3. Neonikotinoidni insekticidi	8
2.1.4. Acetamiprid	9
2.2. Obrada otpadnih voda	10
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi	12
2.3. Heterogena fotokataliza	13
2.3.1. Mehanizam heterogene fotokatalize.....	14
2.3.2. Kinetika heterogene fotokatalize	15
2.3.3. Fotokatalitički reaktori	18
2.4. Značajke TiO₂ fotokatalizatora	19
2.5. Perlit – svojstva i upotreba	22
2.6. Statističko planiranje eksperimenta (DOE)	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Metode imobilizacije fotokatalizatora	27
3.1.1. Metoda impregnacije.....	28
3.1.2. Metoda impregnacije uz vodeno staklo	29
3.1.3. Sol-gel metoda	29
3.2. Opis eksperimentalnog sustava za fotokatalizu i izvedba mjerenja	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1. Heterogeni katalizator na bazi perlita dobiven metodom impregnacije (-1)	33
4.2. Heterogeni katalizator na bazi perlita dobiven impregnacijom uz vodeno staklo (0)	36
4.3. Heterogeni katalizator na bazi perlita dobiven sol-gel metodom (1)	38
4.4. Predloženi model na osnovu DOE	41
5. ZAKLJUČAK	43
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	44
7. LITERATURA	46
ŽIVOTOPIS	50

1. UVOD

Onečišćenje okoliša jedan je od glavnih problema koji utječe na biološku raznolikost, ekosustave i ljudsko zdravlje širom svijeta, a izrazito je pojačan posljednjih nekoliko desetljeća. Čovjekove aktivnosti kroz urbanizaciju, industrijalizaciju, rudarstvo i različita istraživanja uveliko pridonose globalnom onečišćenju okoliša. Ekološka kriza današnjice oblikuje se sve brojnijim oblicima onečišćenja zraka, tla i vode čiji su glavni uzroci upravo prometnice, otpadne vode kućanstava i industrija te akumulacija nerazgradivog otpada, pesticidnih ostataka, teških metala i različitih štetnih spojeva. Stabilni organski spojevi, poput pesticida, dugo se zadržavaju u tlu i vodi i nakon upotrebe te nerijetko dospijevaju u prehrambeni lanac. Podzemne su vode jedan od najvažnijih izvora pitke vode, ali ispiranjem tla štetne tvari dospijevaju u vodotok što može dovesti do ugrožavanja zdravlja ljudi i životinja [1].

Pesticidi su tvari ili smjese tvari namijenjenih suzbijanju, sprečavanju, uništavanju, odbijanju ili privlačenju bilo kojeg biološkog organizma koji se smatra štetnikom. U pesticide spadaju herbicidi za uništavanje korova i druge neželjene vegetacije, insekticidi za suzbijanje širokog spektra insekata, fungicidi koji se koriste za sprečavanje rasta plijesni i plijesni, rodenticidi za sprečavanje širenja bakterija te spojevi koji se koriste za suzbijanje miševa i štakora [2].

Izloženost pesticidima povezana je sa širokim spektrom štetnih učinaka na ljudsko zdravlje, od nadražaja kože do nekoliko vrsta karcinoma. Uz to, povećana stopa drugih bolesti, poput dijabetesa, neurodegenerativnih poremećaja poput Parkinsonove i Alzheimerove bolesti te reproduktivnih poremećaja i urođenih oštećenja, također je povezana s izloženošću pesticidima [3].

Pretjerana upotreba i zloupotreba pesticida u poljoprivredi ostavlja dugoročne posljedice i jako je važna zaštita okoliša od njihovog štetnog djelovanja. Budući da se mikrobiološki ne razgrađuju, danas se za uklanjanje pesticida sa onečišćenih lokacija koriste različite metode: niskotemperaturna toplinska desorpcija, spaljivanje, bioremedijacija i fitoremedijacija. Neki od procesa imaju sposobnost razmjешtanja i stabilizacije onečišćivala, no ne postižu potpuno uklanjanje [4].

Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced oxidation processes*, AOPs) ekološki su prihvatljiviji od konvencionalnih postupaka obrade voda te se posljednjih godina sve više

primjenjuju. Radi se o procesima koji pomoću toplinske, mehaničke, električne energije ili energije zračenja uključuju stvaranje i uporabu hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$) kao snažnog oksidansa za uništavanje (oksidaciju) spojeva poput plinovitog kisika, ozona i klora, koji se ne mogu oksidirati konvencionalnim oksidansima [5].

Heterogena fotokataliza napredni je oksidacijski proces koji nudi veliki potencijal za obradu vode i otpadnih voda te se pokazao doista učinkovitim u razgradnji širokog spektra organskih onečišćenja. Kod ovog procesa stvaranje slobodnih radikala potaknuto je apsorpcijom UV-zračenja na poluvodičkom katalizatoru. Postoji više poluvodiča koji se mogu ponašati kao katalizatori, međutim, titanijev (IV) oksid (TiO_2), najzastupljeniji je zbog svoje reaktivnosti, niske toksičnosti, kemijske stabilnosti i cijene [5].

2. TEORIJSKI DIO

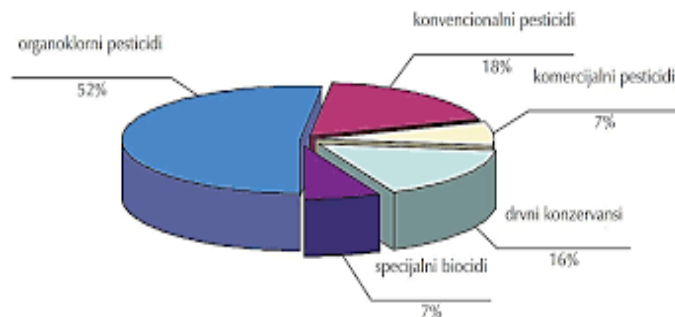
2.1. Pesticidi

Organizacija za hranu i poljoprivredu (eng. *Food and Agriculture Organization*, FAO) definira pesticide kao tvari ili smjese tvari namijenjenih suzbijanju, sprečavanju, uništavanju, odbijanju ili privlačenju bilo kojeg biološkog organizma koji se smatra štetnikom. Izraz štetnik uključuje, između ostalog, insekte, miševе i druge životinje, korov i gljivice [6].

Pesticidi (lat. *pestis*-kuga i *occidere*-ubiti) su obično kemijske tvari, iako ponekad mogu biti biološki agensi poput virusa ili bakterija. Pojam pesticidi često se koristi kao sinonim za sredstva za zaštitu bilja, koja se uglavnom koriste u poljoprivredi kako bi usjeve održali zdravima i spriječili njihovo uništavanje kao posljedicu bolesti i zaraze [6]. Prva upotreba pesticida započela je još u doba starih Rimljana, kad su se upotrebljavali samo prirodni pesticidi. U 19. stoljeću dolazi do pojave sintetskih anorganskih pesticida, a u 20. stoljeću, za vrijeme i nakon II. Svjetskog rata, razvijaju se sintetski organski pesticidi [7].

Za razvoj sintetskih organskih pesticida važna je bila sinteza diklor-difenil-trikloretana (DDT) koji je prvi sintetizirao njemački znanstvenik Ziedler 1873. godine, a njegov insekticidni učinak otkrio je švicarski kemičar Paul Muller 1939. godine. U ranim danima DDT je smatran čudom zbog svog širokog spektra djelovanja, postojanosti, netopivosti, niske cijene i jednostavnosti primjene [8].

Upotreba pesticida znatno se povećala u zadnjih nekoliko desetljeća te se oni danas ne upotrebljavaju isključivo u poljoprivredi već uključuju i klasu biocida koji se koriste u slične svrhe. Primjerice, pesticidi se koriste u sektoru ljudskog zdravlja za suzbijanje bolesti koje prenose kukci, poput malarije, denge i encefalitisa, posebno u tropskim zemljama [6]. Godišnja upotreba pesticida širom svijeta raste iz godine u godinu, a doseže do nekoliko tisuća tona. Najčešće korišteni su organoklorni pesticidi (slika 1) no, zbog štetnih posljedica koje ostavljaju na ljudsko zdravlje, sve češće se zabranjuje njihovo korištenje [9].



Slika 1. Udio pojedinih pesticida u svakodnevnoj upotrebi [4]

Nakon organoklorinih pesticida slijede konvencionalni pesticidi s udjelom od 18%, koji zbog svog širokog spektra djelovanja također mogu biti jako opasni. Njihova upotreba nastoji se zamijeniti upotrebom biocida koji djeluju samo na ciljane štetnike ne uništavajući korisne organizme. Drvni konzervansi koriste se u drvenoj industriji za zaštitu drva od različitih štetočina. Najčešće korišteni komercijalni pesticidi su insekticidi, rodenticidi i herbicidi. Gotovo uvijek se koriste kao mješavine i pojedinačno ne uzrokuju istu toksičnost, ali njihove mješavine mogu prouzročiti različite toksične učinke. Njihova upotreba ima najmanji udio od 7%, a isti slučaj je i za biocide [9].

Pesticidi se mogu klasificirati na više načina. U osnovi, oni mogu se podijeliti na sredstva za zaštitu bilja i biocidne proizvode. Prvi se koriste u poljoprivredi za zaštitu usjeva i u šumarstvu za zaštitu stabala od štetnika i bolesti. Suprotno tome, područje primjene biocidnih proizvoda uključuje ljudsku i veterinarsku higijenu, konzervanse hrane i proizvode protiv obraštanja, ali ne i poljoprivredu i srodna područja. Obje ove glavne kategorije mogu se dalje klasificirati prema ciljanom organizmu, kemijskoj strukturi i izvoru aktivne tvari [10]. Ostale klasifikacije odnose se na formulacijsku vrstu pesticida, pogodenu fazu razvoja, akutnu i kroničnu toksičnost, opće djelovanje na štetnike, biokemijsku ili fiziološku aktivnost i metodu primjene [11].

Pridajući najveću važnost javnom zdravlju, Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World health organization*, WHO) klasificirala je pesticide prema njihovoj toksičnosti ili opasnim učincima. Toksičnost pesticida uglavnom ovisi o dva čimbenika, dozi i vremenu. Stoga, ovisno o tome koliko je tvari uključeno (doza) i koliko često je izlaganje tvarima (vrijeme), postoje dvije različite vrste toksičnosti - akutna i kronična toksičnost. Također, WHO je istaknula samo akutnu

toksičnost za klasifikaciju pesticida i prema tome, pesticidi se klasificiraju na: izuzetno toksične, vrlo toksične, umjereno toksične i malo toksične [11].

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

1. Insekticidi - spojevi koji uništavaju ili odbijaju insekte i srodne vrste.
2. Herbicidi - spojevi koji uništavaju korov / sprečavaju rast nepoželjnih biljaka ili korova.
3. Fungicidi - spojevi koji uništavaju gljivice i plijesni.
4. Moluscidi - spojevi koji uništavaju puževe.
5. Rodenticidi - spojevi koji uništavaju štakore, miševe, krtice i druge glodavce.
6. Akaricidi - spojevi koji uništavaju grinje, krpelje i pauke.
7. Nematicidi - spojevi koji uništavaju nematode (npr. gliste).
8. Algicidi - spojevi koji uništavaju alge.
9. Razni pesticidi - spojevi olova, bakra, žive, nikotina, itd [11].

Prema kemijskoj klasifikaciji, pesticidi se kategoriziraju prema kemijskoj prirodi aktivnih sastojaka. Kemijska klasifikacija pesticida daleko je najkorisnija klasifikacija istraživačima na polju pesticida i okoliša. To je zato što upravo iz ove vrste klasifikacije naslućuju djelotvornost, fizikalna i kemijska svojstva pojedinih pesticida, čije je poznavanje vrlo važno u načinu primjene zbog mjera predostrožnosti koje treba poduzeti tijekom i nakon primjene [8].

Na temelju kemijske klasifikacije, pesticidi se svrstavaju u četiri glavne skupine:

1. *Organoklorni pesticidi* - organski su spojevi s pet ili više atoma klora. To su prvi sintetski organski pesticidi koji su se koristili u poljoprivredi i u javnom zdravstvu. Najčešće su korišteni kao insekticidi za suzbijanje širokog spektra insekata, a imaju dugotrajni rezidualni učinak u okolišu jer su otporni na većinu kemijskih i mikrobioloških razgradnji. Organoklorni insekticidi djeluju kao ometači živčanog sustava što dovodi do konvulzija i paralize insekata te konačne smrti. Neki od najčešće korištenih diklornih pesticida su DDT, lindan, endosulfan, aldrin, dieldrin i klordan.
2. *Organofosfatni pesticidi* – otrovniji su za kralježnjake i beskralješnjake uzrokujući brzo trzanje mišića, a time i paralizu i smrt. Za razliku od organoklornih, organofosforni insekticidi lako se razgrađuju u okolišu raznim kemijskim i biološkim reakcijama pa nisu postojani u

okolišu. Neki od široko korištenih organofosfornih insekticida uključuju paration, malation, diaznon i glifosat.

3. *Karbamati* - organski pesticidi dobiveni iz karbaminske kiseline. Najčešće korišteni insekticidi iz ove skupine uključuju karbaril, karbofuran i aminokarb.
4. *Piretrin i piretroidi* - Piretroidi su sintetski analozi piretrina koji se javljaju u prirodi kao proizvod s cvjetova biljke krizanteme (lat. *Chrysanthemum cinerariaefolium*). Insekticidne komponente cvjetova krizanteme su optički aktivni esteri dobiveni iz (+)-trans-krizantemske kiseline i (+)-trans-piretrojske kiseline. Piretroidi su poznati po svom brzom djelovanju protiv štetočina, niskoj toksičnosti za sisavce i laganj biorazgradnji. Iako su piretrini u prirodi učinkoviti insekticidi, njihova fotokemijska razgradnja je tako brza da njihova uporaba kao poljoprivrednih insekticida postaje nepraktična. Najčešće korišteni sintetski piretroidi uključuju permetrin, cipermetrin i deltametrin [8].

2.1.1. Utjecaj pesticida na ekosustav i zdravlje ljudi i životinja

Ekosustav (biogeocenoza) je prirodna zajednica živih organizama i nežive prirode koji međusobno djeluju na jednome staništu, a izmjena je tvari među njima kružna [12]. Pesticidi utječu na životinjsku i biljnu raznolikost, vodene, kao i kopnene prehrambene mreže i ekosustave. Prema Majewskom i Capelu, oko 80–90% primijenjenih pesticida može ispariti u roku od nekoliko dana od primjene. To je prilično često i vjerojatno će se dogoditi tijekom nanošenja pesticida prskanjem. Hlapljivi pesticidi isparavanjem odlaze u zrak te tako mogu naštetiti neciljanom organizmu. Vrlo dobar primjer za to je upotreba herbicida koji isparavaju s tretirane biljke, a pare su dovoljne da nanesu ozbiljnu štetu drugim biljkama. Nekontrirana uporaba pesticida rezultirala je smanjenjem nekoliko kopnenih i vodenih životinjskih i biljnih vrsta. Također je ugrožen opstanak nekih rijetkih vrsta poput bjeloglavog orla, sokola peregrina i dr. Uz to, zrak, voda i tlo također su kontaminirani tim kemikalijama do toksičnih razina [9].

Pesticidi ulaze u prirodne ekosustave na dva različita načina, ovisno o njihovoj topljivosti. Vodotopivi pesticidi se otapaju u vodi i ulaze u podzemne vode, potoke, rijeke i jezera, što nanosi štetu neciljanim vrstama. S druge strane, pesticidi topivi u mastima ulaze u tijela životinja postupkom poznatim pod nazivom „bioamplifikacija“. Oni se apsorbiraju u masnom tkivu životinja, što rezultira perzistencijom pesticida u prehrambenim lancima dulje vrijeme. Među svim

kategorijama pesticida, insekticidi se smatraju najotrovnijima, dok su fungicidi i herbicidi drugi i treći na listi toksičnosti [9].

Kako se uporaba pesticida povećala tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, tako se i vjerojatnost izloženosti tim kemikalijama znatno povećala. Pesticidi su poboljšali standard ljudskog zdravlja kontrolirajući vektorske bolesti, međutim, njihova dugotrajna i neselektivna uporaba rezultirala je ozbiljnim zdravstvenim učincima. Ljudska bića, posebno dojenčad i djeca, vrlo su osjetljiva na štetne učinke pesticida zbog nespecifične prirode i neadekvatne primjene pesticida. Prema WHO-u, svake se godine u zemljama u razvoju prijavi oko 3.000.000 slučajeva trovanja pesticidima i 220.000 smrtnih slučajeva [9]. Brojni negativni učinci na zdravlje povezani s kemijskim pesticidima uključuju, između ostalog, dermatološke, gastrointestinalne, neurološke, kancerogene, respiratorne, reproduktivne i endokrine učinke. Nadalje, izloženost zbog posla te slučajna ili namjerna izloženost pesticidima može rezultirati hospitalizacijom i smrću [13].

Pesticidi ulaze u ljudsko tijelo gutanjem, udisanjem ili prodiranjem kroz kožu. No, većina ljudi je pogođena unosom hrane kontaminirane pesticidima. Ostaci pesticida mogu se naći u velikom mnoštvu svakodnevne hrane i pića, uključujući na primjer kuhana jela, vodu, vino, voćne sokove i hranu za životinje. Također, valja napomenuti da pranje i ljuštenje ne mogu u potpunosti ukloniti ostatke pesticida. Nakon što prijeđu nekoliko barijera, štetne tvari na kraju dođu do ljudskih tkiva ili odjeljaka za pohranu. Iako ljudska tijela imaju mehanizme za izlučivanje toksina, u nekim se slučajevima zadržavaju apsorbiranjem u krvožilnom sustavu. Toksični učinci nastaju kada se koncentracija pesticida u tijelu poveća daleko više od njegove početne koncentracije u okolišu [9]. U većini slučajeva koncentracije ne prelaze zakonski utvrđene sigurne razine, međutim, ove "sigurne granice" mogu podcijeniti stvarni zdravstveni rizik. Kad se radi o istodobnoj izloženosti dvjema ili više kemijskih tvari, koja se događa u stvarnim uvjetima i može imati sinergijske učinke, dolazi do štetnih utjecaja bez obzira na to što su zadovoljene sigurnosne razine pojedine tvari. Ostaci pesticida otkriveni su i u uzorcima majčinog mlijeka, a postoji zabrinutost zbog prenatalne izloženosti i učinaka na zdravlje djece [13].

2.1.2. Insekticidi

Insekticid se definira kao bilo koja otrovna tvar koja se koristi za ubijanje insekata. Takve se tvari prvenstveno koriste za suzbijanje štetnika koji napadaju kultivirane biljke ili za uklanjanje insekata koji prenose bolesti u određenim područjima [14].

Insekticidi se mogu klasificirati na temelju njihovog kemijskog sastava, toksikološkog djelovanja ili načina prodiranja. Podijeljeni su prema tome stupaju li na snagu gutanjem (želučani otrovi), udisanjem (fumiganti) ili prodorom kroz tjelesni pokrov (kontaktni otrovi). Većina sintetičkih insekticida prodire kroz na sva tri načina pa se stoga međusobno bolje razlikuju po kemijskom sastavu. Osim sintetičkih, neki organski spojevi koji se prirodno pojavljuju u biljkama korisni su insekticidi te su neki od njih dopušteni u primjenama organskog uzgoja. Većina insekticida raspršuje se ili praši po biljkama i drugim površinama kojima insekti prelaze ili se njima hrane [14].

Prema načinu primjene insekticidi mogu biti:

- za primjenu preko zemljišta,
- za zimsko tretiranje voćaka i vinove loze,
- za tretiranje sjemena, rasada i sadnog materijala,
- za folijarno tretiranje biljaka,
- za uništavanje štetnih insekata i grinja u skladištu,
- za tretiranje drveta - trupaca i drvene građe [15].

Prema načinu djelovanja insekticidi se dijele na:

- Kontaktni insekticidi - djeluju na mjestu dodira (kontakta) s insektom ili biljkom.
- Digestivni ili probavni insekticidi - djeluju nakon unošenja u organizam ishranom i dospijevanja u probavne organe.
- Inhalacijski insekticidi - insekticidi koji djeluju u plinskoj fazi nakon udisanja.
- Regulatori rasta i razvoja insekata (IGR) - utječu na metabolizam insekata inhibicijom, ubrzavanjem, usporavanjem ili modificiranjem pojedinih fizioloških procesa.
- Repelentni insekticidi - odbijaju insekte [15].

2.1.3. Neonikotinoidni insekticidi

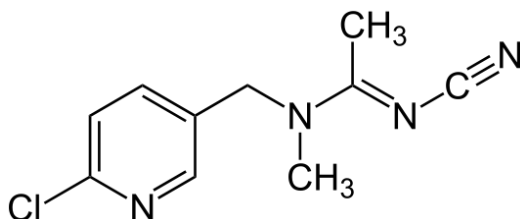
Neonikotinoidni insekticidi najvažnija su nova klasa sintetičkih insekticida, kemijske strukture slične nikotinu, koji se zadnjih nekoliko godina koriste u biljnom i životinjskom zdravlju za suzbijanje insekata, a postali su jedan od najrasprostranjenijih pesticida [16].

U posljednjem su desetljeću neonikotinoidni insekticidi najbrže rastuća klasa insekticida u suvremenoj zaštiti usjeva zbog širokog spektra primjene. Imaju relativno nizak rizik za neciljane organizme i okoliš te visoko ciljanu specifičnost prema insekticidima. Međutim, dokazano je da neonikotinoidi utječu na imunokompetentnost medonosnih pčela, a u posljednje vrijeme izražene su i neke zabrinutosti zbog štetnih učinaka imidakloprida na ptice [17]. Neonikotinoidi uništavaju štetnike poput lisnih uši, bijelih muha, nekih mikrolepidoptera i određenog broja štetnika koleoptera, a najčešće se koriste za usjeve. Štoviše, neonikotinoidi se koriste kao ektoparazitocidi kod domaćih životinja za suzbijanje buha (imidaklopid i nitenpiram), ušiju i muha kod mačaka i pasa. Osim što se koriste kao biljna i zdravstvena sredstva, primjena neonikotinoidnih insekticida u nepoljoprivrednim poljima također se proširila u nekoliko posljednjih godina, poput suzbijanja štetnika u travnjacima kućanstava [16].

Glavni neonikotinoidi koji su trenutno na tržištu su imidaklopid, tiametoksam, klotianidin, tiaklopid, dinotefuran, acetamiprid, nitenpiram i sulfoksafloor. Većina neonikotinoida i njihovih metabolita vrlo su postojani u tlu, vodenim sedimentima i vodi te se akumuliraju u tlu nakon ponovljene upotrebe [16].

2.1.4. Acetamiprid

Acetamiprid (slika 2) je organski spoj kemijske formule $C_{10}H_{11}ClN_4$. Standardni naziv (IUPAC) za acetamiprid je N1-[(6-klor-3-piridil)-metil]-N2-cijano-N1-metilacetamidin te pripada kloropiridinil neonikotinoidima. Riječ je o insekticidu bez mirisa koji dolazi u obliku bijelih kristala ili bijelog praška. Topljiv je u vodi, acetonu, metanolu, etanolu, kloroformu i acetonitrilu [18].



Slika 2. Strukturna formula acetamiprida[18]

Sustavan je i namijenjen je suzbijanju insekata na usjevima poput lisnatog povrća, agruma, voća, sjemenki, grožđa, pamuka i ukrasnih biljaka. Također je ključni pesticid u komercijalnom

uzgoju trešnje zbog svoje učinkovitosti protiv ličinki trešnjine mušice. Ovaj spoj je insekticid koji se uvodi za suzbijanje štetnika, ali i za domaću upotrebu za suzbijanje buha na mačkama i psima [18].

Acetamiprid pokazuje vrlo kratko vrijeme poluraspada u tlu i brzo se razgrađuje aerobnim metabolizmom. Stabilan je na hidrolizu pri temperaturi okoliša i u vodi se polako fotodegradira. Umjereno se brzo transformira u aerobnim vodenim okruženjima, ali sporo u anaerobnim vodenim sustavima. Zbog brze razgradnje acetamiprida, ne očekuje se da će biti postojan u okolišu. Metaboliti acetamiprida predstavljat će veći rizik za okoliš, ali potreban je dodatni rad kako bi se utvrdila sudbina i toksičnost metabolita acetamiprida [19]. U usporedbi s drugim neonikotinooidima, acetamiprid pokazuje nižu akutnu toksičnost te se pri ispitivanju neciljanih organizama pokazao umjereno toksičnim samo za pčele [20]. Primarni put izlaganja acetamipridu je putem prehrane (hrana i voda). Izloženost na radu za osobe koje rade s ovim insekticidom može se dogoditi dermalnim kontaktom ili udisanjem [19].

2.2. Obrada otpadnih voda

Čista i pitka voda, bez otrovnih materijala, kancerogenih tvari i štetnih bakterija, neophodna je za zdravlje ljudi. Nedostupnost pitke vode predstavlja veliki problem, posebno u regijama gdje konvencionalni sustavi za pročišćavanje pitke vode ne uspijevaju iskorijeniti vodene patogene organizme, otrovne ione metala i industrijski otpad. Također, čista voda primarni je zahtjev u raznim ključnim industrijama, uključujući elektroniku, prehrambenu industriju i farmaciju. Stoga se, kako bi se zadovoljili zahtjevi vodoopskrbe, sve više napora ulaže u razvoj novih metoda za pročišćavanje otpadnih voda, kako iz industrije tako i iz kućanstava. Prema izvješću Ujedinjenih naroda o svjetskom razvoju voda za 2018., očekuje se da će se potražnja za čistom vodom povećati za gotovo jednu trećinu do 2050. godine [5].

Otpadne vode se prema podrijetlu mogu podijeliti na komunalne i industrijske, prema onečišćenosti na slabo, srednje i jako opterećene vode, a prema biološkoj razgradivosti na lako, srednje i teško razgradive te toksične otpadne vode. Klasičnom obradom otpadne vode smanjuje se vrijednost biokemijske potrošnje kisika (BPK5), uklanjaju patogeni mikroorganizmi i suspendirane tvari. Dodatne obrade služe za uklanjanje toksičnih tvari, teško razgradivih spojeva i otopljenih tvari. Primijenjeni postupci obrade otpadne vode ovise o njenoj količini i sastavu, mogućnosti uporabe obrađene vode ili ispuštanja u vodotok te o ekonomskoj održivosti postupka

[25]. Danas su dostupne različite metode za pročišćavanje otpadnih voda (tablica 1), a rad tipičnog postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda koristi kombinaciju različitih fizičkih, kemijskih i bioloških procesa [21].

Tablica 1. Klasifikacija procesa obrade otpadne vode

Redoslijed stupnja obrade	Svrha stupnja obrade	Obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
PRETHODNI	Zaštita sljedećih procesa	uklanjanje otpada – rešetke i pjeskolov	drvo, kamenje, papir, šljunak	Fizikalni
PRIMARNI (PRVI)	Ispuštanje efluenata u neosjetljive vodene prijemnike ili priprema za sekundarni stupanj	- taloženje u primarnom taložniku - taloženje uz flokulante	- suspendirane tvari - teški metali, fosfor, - biorazgradive organske tvari	fizikalni fizikalno-kemijski
SEKUNDARNI (DRUGI)	Obrada za ispuštanje u većinu recipijenta	- aktivni mulj, - biološki filtri, - anaerobno - koagulacija i flokulacija	organske tvari suspendirana tvar, dušik i fosfor	biološki fizikalno-kemijski fiz., biol., kem.
TERCIJARNI (TREĆI)	Ispuštanje u „osjetljive“ vode	- filtracija - dezinfekcija (Cl ₂ , ozon)	suspendirane tvari, patogeni mikroorganizmi	fizikalni kemijski
NAPREDNI	Uklanjanje specifičnih onečišćenja	- ionska izmjena - membranska filtracija - adsorpcija	dušik, metali; anorganske tvari, nerazgradljive organske tvari	kemijski fizikalni

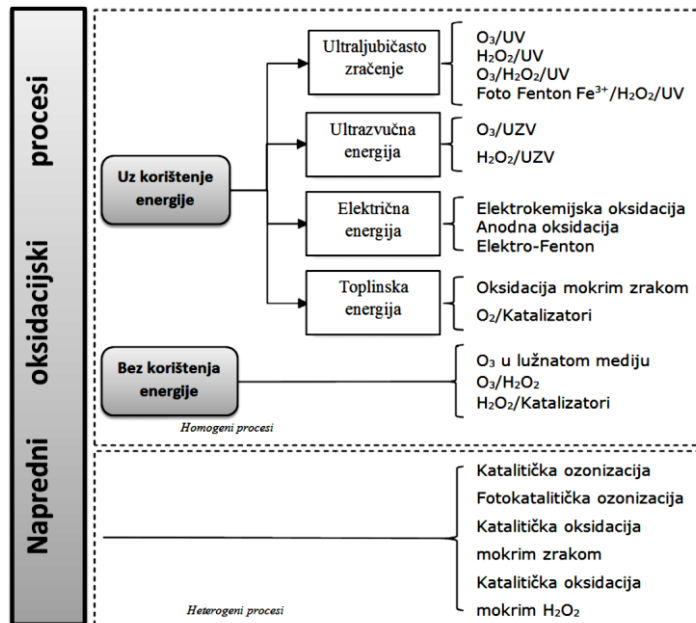
Većina ovih procesa, osim biološke obrade i kemijske oksidacije, ne uključuje kemijske transformacije pa se komponente otpada prenose iz jedne faze u drugu, uzrokujući tako sekundarno opterećenje okoliša. S druge strane, visoki troškovi proizvodnje i održavanja naprednog tercijarnog tretmana čine ove procese neekonomičnim [21]. Takva tehnološko-ekonomska ograničenja čine ove procese neodrživim, stoga je potrebno razviti nove tehnike koje ih mogu prevladati.

2.2.1. Napredni oksidacijski procesi

U posljednja dva desetljeća provedeno je mnogo istraživačkog rada na razvoju novih tehnologija, osobito u području naprednih oksidacijskih procesa (AOPs) za razgradnju složenih onečišćujućih tvari za potpunu mineralizaciju ili kao predobradu. Napredni oksidacijski procesi definirani su kao procesi koji uključuju stvaranje i uporabu hidroksilnog radikala ($\bullet\text{OH}$) kao snažnog oksidansa za uništavanje (oksidaciju) spojeva poput plinovitog kisika, ozona i kloro, koji se ne mogu oksidirati konvencionalnim oksidansima. Hidroksilni radikal reagira s otopljenim sastojcima, započinjući niz oksidacijskih reakcija sve dok se sastojci potpuno ne mineraliziraju u CO_2 i H_2O [21].

Razvijeni su i ispitani različiti AOP-ovi za razgradnju različitih onečišćujućih tvari (anorganskih i organskih spojeva) prisutnih u otpadnim vodama (slika 3). Ti procesi uključuju kavitaciju (nastalu ili ultrazvučnim zračenjem ili upotrebom suženja kao što su ventili, otvori i Venturijevi otvori u hidrauličkim uređajima), fotokatalitičku oksidaciju (pomoću ultraljubičastog zračenja/u blizini UV svjetla/sunčeve svjetlosti u prisutnosti poluvodičkog katalizatora) i Fentonovu kemiju (pomoću reakcije između željezovog sulfata i vodikovog peroksida (H_2O_2), tj. Fentonovog reagensa). Ti se AOP-ovi također mogu koristiti u kombinacijama koje se nazivaju hibridne metode, poput ultrazvučno potpomognutog Fentona, kako bi se povećala učinkovitost oksidacije i prevladala ograničenja i poteškoće pojedinih AOP-ova prema nekim specifičnim zagađivačima [21].

Među AOP-ovima fotokataliza se pojavila kao obećavajuća metoda koja ima potencijal za potpunu mineralizaciju organskih onečišćujućih tvari, kao i otrovnih metalnih iona. Od otkrića fotokatalitičkih svojstava TiO_2 1972. godine, bilo je mnogo istraživanja posvećenih razumijevanju temeljnih mehanizama i parametara kako bi se ovaj proces mogao koristiti za primjene u pročišćavanju vode i otpadnih voda [5].



Slika 3. Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa [23]

2.3. Heterogena fotokataliza

Pojam „fotokatalize“ uveden je 1930. godine, a predstavlja proces koji koristi svjetlo za aktiviranje tvari (fotokatalizatora ili kemijskih vrsta koje djeluju kao fotokatalizatori) [24]. Proces heterogene fotokatalize uključuje dvofazni ili višefazni sustav u kojem se reakcije odigravaju na graničnoj površini između fotokatalizatora i kapljevite ili plinovite faze. Fotokatalizator se tijekom procesa nalazi u čvrstom stanju na stabilnoj podlozi [22].

Mehanizam heterogene fotokatalize prvenstveno je opisan sposobnošću poluvodiča da generiraju nositelje naboja pri zračenju svjetlom, nakon čega slijedi stvaranje slobodnih radikala poput •OH, što dovodi do daljnjih reakcija, koje na kraju stvaraju CO₂ i H₂O. Stoga heterogena fotokataliza najčešće zadovoljava sljedeće uvjete:

- Onečišćivala se potpuno razgrađuju u CO₂ i druge anorganske tvari.
- Postupak se odvija u atmosferskim uvjetima.
- Jedini uvjet za pokretanje reakcije je prisutnost kisika i energija UV-zračenja, a oboje se može izravno dobiti iz zraka i sunca.
- Moguće je nanijeti katalizator na različite vrste inertnih matrica koje uključuju stakla, polimere, ugljikove nanocijevi i okside grafena.
- Katalizator je jeftin, netoksičan i može se ponovno koristiti [5].

Heterogena fotokataliza ima potencijalne primjene u okolišne, medicinske i strukturne svrhe. Samočišćeni karakter TiO_2 , zajedno s njegovim fotokatalitičkim svojstvima, može se koristiti u proizvodnji boja za samočišćenje, pločica, kirurške opreme, cesta i u konzerviranju hrane. Štoviše, heterogena fotokataliza jedna je od najjeftinijih i ekološki prihvatljivih metoda za pročišćavanje vode i zraka [5].

2.3.1. Mehanizam heterogene fotokatalize

Mehanizam heterogene fotokatalize uključuje lanac oksidacijskih i redukcijskih reakcija na površini fotokatalizatora, najčešće poluvodiča. Elektronska struktura poluvodiča karakterizirana je potpuno popunjenom vrpcom - valentnom vrpcom (eng. *valent band*, VB) i praznom vodljivom vrpcom (eng. *conductive band*, CB), a odijeljene su tzv. zabranjenom zonom (E_g) [26].

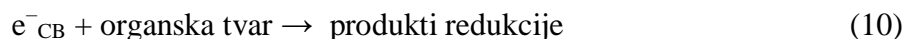
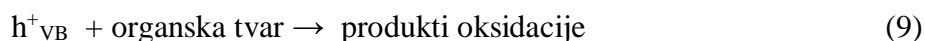
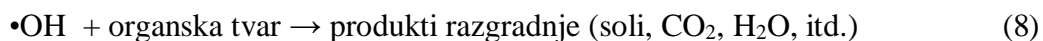
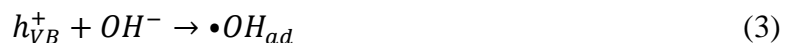
Pri sobnoj temperaturi jako malo elektrona je pobuđeno i može prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu. Elektronima je za prijelaz iz valentne u vodljivu vrpcu najčešće potrebna vanjska pobuda, odnosno energija, koja ovisi o širini zabranjene zone te je karakteristična za svaki poluvodički materijal [27]. Kad je svjetlosna energija (fotoni) veća od energije zabranjene vrpce dolazi do pobude elektrona u poluvodiču. Nakon pobude, elektroni (e^-_{CB}) prelaze iz valentnih u vodljive vrpce pri čemu nastaje šupljina (h^+_{VB}) prema izrazu 1:



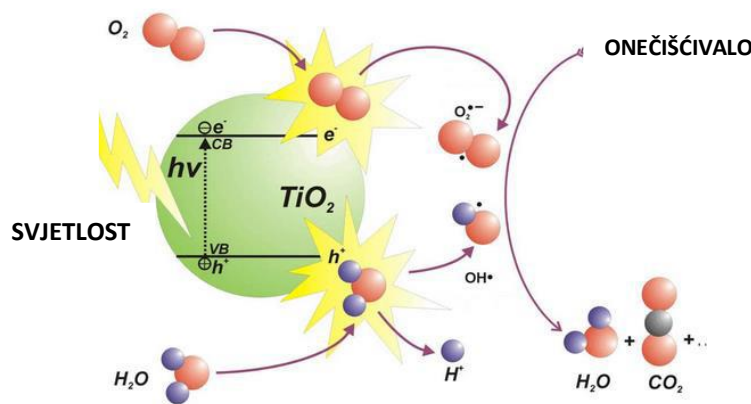
Zbog pozitivno nabijenih šupljina u valentnoj vrpci i negativno nabijenih elektrona u vodljivoj vrpci, oksidacijsko-redukcijske reakcije odvijaju se na površini poluvodiča [26]. Elektroni pobuđeni svjetlošću mogu reducirati organsku molekulu ili reagirati s elektronakceptorima poput O_2 adsorbiranim na površini katalizatora ili otopljenim u vodi, reducirajući ga u superoksidni radikalni anion $\bullet\text{O}_2$. Fotogenerirane šupljine mogu oksidirati organsku molekulu u oblik R^+ ili reagirati s OH^- ili H_2O , oksidirajući ih u $\bullet\text{OH}$ radikale, koji kasnije djeluju kao oksidirajuće vrste [5]. Također, može nastupiti rekombinacija uz oslobađanje apsorbirane svjetlosne energije u obliku topline [27].

Mehanizam heterogene fotokatalize (slika 4) može se prikazati sljedećim reakcijama [28,29,30]:





Radikali $\bullet OH$ nastali u jednadžbi 7 reduciraju organske nečistoće u međuprodukte, koji se dalje razgrađuju istom reakcijom sve dok se CO_2 i voda ne oslobode kao nusproizvodi [5].



Slika 4. Mehanizam heterogene fotokatalize prikazan na primjeru TiO_2 [30].

2.3.2. Kinetika heterogene fotokatalize

Procjena kinetike reakcije jako je važna za procjenu i usporedbu performansi katalizatora. Kinetička se analiza također može koristiti za dokazivanje valjanosti predloženog mehanizma, a pod pojmom kinetički model obično se podrazumijeva matematička funkcija koja opisuje ovisnost brzine reakcije o različitim parametrima [30].

Postoje dva najčešća tumačenja kinetike fotokatalitičkih reakcija, a to su Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički model i Eley-Ridealov mehanistički model. Langmuir-Hinshelwoodov (L-H) model prihvaćen je od većine istraživača i temelji se na tome da se

fotokatalitička oksidacija javlja na površini poluvodiča, dok drugi model pretpostavlja difundiranje hidroksilnih radikala u masu fluida gdje dolazi do reakcije sa spojevima koji se razgrađuju [27].

Za primjenu L-H modela na fotokatalitičkoj reakciji potrebno je zadovoljiti jedan od sljedećih kriterija:

- reakcija se odvija između adsorbiranih radikala i adsorbiranih molekula organskih spojeva
- reakcija se odvija između radikala u otopini i adsorbiranih molekula organskih spojeva
- reakcija se odvija između radikala adsorbiranih na površinu i molekula organskih tvari u otopini
- reakcija se odvija između radikala i organskih spojeva suspendiranih u otopini [31]

Prema L-H modelu brzina fotokatalitičke razgradnje, r_A ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine katalizatora molekulama organskog spoja, θ_A :

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kKc_A}{(1+Kc_A)} \quad (11)$$

pri čemu k označava konstantu brzine reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), c_A označava koncentraciju organskog spoja / onečišćivala (mol dm^{-3}), a K predstavlja Langmuirovu adsorpcijsku konstantu ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) [26].

Integriranjem izraza (11) od c_{A0} do c_A u vremenskom intervalu od 0 do t , dobije se izraz:

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) + K(c_{A0} - c_A) = kKt \quad (12)$$

gdje c_{A0} i c_A predstavljaju koncentracije organskog spoja u vremenima 0 i t .

Jednadžba (12) predstavlja kinetičku jednadžbu za reakcije prvog i nultog reda pri čemu ukupna brzina reakcije ovisi o početnoj koncentraciji reaktanata. Pri vrlo niskim koncentracijama reaktanata drugi član postaje zanemariv pa se koristi izraz:

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = k't \quad (13)$$

pri čemu k' predstavlja prividnu konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda ($k'=kK$).

Konstanta pseudo-prvog reda koristi se za opisivanje brzine reakcije uz različite fotokatalizatore i eksperimentalne uvjete. Iz jednadžbe (13) antilogaritmiranjem dobije se izraz:

$$\frac{c_{A_0}}{c_A} = e^{-k't} \quad (14)$$

Iz jednadžbe (12) može se zaključiti da se radi o linearnoj ovisnosti logaritamske vrijednosti koncentracije i vremena zračenja. Kad su koncentracije reaktanata veće, odnosno ako dođe do zasićenja površine katalizatora molekulama reaktanta ($K_{C_{A_0}} \gg 1$), izraz (11) se može pojednostaviti do izraza za kinetiku nultog reda [26] :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k' \quad (15)$$

Integriranjem izraza (15) dobije se konačna jednadžba nultog reda:

$$c_{A_0} - c_A = k't \quad (16)$$

Ukupna brzina razgradnje onečišćivala rezultanta je svih sudjelujućih procesa – reakcija na površini fotokatalizatora i fizičkih procesa prijenosa tvari. Prijenos iz mase fluida do površine katalizatora (međufazni) i prijenos kroz pore katalizatora (unutarfazni) može odrediti ukupnu brzinu razgradnje. Proces fotokatalitičke razgradnje organskih onečišćivala sastoji se od 5 koraka:

1. Prijenos mase organskih onečišćujućih tvari ili bakterija iz mase fluida na površinu fotokatalizatora.
2. Adsorpcija onečišćivala na fotoaktiviranu površinu fotokatalizatora.
3. Stvaranje •OH radikala i H₂O₂ praćeno kemijskom razgradnjom onečišćivala.
4. Desorpcija međuproizvoda ili konačnih proizvoda s površine fotokatalizatora.
5. Prijenos mase međuproizvoda ili konačnog proizvoda u masu fluida [5].

Osim svojstava fotokatalizatora (struktura, morfologija, veličina čestica i dr.) na brzinu i učinkovitost heterogene fotokatalize utječe veliki broj različitih parametara. Neki od procesnih parametara koji utječu na provođenje fotokatalitičkih reakcija su:

- pH vrijednost otopine
- temperatura
- koncentracija i vrsta fotokatalizatora
- adsorpcijski kapacitet fotokatalizatora

- koncentracija i vrsta onečišćivala
- intenzitet i valna duljina izvora zračenja
- koncentracija oksidansa
- način primjene fotokatalizatora (suspendirani/imobilizirani sustavi)
- izvedba reaktora [29]

2.3.3. Fotokatalitički reaktori

Kako bi se postigla što veća učinkovitost fotokatalitičkog procesa, jako je važno odabrati odgovarajuću izvedbu fotokatalitičkog reaktora. Na učinkovitost samog fotoreaktora utječu brzina prijenosa tvari, brzina reakcije i reakcijska površina. Idealni fotokatalitički reaktor morao bi imati veliku specifičnu površinu, prikladan izvor svjetlosti koji izravno zrači reakcijsku površinu te veliku brzinu prijenosa tvari odnosno dobro miješanje/strujanje [29].

Najčešća podjela fotokatalitičkih reaktora je prema:

1. načinu primjene fotokatalizatora

- a) reaktori sa suspendiranim katalizatorom,
- b) reaktori s imobiliziranim slojem fotokatalizatora

2. vrsti zračenja

- a) solarni fotoreaktori,
- b) fotoreaktori s umjetnim izvorima svjetlosti,

3. položaju izvora svjetlosti

- a) reaktori s vanjskim izvorom svjetlosti,
- b) reaktori s uronjenim izvorom svjetlosti,
- c) reaktori s raspodijeljenim izvorima svjetlosti (reflektori, optička vlakna) [32]

Reaktori sa suspendiranim fotokatalizatorom obično su jednostavnog dizajna, omogućuju dobar prijenos tvari i veliki omjer osvijetljene površine fotokatalizatora i volumena reaktora. Budući da je za reakciju potrebna manja masa fotokatalizatora u usporedbi s reaktorima s imobiliziranim slojem, reaktori sa suspendiranim fotokatalizatorom ekonomski su isplativiji. Također, osiguravaju dobar prijenos topline i mali pad tlaka u reaktoru. Najveći nedostatak ovih reaktora je uklanjanje fotokatalizatora iz pročišćenih voda, za što se primjenjuju ekonomski neisplativi i često neučinkoviti postupci. Osim toga, još jedan nedostatak je smanjeni intenzitet

zračenja zbog disperzije i gubitka svjetlosne energije u uvjetima povećane koncentracije fotokatalizatora u suspenziji, pri čemu dolazi do zamućenja radnog medija [33].

Prednost reaktora s imobiliziranim slojem je ta što nije potrebno uklanjati čestice fotokatalizatora iz vode jer su čvrsto vezane na nosač. Uklanjanje fotokatalizatora iz pročišćene vode je iznimno jednostavno i brzo jer je dovoljno samo izvaditi čvrsti nosač. Ovakvi reaktori osiguravaju kontinuiran rad, a adsorpcijska svojstva materijala korištenih za imobilizaciju mogu poboljšati učinkovitost uklanjanja organskih spojeva iz vode. Nedostatak ovih reaktora je maleni omjer osvijetljene površine i volumena reaktora, otežan prijenos tvari i značajan pad tlaka [31,33].

Postoji još podjela fotoreaktora obzirom na geometriju (cijevni, anularni, pločasti) te način rada (šaržni i protočni) [28]. U najčešće korištene fotoreaktore mogu se ubrojiti anularni reaktori, mikroreaktori, pločasti reaktori, reaktori s rotirajućim diskom, reaktori s rotirajućim bubnjem, reaktori s tankim slojem, reaktori s fluidiziranim slojem, reaktori s recirkulacijom te fotokatalitički membranski reaktori [32].

2.4. Značajke TiO₂ fotokatalizatora

Pri pročišćavanju otpadnih voda postupkom heterogene fotokatalize koriste se različite skupine čvrstih poluvodiča poput oksida (TiO₂, CeO₂, ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃, WO₃ i V₂O₅) i sulfida (ZnS i CdS). Međutim, mnogi od ovih poluvodiča imaju široku zabranjenu zonu te je potrebna velika energija da bi došlo do fotokatalitičke kemijske reakcije. Iako su metalni oksidi slabiji katalizatori (šira zabranjena zona) od plemenitih metala, oni su prikladniji kao fotokatalitički poluvodiči zbog svoje otpornosti na deaktivaciju [30].

Titanijev (IV) oksid (TiO₂) pokazao se kao najučinkovitiji poluvodički fotokatalizator zbog svoje visoke kemijske i toplinske stabilnosti, visoke apsorpcije UV-zračenja, hidrofilnosti, netoksičnosti i niske cijene [33]. Bez obzira na visoku fotokatalitičku učinkovitost, TiO₂ je popularan i zbog svoje primjene u elektrokeramici, kao sredstvo protiv zamagljivanja te u terapijama prilikom liječenja raka. Štoviše, djeluje i kao antibakterijsko sredstvo zbog svoje jake oksidacijske aktivnosti i superhidrofilnosti, a korišten je i za elektrolizu vode za proizvodnju vodika te za prikupljanje solarne energije u solarnim ćelijama osjetljivim na boju. Osim toga, posjeduje i dobra pigmentna svojstva [34]. Nanočestice TiO₂ obično su integrirane u tanke filmove imobilizirane na podlozi od različitih materijala [30].

TiO₂ je poluvodič n-tipa i javlja se u tri kristalne faze - anataz, rutil i brukit. Rutil je uobičajeni oblik TiO₂ koji je stabilan na visokim temperaturama, dok je anataz faza stabilna na niskim temperaturama. Brukitna faza je rijetka, nestabilna, neuobičajena i ne sadrži katalitičke materijale. Zabranjena zona rutila iznosi 3,03 eV, a anataza 3,2 eV i manja je u usporedbi s drugim poluvodičima poput ZnO (3,35 eV) i SnO₂ (3,6 eV)[30,33]. U praksi se TiO₂ najčešće koristi kao P-25, praškasta mješavina anataza (80%) i rutila (20%), s prosječnom veličinom čestica između 35 i 65 nm i pokazalo se da P-25 ima veću fotokatalitičku aktivnost nego čista rutilna ili anatazna faza [35]. Visoki indeksi loma rutilne i anatazne faze TiO₂ postavili su put njegovoj svestranosti [34].

Općenito, kristalnost, nečistoće, specifična površina i gustoća površinskih hidroksi skupina fizikalni su parametri koji imaju utjecaj na fotokatalitičku aktivnost TiO₂. Osim toga, energija vrpci, nosioci naboja i rekombinacija također igraju ključnu ulogu za fotoaktivaciju. Među dostupnim fazama, anataz je najstabilniji oblik kod kojeg se tijekom fazne transformacije prenese energija 8–12 kJ/mol. Što se tiče gustoće, rutil (4,26 g/mL) je gušći od anataza (3,90 g/mL). Međutim, u smislu korištenja i sposobnosti, anataz se pokazao kao najaktivniji fotokatalizator s većom stabilnošću nakon ponovljenih katalitičkih ciklusa pri izloženosti svjetlu valnih duljina između 300-390 nm. Također, TiO₂ je kemijski stabilan u vodenoj sredini i u širokom rasponu pH (0 < pH < 14) [34].

Nedostatak TiO₂ je što pokazuje relativno visoku reaktivnost i kemijsku stabilnost samo pod UV-svjetlom ($\lambda < 387$ nm) [34]. Budući da se Sunčeva svjetlost sastoji od 5% UV-zračenja i od oko 43% vidljivog zračenja valne duljine 400-700 nm, upotreba i aktivnost TiO₂ značajno su ograničeni [36]. Nadalje, smanjenje energetske razlike između CB i VB dovodi do lake rekombinacije formiranih elektrona i šupljina te ova rekombinacija dodatno smanjuje međufazni prijenos nosioca naboja. Veličina TiO₂ dodatno uzrokuje poteškoće pri njihovom odvajanju od struje otpada [34].

Dopiranje/hibridiziranje TiO₂ s prijelaznim metalima poput Fe, Co, Ni, itd., nemetalima poput N, O, C, B itd., plemenitim metalima poput Ag, Pt, Au ili njihovim metalnim ionima, uključujući ugljikove nanocijevi i obojene senzibilizatore, predloženo je za poboljšanje njegove fotokatalitičke učinkovitosti pod sunčevom svjetlošću. Ove modifikacije, bilo dopiranjem ili hibridizacijom, temelje se na konceptu uravnoteženja obje polu-reakcije fotokatalitičke reakcije

dodavanjem elektron-akceptora ili mijenjanjem strukture i sastava fotokatalizatora. Dopirani ioni pokazuju poboljšanje osiguravanjem mjesta hvatanja naboja što dovodi do smanjenja rekombinacije elektron-šupljina. Osim toga, pobuđeni elektron izbacuju elektron-akceptore i time ometaju rekombinaciju parova elektron-šupljina [34]. Općenito, parametri kao što su vrste dopinga/hibrida, njegova koncentracija, tehnika sinteze i fizikalno-kemijske karakteristike fotokatalizatora imat će kontrolu nad fotokatalitičkom aktivnošću TiO_2 . Uočeno je da se stvaranje slobodnih $\bullet\text{OH}$ radikala i aktivnih vrsta O_2 poboljšava povećanjem učinkovitosti razdvajanja naboja [34].

Još jedan nedostatak TiO_2 je njegovo teško uklanjanje iz vode nakon provedene fotokatalize. TiO_2 najčešće se koristi kao prašak nano dimenzija pri čemu nanočestice zaostaju nakon obrade i lako dospijevaju u pročišćenu vodu. Zaostajanje nanočestica uzrokuje lošiju kvalitetu vode i dovodi do ekonomskih gubitaka [37]. Imobilizacija TiO_2 na inertne čvrste nosače pokazala se kao vrlo praktičan postupak jer umanjuje potrebu za uklanjanjem nanočestica katalizatora iz vode, a odvajanje nanočestica TiO_2 i recikliranje katalizatora pokazalo se kao težak i neisplativ proces. TiO_2 se nanosi na nosač u obliku tankog filma, a nakon završene fotokatalize izvadi se iz vode, bez ikakvih zaostalih čestica. Na ovaj način povećava se mogućnost ponovne upotrebe katalizatora, što je vrlo korisno [35].

Metoda koja se koristi za imobilizaciju fotokatalitičkog materijala na podlozi igra značajnu ulogu u određivanju fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora. Izbor podloge je vrlo važan, ovisno o vrsti upotrijebljenog katalizatora i molekuli onečišćivala koju treba razgraditi. Metode imobilizacije moraju biti takve da ne smanjuju fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora. Neke od takvih metoda su: sol-gel metoda, koja se prvenstveno sastoji od uranjanja/umakanja (eng. *dip-coating*), kemijsko taloženje para (eng. *chemical vapor deposition*, CVD) koje uključuje tehnike poput kemijskog taloženja pare pri atmosferskom tlaku, plazma pojačanog kemijskog taloženja, metaloorganskog kemijskog taloženja, elektroforetskog taloženja i hibridnog fizikalno-kemijskog taloženja para, metoda toplinske obrade i metode raspršivanja pomoću soli [36].

Sol-gel i raspršivanje popularne su metode i najčešće se koriste pri niskim temperaturama za imobilizaciju nanočestica fotokatalizatora na različitim inertnim nosačima. U mnogim slučajevima primijećeno je da je fotokatalitička aktivnost korištenjem imobiliziranog TiO_2 dobivenog sol-gel metodom općenito ograničena zbog stvaranja amorfne TiO_2 faze nakon sol-gel

sinteze. To se može objasniti činjenicom da se fotoinducirano razdvajanje naboja učinkovito odvija samo u kristalnim (anataznim) fazama. Da bi se ova kristalna faza obnovila iz TiO₂ amorfni filmova sintetiziranih sol-gel metodom, nakon postupka nanošenja potrebna je termička obrada na relativno visokim temperaturama, što zahtijeva određenu termičku stabilnost [35,36].

2.5. Perlit – svojstva i upotreba

Perlit je prirodno vulkansko staklo koje sadrži 70-75 % silicijevog dioksida (SiO₂) i 2-5 % vode [38]. Osim vode i SiO₂, perlit sadrži 12–15% aluminijevog oksida (Al₂O₃), 3–4% natrijevog oksida (Na₂O), 3–5% kalijevog oksida (K₂O), 0,5-2% željezovog oksida (Fe₂O₃), 0,2–0,7% magnezijevog oksida (MgO) 0,5–1,5%) te kalcijevog oksida (CaO). Komadići perlita nalikuju biserima (eng. *pearls*) pa otuda i naziv perlit [39].

Glavne poznate svjetske rezerve perlita (oko 70 %) nalaze se uz egejsku obalu u Turskoj, a komercijalni proizvod dobiva se zagrijavanjem prosijanog materijala na 760–1100 °C. Sadržaj vode ključan je faktor za specifična svojstva ovog minerala. Vezana voda u perlitu pretvara se u plin pri visokoj temperaturi pri čemu se prvobitni volumen povećava 4–20 puta, što rezultira laganim materijalom velike poroznosti te omogućuje perlitu razne primjene. Perlit se često koristi u mješavinama tla i kao samostalni medij za uzgoj. Proizvodi se u različitim razredima, a najčešće u obliku granula promjera 0–2 mm i 1,5–3,0 mm [38,40].

Osnovne značajke perlita su:

- niska gustoća
- poroznost
- velika sposobnost skladištenja vode
- stabilnost zrna
- vatrootpornost (klasa zaštite od požara A1)
- toplinska i zvučna izolacija
- otpornost na vlagu
- otpornost na truljenje i štetočine
- ekološki prihvatljiv zbog jednostavnog recikliranja i odlaganja [38]

Ekspandirani perlit ima nasipnu gustoću od 0,1 g cm⁻³, vrlo je porozan, ima snažno kapilarno djelovanje i može "nositi" 3-4 puta veću težinu u vodi. Prema Burésu i sur. zadržavanje vode pri

tlaku od 10 kPa veće je za grubu frakciju (promjer 0,5–1,0 mm) nego za finu frakciju (promjer 0,25–0,50 mm) ekspaniranog perlita [40].

Perlit je neutralan s $\text{pH}=7,0\text{--}7,5$, ali nema puferski kapacitet i ne sadrži mineralna hranjiva. Kada je pH nizak, postoji opasnost od oslobađanja otrovnog Al u otopinu. Perlit je sterilni proizvod jer se proizvodi na vrlo visokim temperaturama i kemijski je stabilan materijal koji može trajati nekoliko godina, a na njegovu stabilnost kiseline ili mikroorganizmi ne utječu u velikoj mjeri. Budući da je inertan materijal, recikliranje perlita ne predstavlja ekološke probleme [39,40].

Najčešća primjena perlita je u industriji građevinskog materijala gdje se koristi za toplinsku i zvučnu izolaciju, kao agregat u žbuci, mortu i estrihu, a može se koristiti i za zidane ispune u šupljinama zidova i krovova. Također se koristi u poljoprivredi i hortikulturi budući da pomiješan s tlom ima pozitivan učinak na tlo jer ga štiti od prekomjernog zbijanja značajno poboljšavajući prozračivanje i sprječava vlaženje. Perlit potiče ravnomjernu raspodjelu strukture korijena oko biljnog materijala i štiti korijenje od smrzavanja i pregrijavanja. Bez miješanja s tlom, perlit se uspješno pokazao kao izvrstan supstrat [38,40].

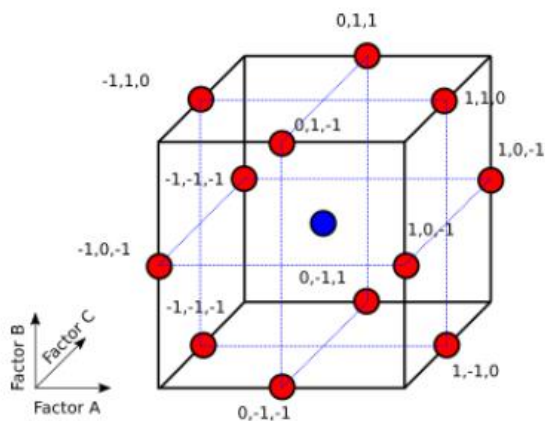
Perlit je najčešće korišteno pomagalo za filtriranje i, u usporedbi s drugim pomoćnim sredstvima za filtriranje, odlikuje ga bezopasnost u smislu zdravlja i ekologije budući da ima neutralnu pH vrijednost, kemijski je inertan, visoko stabilan i gotovo netopiv. Štoviše, ne prenose se okusi, mirisi i boje. Na primjer, naširoko se koristi u bistrenju koncentrata soka od jabuke, u proizvodnji piva, biljnih ulja i različitih bezalkoholnih pića. Perlit je također dokazao svoju upotrebljivost za pročišćavanje otpadnih voda, filtriranje kemikalija i farmaceutskih proizvoda [38,41]. Idealan je filtarski medij regenerativnih filtera velikog volumena i visoke učinkovitosti, za bazene i vodene parkove. Također se koristi kao medij za filtriranje u akvarijskim i ribnjačkim sustavima, pružajući biološku i mehaničku filtraciju [42].

2.6. Statističko planiranje eksperimenta (DOE)

Statističko planiranje eksperimenta (eng. *Design of experiments*, DOE) definirano je kao grana primijenjene statistike koja se bavi planiranjem, provođenjem, analizom i tumačenjem kontroliranih testova radi procjene čimbenika koji kontroliraju vrijednost parametra ili skupine parametara. DOE je moćan alat za prikupljanje i analizu podataka koji se može koristiti u raznim eksperimentalnim situacijama [43]. Statističko planiranje eksperimenata brza je i isplativa metoda za razumijevanje i optimiziranje svih proizvodnih procesa, a glavna prednost ovog matematičkog

alata je smanjeni broj eksperimenata koji se provode kako bi se postigli optimalni uvjeti [44]. Čimbenici ili faktori koji se procjenjuju su nezavisne varijable, a zavisna varijabla je odziv. Svrha planiranja eksperimenta je, osim procjene čimbenika, pronaći model koji kvantitativno opisuje utjecaj istih na odziv [44].

Dizajn eksperimenta i izrada statističkog plana eksperimenta su korisni alati za optimiranje fotokatalitičkih procesa budući da na brzinu fotokatalitičke reakcije utječe niz faktora (pH vrijednost otopine, temperatura, koncentracija i vrsta fotokatalizatora, adsorpcijski kapacitet fotokatalizatora, koncentracija i vrsta onečišćivala, intenzitet i valna duljina izvora zračenja, koncentracija oksidansa i dr.). Eksperimenti u kojima se istražuju učinci više od jednog faktora na odgovor poznati su kao potpuni faktorski eksperimenti. U potpunom faktorskom eksperimentu, sve razine svakog faktora međusobno se uspoređuju te se prati utjecaj k broja varijabli, pri čemu svaka varijabla ima određeni broj razina. Kao rezultat se dobije matrica s 2^k različitih eksperimenata. Kod faktorskog plana s tri razine, gornja i donja razina se označavaju kao +1 i -1, dok 0 predstavlja središnju vrijednost između gornje i donje razine [45]. Grafički prikaz potpunog faktorskog plana prikazan je na slici 5.



Slika 5. Prikaz potpunog faktorskog plana s tri faktora na tri razine

Za obradu i prikaz podataka dobivenih pomoću DOE često se koristi metoda odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM). Pomoću ove metode može se pronaći funkcionalna ovisnosti između odziva (y) i pridruženih varijabli (x_1, x_2, \dots, x_n). Funkcionalna

ovisnost je polinom, obično nižeg stupnja, koji se najčešće određuje korištenjem punog faktorskog plana. Izraz (17) predstavlja polinom u kojemu ε označava šum ili pogrešku uočenu u odzivu y .

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (17)$$

Površina dobivena iz $f(x_1, x_2)$ naziva se odzivna površina i može se prikazati grafički, kao trodimenzionalni graf ili kao graf kontura [45].

Box–Behnkenov dizajn eksperimenata, koji je primijenjen u ovom radu, omogućuje modeliranje odzivnih površina. Ne temelji se na potpunom ili djelomičnom faktorskom planu, ali zahtijeva barem tri razine po faktoru. Ovi dizajni koriste se za generiranje odzivnih površina višeg reda koristeći manje potrebnih izvođenja od uobičajene faktorske tehnike. Box -Behnkenov dizajn osmislili su George E. P. Box i Donald Behnken 1960. kako bi postigli sljedeće ciljeve:

- Svaki faktor ili neovisna varijabla postavlja se na jednu od tri jednako razmaknute vrijednosti. Za provođenje pokusa potrebne su najmanje tri razine.
- Dizajn može biti dovoljan da se uklopi u kvadratni model, koji uključuje kvadratne učinke i učinke interakcije među faktorima.
- Omjer broja eksperimentalnih točaka i broja koeficijenata u kvadratnom modelu trebao bi biti umjeren.

U slučaju tri faktora kod Box-Behnkenovog dizajna, točke se nalaze na sredini rubova eksperimentalne domene, kako je prikazano na slici 5 [46].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Kao modelna komponenta pri provedbi eksperimenata korišten je insekticid acetamiprid. Eksperimenti su provedeni u čaši koja predstavlja kotlasti (šaržni) reaktor s recirkulacijom reakcijske smjese te je korišten heterogeni fotokatalizator UV-C modificirani TiO₂ imobiliziran na granulama perlita. Prema statističkom planu eksperimenta (tablica 2), koji je dobiven pomoću softverskog paketa *Design Expert*, ispitan je utjecaj volumena otopine, intenziteta zračenja te vrste katalizatora na konverziju acetamiprida. Svi eksperimenti provedeni su pri pH=6,5 i koncentraciji acetamiprida 10 ppm, a sve kemikalije korištene u eksperimentalnom radu navedene su u tablici 3.

Tablica 2. Plan eksperimenta

Eksperiment	Volumen / mL	Intenzitet zračenja / V	Perlit
1	100	31,8	Impregnacija (-1)
2	150	31,5	Impregnacija (-1)
3	150	32	Impregnacija (-1)
4	200	31,8	Impregnacija (-1)
5	100	31,5	Vodeno staklo (0)
6	100	32	Vodeno staklo (0)
7	150	31,8	Vodeno staklo (0)
8	200	31,5	Vodeno staklo (0)
9	200	32	Vodeno staklo (0)
10	100	31,8	Sol-gel (1)
11	150	31,5	Sol-gel (1)
12	150	32	Sol-gel (1)
13	200	31,8	Sol-gel (1)

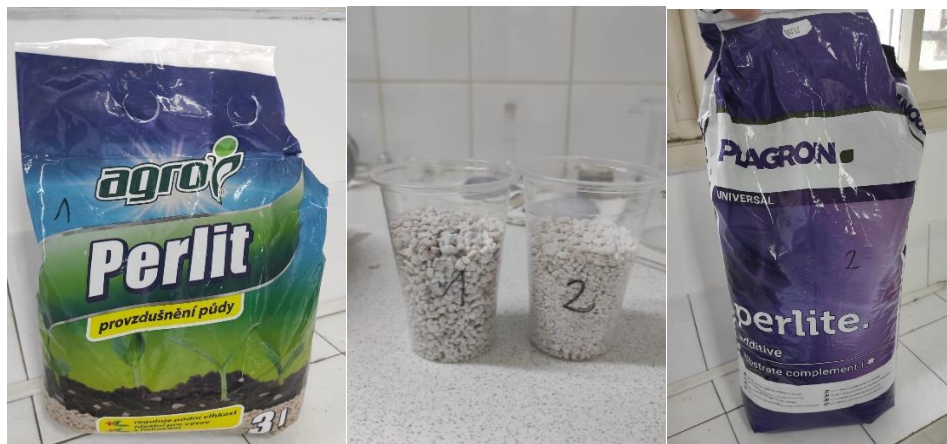
Tablica 3. Kemikalije korištene za pripremu katalizatora i provedbu fotokatalize

Kemikalija	Proizvođač
Ultračista voda	-
TiO ₂ – titanijev dioksid, P25 (75% anataz, 25% rutil)	Degussa/Evonik
Mospilan [w (acetamiprid) = 20%]	Genera
Etanol, EtOH [w = 96%]	Gram-mol
Dušična kiselina, HNO ₃ , konc.	Gram-mol
Vodeno staklo, 3 Na ₂ O x 2 SiO ₂	Time
Perlit	Agro, Plagron
Polietilen glikol, PEG-400 [w = 1%]	Acros Organic
Borna kiselina, H ₃ BO ₃ [w = 99,8%]	Zorka Šabac
Titan (IV) butoksid [w = 99%]	Acros Organic
Urea [w = 99,5%]	Merck

3.1. Metode imobilizacije fotokatalizatora

Heterogeni katalizatori na bazi perlita, na koje je nanosen modificirani TiO₂, pripremljeni su na tri različita načina. Fotokatalizator TiO₂ imobiliziran je na granule perlita metodom impregnacije, metodom impregnacije uz dodatak vodenog stakla te sol-gel metodom.

Za svaku metodu korišten je isti fotokatalizator, TiO₂, prethodno izložen djelovanju UV-C svjetla. Korištene su dvije vrste perlita (slika 6) različitih proizvođača (Agro – perlit 1 i Plagron - perlit 2) te je prvi korak bio prosijati granule kroz sita različitih veličina, kako bi se odvojile veće granule od manjih. Sito s veličinom otvora 1.6 mm pokazalo se kao optimalno. Nakon toga, odvagano je po 5 g većih granula od obje vrste perlita, a zatim slijedi pranje u deioniziranoj vodi i sušenje. Nakon sušenja uočen je manji gubitak mase kod perlita 1 te je on korišten za većinu eksperimenata. Za impregnaciju fotokatalizatorom TiO₂ korištene su odvage perlita mase 1 g.



Slika 6. Perlit korišten za pripravu heterogenog katalizatora

3.1.1. Metoda impregnacije

Prije samog nanošenja na perlit, 0,5 g praha TiO_2 doda se u 18 mL etanola pri čemu nastane disperzija, kojoj se zatim doda 1,5 mL razrijeđene dušične kiseline. Nastala otopina podvrgne se ultrazvučnom djelovanju-sonikaciji (Elmasonic S bez grijanja) u trajanju od 5 min kako bi se razdvojile flokulirane čestice (slika 7). Nakog toga, doda se 1 g granula perlita 1 u otopinu te se smjesa ponovno podvrgne sonikaciji u trajanju od 30 min. Slijedi filtriranje i vaganje vlažnog perlita, a potom kalciniranje na temperaturi od 450 °C kao zadnji postupak obrade pri dobivanju katalizatora (slika 9).



Slika 7. Uređaj korišten za sonikaciju i prikaz sonikacije uzorka



Slika 8. Katalizator na bazi perlita dobiven metodom impregnacije (-1)

3.1.2. Metoda impregnacije uz vodenostaklo

Pripravi se suspenzija s 0,5 g praha TiO_2 u 18 mL etanola i 1,5 mL dušične kiseline, a zatim se doda još 8 mL etanola i 2 mL vodenog stakla ($3 \text{ Na}_2\text{O} \times 2 \text{ SiO}_2$). Nakon sonikacije u trajanju od 10 minuta, u suspenziju se doda 1 g granula perlita 2, nakon čega se novonastala smjesa ponovno podvrgne sonikaciji 30 min. Slijedi filtriranje i vaganje vlažnog perlita, a potom kalciniranje 3 h na temperaturi od 450°C nakon čega je katalizator spreman za upotrebu (slika 9).



Slika 9. Katalizator na bazi perlita dobiven metodom impregnacije uz dodatak vodenog stakla (0)

3.1.3. Sol-gel metoda

Za sol-gel metodu bilo je potrebno pripremiti dvije otopine. Kod priprave prve otopine najprije se otopi 0,36 g borne kiseline (H_3BO_3) u 18 mL titan (IV) butoksida i 50 mL etanola, uz konstantno miješanje pomoću magnetske miješalice. Zatim se 1,5 mL klorovodične kiseline (HCl)

koncentracije 12 mol/L pomiješa s 10 mL PEG-a [w=1%] i nastala otopina se dodaje kap po kap u otopinu na magnetskoj mješalici. Slijedi dodavanje perlita i priprava druge otopine otapanjem 3,6 g uree u 4,5 mL deionizirane vode, koja se također dodaje u prvu otopinu. Nastavlja se miješanje 10 min pa potom sonikacija 1h, dok ne nastane bijeli gel. Dobiveni gel se suši 24 h pri sobnoj temperaturi, a zatim 12 h u sušioniku pri čemu nastane kserogel iz kojeg se izdvoje granule perlita. Slijedi kalciniranje 3 h na temperaturi od 450 °C i vaganje dobivenih granula (slika 10).



Slika 10. Katalizator na bazi perlita dobiven sol-gel metodom (1)

3.2. Opis eksperimentalnog sustava za fotokatalizu i izvedba mjerenja

Svi eksperimenti provedeni su u čaši od 250 mL. Čaša predstavlja jednostavnu izvedbu kotlastog reaktora i tijekom provođenja eksperimenta, uz pomoć peristaltičke pumpe, u čaši kontinuirano recirkulira reakcijska smjesa uz protok od 200 mL/min. Kao izvor zračenja korišten je UVA-LED modul snage 30W i valne duljine 365 nm, koji je bio spojen na izvor napona (DC Power Supply, UNI-T UTP3303) te se pomoću napona kontrolira intenzitet zračenja. LED-modul pričvršćen je na hladnjak, kako bi se smanjilo njegovo pregrijavanje, a cjelokupni eksperimentalni sustav prikazan je na slici 11. Svi eksperimenti su provedeni uz isti početni pH = 6,5 i početnu koncentraciju acetamiprida 10 ppm, a mijenjani su volumen otopine acetamiprida, intenzitet zračenja i katalizator.



Slika 11. Eksperimentalni sustav korišten za proces fotokatalize

Pripremi se otopina acetamiprida koncentracije 10 ppm u tikvici od 500 mL, za što je bilo potrebno otopiti 0,025 g Mospilana [$w(\text{acetamiprid}) = 20\%$] u 500 mL ultračiste vode. Otopine volumena 100, 150 i 200 mL dodaju se u čašu od 250 mL. Otopina acetamiprida, u koju se doda fotokatalizator, prvo ide na recirkulaciju bez primijenjenog izvora svjetlosti kako bi nastali uvjeti za ravnotežnu adsorpciju acetamiprida na površinu fotokatalizatora. Nakon 30 min postavlja se izvor svjetlosti (UVA-LED) uz intenzitete zračenja od 31,5, 31,8 i 32 V te započinje fotokatalitička reakcija u trajanju od 4 sata. U definiranim vremenskim intervalima, pomoću šprice, iz reaktora se uzimaju uzorci volumena 1 mL. Prije ispuštanja u viala, uzeti uzorci se propuštaju kroz filter radi uklanjanja zaostalih suspendiranih čestica fotokatalizatora, a prije uzimanja svakog sljedećeg uzorka šprica se ispiri reakcijskom smjesom. Prvi uzorak se uzme neposredno nakon dodavanja katalizatora, a sljedeća dva uzorka uzimaju se svakih 15 min, pri čemu nije primijenjen izvor svjetlosti. Na ovaj način omogućuje se nastajanje uvjeta za ravnotežnu adsorpciju acetamiprida na površinu fotokatalizatora. Zatim slijedi uključenje UVA-LEDa i uzimanje iduća četiri uzorka svakih 30 minuta kroz 2h, a zadnja dva se uzimaju svakih sat vremena.

Uzorci se analiziraju pomoću uređaja za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti, HPLC (eng. *High-Performance Liquid Chromatography*) te je praćena promjena koncentracije acetamiprida u reakcijskoj smjesi s vremenom. Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 4, a korišteni uređaj prikazan je na slici 12. HPLC se zasniva na razdvajanju komponenti smjese na temelju njihove različite topljivosti u stacionarnoj i mobilnoj fazi (otapalu). Analizirana smjesa tvari prolazi kroz kromatografsku kolonu pumpanjem mobilne faze pod visokim tlakom. Zbog

različitih fizikalno-kemijskih interakcija između stacionarne faze u koloni i sastojaka smjese, ti se sastojci u različitim vremenima zadržavaju na koloni i tako se razdvajaju. Vrijeme zadržavanja je karakteristično za svaku tvar, a ovisi o mobilnoj i stacionarnoj fazi.

Tablica 4. Uvjeti kromatografske analize

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



Slika 12. Uređaj za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC uređaj)

Nakon svih eksperimenata provedenih prema dobivenom planu, napravljen je jedan eksperiment u čaši od 600 mL, uz iste uvjete kao i FK4 (volumen 200 mL i intenzitet zračenja 31,8 V). Eksperiment je proveden kako bi se provjerio utjecaj udaljenosti izvora zračenja od površine ispitivane modelne otopine.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Analizom uzoraka reakcijske smjese pomoću HPLC uređaja dobivene su kromatografske krivulje s karakterističnim pikovima modelne komponente - acetamiprida. Koncentracije acetamiprida izračunate su na temelju površine ispod karakterističnih pikova budući da su direktno proporcionalne površini ispod dobivenog pika.

Rezultati su prikazani grafički (slike 13-18) kao ovisnost promjene koncentracije acetamiprida o vremenu te nije uzet u obzir period adsorpcije od 30 minuta. Model je testiran samo od trenutka $t=0$, odnosno od trenutka paljenja izvora svjetlosti, nakon postizanja ravnotežne adsorpcije. Provedeno je testiranje na pretpostavljene kinetičke modele za reakcije pseudo-prvog nultog reda.

Također, provedena je kinetička analiza dobivenih rezultata uz pretpostavku da se reakcije mogu opisati kinetikom pseudo-prvog reda. Prema jednadžbi (14) dobivena je konstanta brzine reakcije k (min^{-1}), a za svaki eksperiment izračunate su ukupna konverzija acetamiprida (%) i normalizirano srednje kvadratno odstupanje (RMSD) koje služi kao kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom. RMSD je izračunat pomoću jednadžbe (17), gdje su y_e i y_t eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti koncentracije acetamiprida, a N je broj eksperimentalnih točaka (9, odnosno 7 bez adsorpcije).

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (17)$$

Eksperimentalni podaci i dobiveni rezultati prikazani su za svaki katalizator posebno (tablice 5-7) te su na taj način uspoređene metode imobilizacije fotokatalizatora, odnosno njihova učinkovitost. Pojedinačni eksperimenti za isti katalizator razlikuju se u volumenu reakcijske otopine (100, 150, 200 ml) i intenzitetu zračenja (31,5, 31,8, 32 V) te je također ispitan utjecaj ta dva čimbenika na učinkovitost fotokatalitičke reakcije.

4.1. Heterogeni katalizator na bazi perlita dobiven metodom impregnacije (-1)

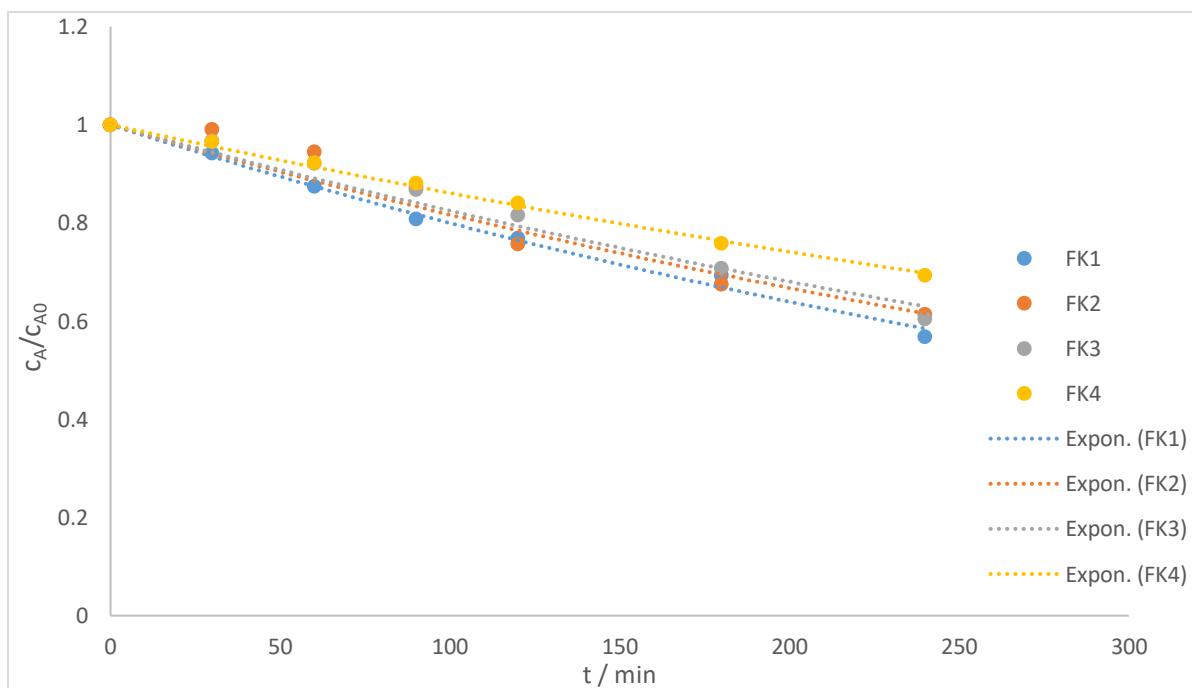
Prema statističkom planu eksperimenta predviđena su i provedena 4 eksperimenta za ovu vrstu katalizatora. Za svaki eksperiment izračunate su vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za reakcije pseudo-prvog i nultog reda, pri različitom volumenu i intenzitetu zračenja.

Testiranje na pretpostavljeni kinetički model za reakcije pseudo-prvog reda i nultog reda

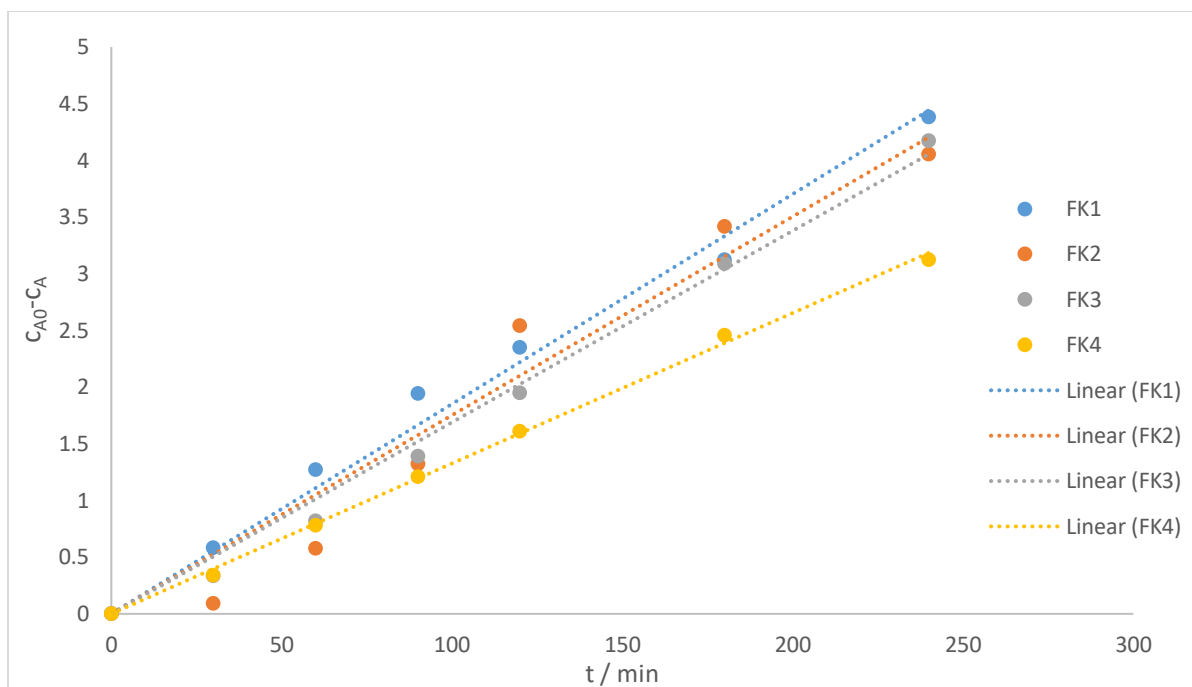
U tablici 5 prikazane su izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment.

Tablica 5. Izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za eksperimente u kojima je korišten heterogeni katalizator dobiven metodom impregnacije (-1)

Eksperiment	Volumen / mL	Intenzitet zračenja / V	Konverzija / %	k / min^{-1}		RMSD	
				1. red	0. red	1. red	0. red
FK1	100	31,5	43,08	0,0022	0,0185	0,0120	0,1553
FK2	150	31,5	38,59	0,0020	0,0175	0,0352	0,3295
FK3	150	32	39,42	0,0019	0,0169	0,0218	0,1228
FK4	200	31,8	30,67	0,0015	0,0133	0,0069	0,0421



Slika 13. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju pseudo-prvog reda



Slika 14. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju nultog reda

Prema rezultatima prikazanim u tablici 5, vidljivo je da je najveća konverzija postignuta kod FK1, pri volumenu reakcijske smjese od 100 mL i naponu 31,5 V te iznosi 40,08%. Najmanja konverzija postignuta je kod FK4, pri volumenu reakcijske smjese od 200 mL i naponu od 31,8 V. Kad se usporede eksperimenti provedeni pri jednakim volumenima od 150 mL, eksperiment FK3 proveden je pri intenzitetu zračenja od 32 V te je postignuta konverzija od 39,42 %, a FK2 proveden je pri 31,5 V te je postignuta nešto manja konverziju od 38,59 %. Rezultati upućuju na to da, uz veći intenzitet zračenja pri jednakom volumenu, reakcija postiže veću konverziju.

Na slici 13 prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu. Kad se pogledaju vrijednosti RMSD, može se uočiti dobro slaganje pretpostavljenog modela i eksperimentalnih rezultata kod svih eksperimenata iako je kod FK2 i FK4 ta vrijednost malo veća u odnosu na FK1 i FK2, što je vidljivo i na grafičkom prikazu. Konstanta brzine reakcije od $0,0022 \text{ min}^{-1}$ najveća je za FK1, a najmanja je za FK4 i iznosi $0,0015 \text{ min}^{-1}$ i ujedno odražava najmanju postignutu konverziju.

Nadalje, prema izračunatim vrijednostima k i RMSD za reakciju nultog reda, prikazanim u tablici 5, može se uočiti njihov porast za jedan red veličine u odnosu na reakciju pseudo-prvog

reda. RMSD vrijednost izračunata pomoću jednadžbe nultog reda pokazuje dobro poklapanje s grafičkim prikazom (slika 14). Konstanta brzine reakcije najveća je za FK1 i iznosi $0,0185 \text{ min}^{-1}$, a najmanja konstanta brzine od $0,0133 \text{ min}^{-1}$ je kod FK4 te je redoslijed konstanti po iznosu sličan onima za reakciju pseudo-prvog reda.

4.2. Heterogeni katalizator na bazi perlita dobiven impregnacijom uz vodeno staklo (0)

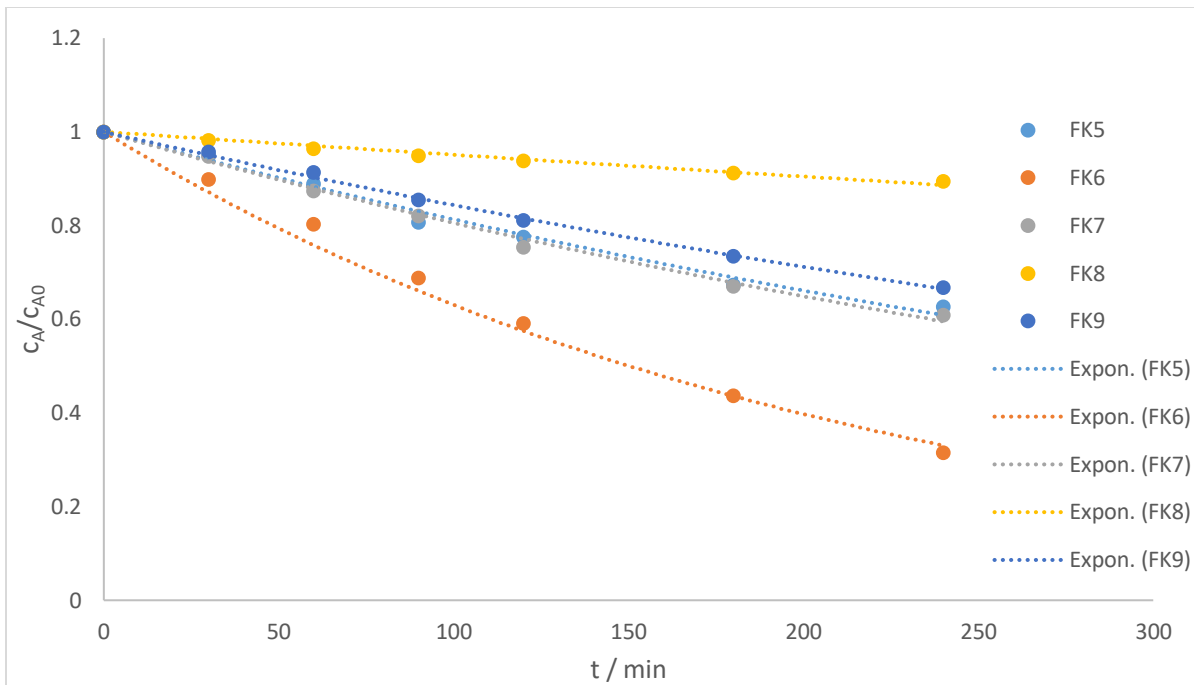
Prema statističkom planu eksperimenta predviđeno je i provedeno 5 eksperimenata uz različite radne uvjete (intenzitet zračenja i volumen reakcijske smjese). Izračunate su vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment za reakcije pseudo-prvog i nultog reda.

Testiranje na pretpostavljeni kinetički model za reakcije pseudo-prvog i nultog reda

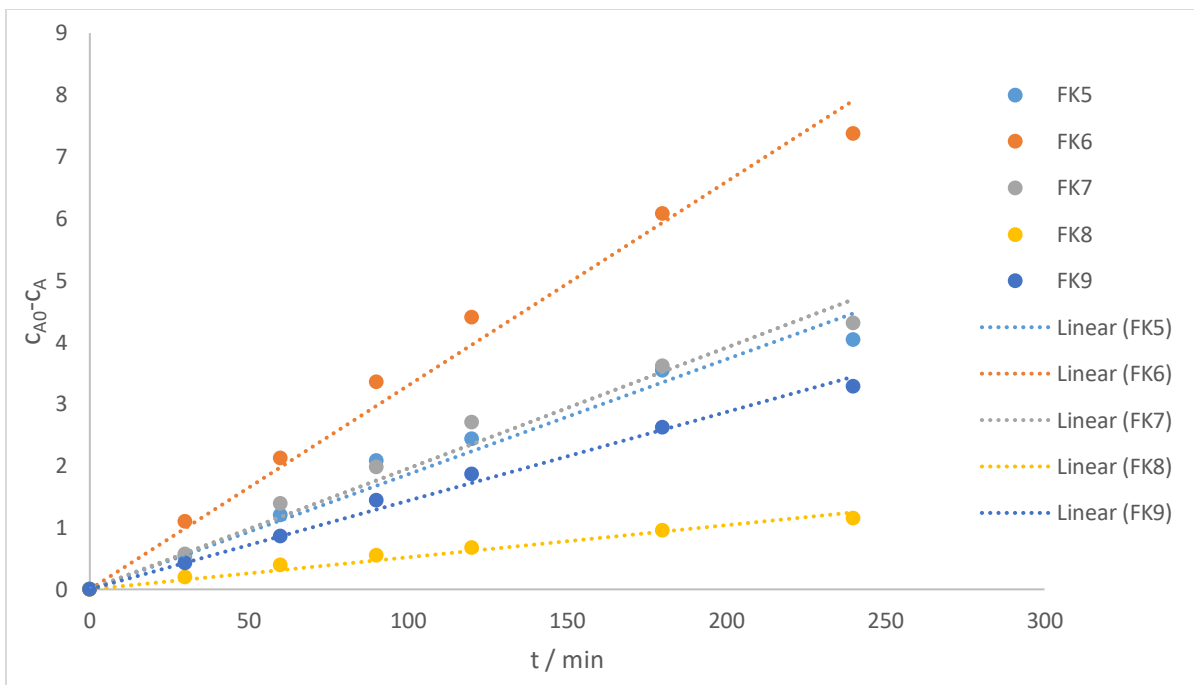
U tablici 6 prikazane su izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment.

Tablica 6. Izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za eksperimente u kojima je korišten heterogeni katalizator dobiven metodom impregnacije uz vodeno staklo (0)

Eksperiment	Volumen / mL	Intenzitet zračenja / V	Konverzija / %	k / min ⁻¹		RMSD	
				1. red	0. red	1. red	0. red
FK5	100	31,5	37,33	0,0021	0,0186	0,0135	0,2503
FK6	100	32,0	68,49	0,0046	0,0330	0,0005	0,3154
FK7	150	31,8	39,19	0,0022	0,0196	0,0099	0,2344
FK8	200	31,5	10,61	0,0005	0,0052	0,1300	0,0635
FK9	200	32,0	33,32	0,0017	0,0143	0,0189	0,0998



Slika 15. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju pseudo-prvog reda



Slika 16. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju nultog reda

Rezultati iz tablice 6 pokazuju da je najveća konverzija postignuta kod FK6, pri intenzitetu zračenja od 32 V i volumenu reakcijske smjese od 100 mL, a iznosi 68,49 % te je ujedno najveća konverzija postignuta u usporedbi sa svim ostalim eksperimentima. Eksperiment FK5 proveden je pri istom volumenu kao i FK6, uz intenzitet zračenja od 31,5 V te je postignuta konverzija od 37,33%, a nešto veća konverzija od 39,19 % postignuta je kod FK7 uz intenzitet zračenja 31,8 V i volumen 150 mL. Sljedeća je konverzija od 33,32%, postignuta kod FK8 pri volumenu od 200 mL i intenzitetu zračenja od 32 V. FK9 je proveden pri istom volumenu kao i FK8, ali pri intenzitetu zračenja od 31,5 V te je postignuta najmanja konverzija od 10,61 %.

Slika 15 prikazuje usporedbu eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu. Eksperimenti pokazuju dobro poklapanje s pretpostavljenim modelom i grafički i prema vrijednostima RMSD, jedino FK8 ima značajniju vrijednost RMSD od 0,1300. Najveća brzina od $0,0046 \text{ min}^{-1}$ postignuta je pri najmanjem volumenu i najvećem intenzitetu zračenja (FK6), a najmanja brzina od $0,0005 \text{ min}^{-1}$ postignuta je pri najvećem volumenu i najmanjem intenzitetu zračenja (FK8).

Vrijednosti k i RMSD za reakciju nultog reda povećale su za red veličine u usporedbi s vrijednostima za reakciju pseudo-prvog reda (tablica 6). RMSD vrijednosti pokazuju značajnija odstupanja kod FK5, FK6 i FK7, što je vidljivo i na slici 16. Konstante brzine reakcija za drukčije su po iznosu u usporedbi s onima za reakciju pseudo-prvog reda, međutim, njihov redoslijed po veličini je isti.

4.3. Heterogeni katalizator na bazi perlita dobiven sol-gel metodom (1)

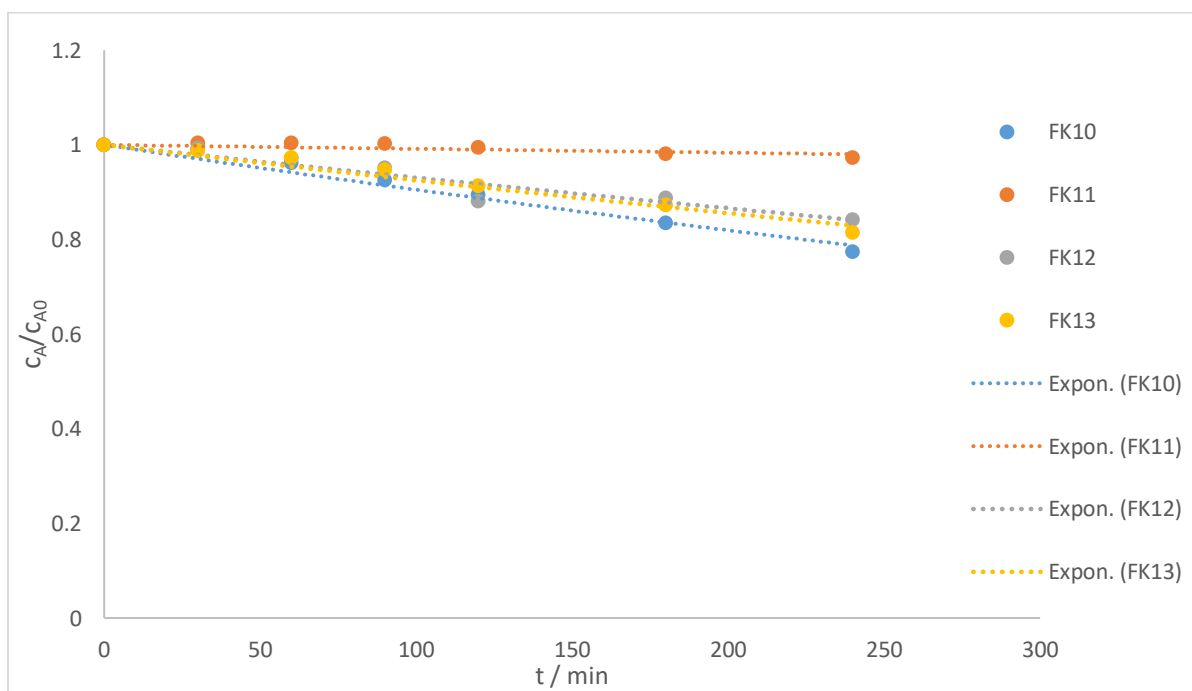
Prema statističkom planu eksperimenta predviđeno je i provedeno 4 eksperimenta uz različit intenzitet zračenja i volumen reakcijske smjese. Izračunate su vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment za reakcije pseudo-prvog i nultog reda.

Testiranje na pretpostavljeni kinetički model za reakcije pseudo-prvog i nultog reda

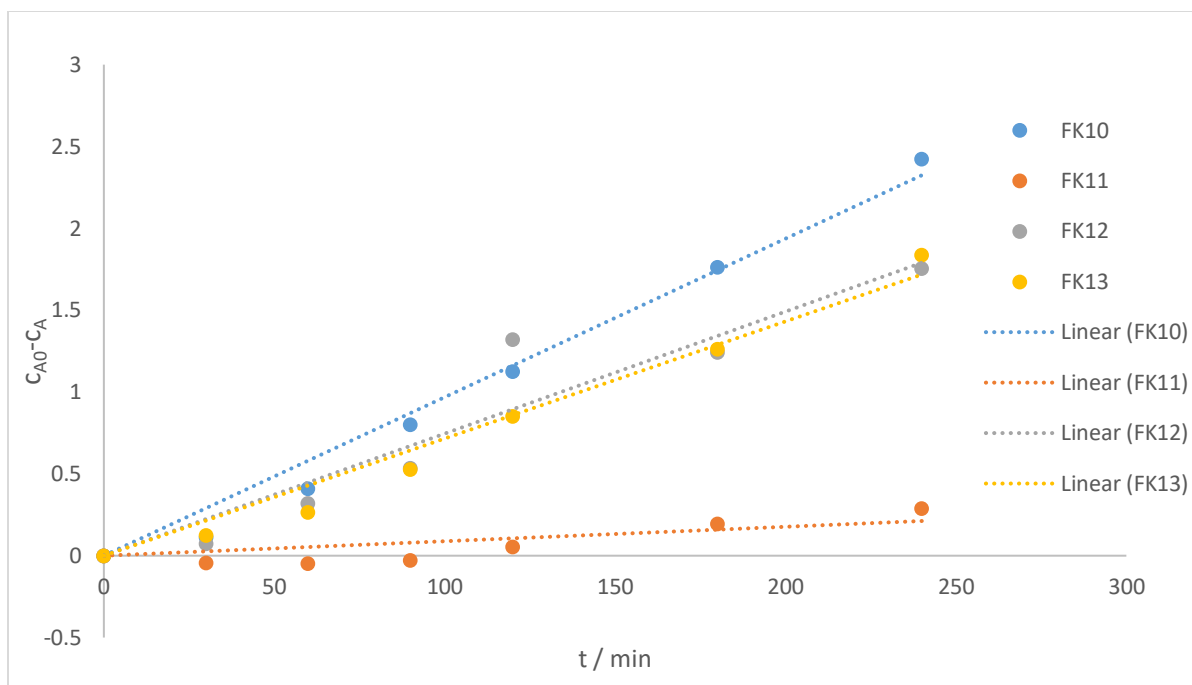
U tablici 7 prikazane su izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment.

Tablica 7. Izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstante brzine (k) i RMSD za eksperimente u kojima je korišten heterogeni katalizator dobiven sol-gel metodom (1)

Eksperiment	Volumen /mL	Intenzitet zračenja / V	Konverzija / %	k / min^{-1}		RMSD	
				1. red	0. red	1. red	0. red
FK10	100	31,8	22,55	0,0010	0,0097	0,0127	0,1057
FK11	150	31,5	2,68	0,0008	0,0009	0,0072	0,0730
FK12	150	32,0	15,79	0,0007	0,0075	0,0193	0,1894
FK13	200	31,8	18,50	0,0008	0,0072	0,0119	0,0959



Slika 17. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju pseudo-prvog reda



Slika 18. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju nultog reda

Rezultati prikazani u tablici 9 pokazuju da je najveća konverzija od 22,55 % postignuta kod FK10, pri intenzitetu zračenja od 31,8 V i volumenu reakcijske smjese od 100 mL. Pri jednakom naponu, ali volumenu od 200 mL, kod FK13 postignuta je konverzija od 18,50 %. Sljedeća je konverzija od 15,79 % kod FK12, pri intenzitetu zračenja od 32 V i volumenu od 150 mL. Najmanja konverzija postignuta je kod FK11, pri intenzitetu zračenja od 31,5 V i volumenu od 150 mL te iznosi 2,68 % i ujedno je najmanja postignuta konverzija u usporedbi sa svim ostalim eksperimentima.

Na slici 17, a i prema dobivenim vrijednostima RMSD, može se uočiti dobro poklapanje s pretpostavljenim modelom. Grafički prikaz u skladu je s izračunatim vrijednostima RMSD. Brzina reakcije najveća je kod FK10 i iznosi $0,0010 \text{ min}^{-1}$, a najmanja kod FK11 i iznosi $0,0008 \text{ min}^{-1}$, što je vidljivo i na grafu.

RMSD vrijednosti iz tablice 7 i grafički prikaz na slici 18 pokazuju dobro poklapanje s pretpostavljenim modelom. Konstante brzine reakcija za drukčije su po iznosu u usporedbi s onima za reakciju pseudo-prvog reda, međutim, njihov redoslijed po iznosu je isti.

Konverzija za eksperiment proveden u čaši od 600 mL pri volumenu od 200 mL i intenzitetu zračenja od 31,8 V iznosila je 20,71 %. Postignuta konverzija je manja u odnosu na konverziju od 30,67 % postignutu kod eksperimenta proveden pri istim uvjetima u čaši od 250 mL.

4.4. Predloženi model na osnovu DOE

Cilj provođenja statističkog planiranja eksperimenta je pronaći najznačajniji faktor, odnosno faktor koji najviše utječe na eksperimentalne rezultate. Ovom metodom utvrđen je utjecaj svakog od tri ispitivana parametra te njihova međusobna interakcija, na temelju čega je definiran optimalan model za opisivanje procesa. Dobivene vrijednosti odziva (konverzije) unesene su u program *Design-Expert* te je primjenom ANOVA metode predložen linearni model. Signifikantni parametri modela imaju p-vrijednost manju od 0,05, a nesignifikantni imaju p-vrijednost veću od 0,1. Prema rezultatima u tablici 8, volume reakcijske otopine i vrsta katalizatora su signifikantni parametri, a intenzitet zračenja s p-vrijednosti od 0,0548 pokazao se kao nesignifikantan, ali s jako malim odstupanjem. Međutim, kao najznačajniji faktor modela s p-vrijednosti od 0,0149 pokazao se perlit, odnosno vrsta katalizatora. F-vrijednost modela od 6,79 ukazuje na signifikantnost modela.

Tablica 8. Rezultati ANOVA analize

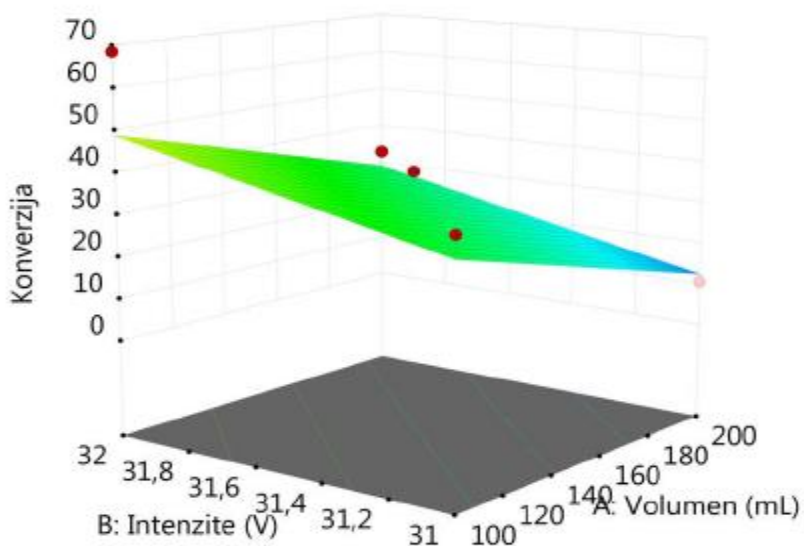
	Suma kvadrata	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	2405,64	6,79	0,0109
A - Volumen (V)	767,34	6,50	0,0313
B – Intenzitet	574,77	4,87	0,0548
C – Perlit	1063,53	9,00	0,0149

Model se može prikazati u izvornom i kodiranom obliku. Jednadžba u smislu kodiranih faktora može se koristiti za predviđanje odgovora za zadane razine svakog faktora. Prema zadanim postavkama, visoke razine faktora kodirane su kao +1, a niske razine kao -1. Kodirana jednadžba korisna je za identificiranje relativnog utjecaja faktora usporedbom faktorskih koeficijenata. U izvornom obliku, razine su prikazane u originalnim mjernim jedinicama za svaki faktor.

Predloženi model prikazan u izvornom obliku je sljedeći:

$$\text{Konverzija} = -473,83635 - 0,195875 * V + 16,95250 * \text{Int} - 11,53000 * \text{Perlit} \quad (17)$$

Linearni model nije poželjan u ovoj metodi jer njime ne dobijemo trodimenzijsku površinu s vidljivim područjem optimuma, već ravnu plohu (slika 19). Mogući razlozi dobivanja takvog modela su potencijalne pogreške tijekom provođenja eksperimenta poput nepreciznog mjerenja ili gubitka materijala tijekom pripreve otopine i katalizatora, ali i premala razlika u rasponu intenziteta zračenja.



Slika 19. Grafički prikaz rezultata dobivenih metodom odzivnih površina

Statističko planiranje eksperimenta izvrsna je metoda za bolje upoznavanje parametara procesa te njegovo poboljšanje. Poznavajući ponašanje parametara i njihove međusobne interakcije, olakšava se izvedba samog eksperimenta te se lakše postižu optimalni uvjeti procesa i bolja konverzija. U nastavku istraživanja nastojat će se odabrati bolji raspon intenziteta zračenja te dodatno istražiti postizanje optimalnih uvjeta za pripravu katalizatora.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je fotokatalitička razgradnja neonikotinoida acetamiprida u kotlastom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese, primjenom UVA-LED izvora svjetlosti i modificiranog TiO₂ fotokatalizatora imobiliziranog na granulama perlita. Pripremljenim katalizatorima testirana je aktivnost i ispitani su utjecaji volumena reakcijske smjese i intenziteta zračenja na učinkovitost razgradnje acetamiprida. Eksperimentalni podaci testirani su na pretpostavljenim kinetičkim modelima za reakciju pseudo-prvog reda i reakciju nultog reda.

Na temelju dobivenih rezultata i rasprave doneseni su sljedeći zaključci:

- Najveće konverzije postignute su upotrebom katalizatora dobivenog metodama impregnacije, dok su upotrebom katalizatora dobivenog sol-gel metodom postignute znatno niže konverzije.
- Pri istom volumenu reakcijske smjese, veća konverzija postiže se kod fotokatalitičke reakcije s većim intenzitetom zračenja.
- Pri jednakom intenzitetu zračenja, veća konverzija postiže se kod fotokatalitičke reakcije s manjim volumenom reakcijske smjese.
- Najveća brzina reakcije postiže se pri najmanjem volumenu i najvećem intenzitetu zračenja, a najmanja brzina reakcije pri najvećem volumenu i najmanjem intenzitetu zračenja.
- Eksperimentalni podaci pokazuju dobro slaganje s kinetičkim modelom pseudo-prvog i nultog reda.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis simbola

c - koncentracija naznačene komponente (mol dm^{-3})

c_A - koncentracija organskog spoja (mol dm^{-3})

c_{A0} – početna koncentracija organskog spoja (mol dm^{-3})

e^- - elektron

E_g - energija zabranjene zone (eV)

h^+ - elektronska šupljina

$h\nu$ - energija zračenja (eV)

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

K - Langmuirova adsorpcijska konstanta ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

k' – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (min^{-1})

r_A – brzina reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)

U – napon (V)

θ - stupanj pokrivenosti površine (%)

λ – valna duljina zračenja (nm)

Popis kratica

AOP – napredni oksidacijski process (eng. *Advanced Oxidation Process*)

CB - vodljiva vrpca (eng. *Conduction Band*)

CVD - taloženje kemijske pare (eng. *Chemical Vapor Deposition*)

DDT – diklor-difenil-trikloretan

DoE - dizajn eksperimenata (eng. *Design of Experiments*)

FAO – Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (eng. *Food and Agriculture Organization*)

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *High-Performance Liquid Chromatography*)

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

LED - svjetleća dioda (eng. *Light Emitting Diode*)

RMSD - normalizirano srednje kvadratno odstupanje (eng. *Root-Mean-Square Deviation*)

UV - ultraljubičasto (eng. *Ultraviolet*)

VB - valentna vrpca (eng. *Valence Band*)

WHO – Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organization*)

7. LITERATURA

- [1] Frazar, C., The Bioremediation and Phytoremediation of Pesticide-contaminated Sites, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2000., str. 1.
- [2] <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pesticides/index.cfm> (pristup 25. srpnja 2021.)
- [3] Karasali, H., Maragou, N., Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide, Encyclopedia of Food and Health, 2016., str. 319–325.
- [4] Đokić, M., Bilandžić, N., Briški, F., Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, Kemija U Ind., **61** (2012) 341-348.
- [5] Ahmed, S. N., Haider, W., Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review, Nanotechnology, **29** (2018) 342001
- [6] Karasali, H., Maragou, N., Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide, Benaki Phytopathological Institute, Elsevier Ltd., Athens, Greece, 2016.
- [7] Zhang, W.J., Jiang, F.B., Ou, J.F, Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus, Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, **1(2)** (2011) 125-144.
- [8] Tano James, Z., Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides, University of Dar es Salaam, Dar es Salaam University College of Education, Tanzania, 2011.
- [9] Mahmood, I., Imadi, S.R., Shazadi, K., Gul, A., Hakeem, K.R., Effects of Pesticides on Environment, Springer International Publishing Switzerland, **1** (2016) 254-266.
- [10] Herrera-Herrera, A.V., Asensio-Ramos, M., Hernández-Borges, J., Rodríguez-Delgado, M.Á., Pesticides and Herbicides: Types, Uses, and Determination of Herbicides, Encyclopedia of Food and Health, Academic Press, 2016., str. 326-332.
- [11] M Akashe, M., V. Pawade, U., V Nikam, A., Classification of pesticides: A review, International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy, **9 (4)** (2018) 144-150.
- [12] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17383> (pristup 27. srpnja 2021.)

- [13] Nicolopoulou-Stamati, P., Maipas, S., Kotampasi, C., Stamatis, P., Hens, L., Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture, *Frontiers in public health*, **4** (2016) 148.
- [14] <https://www.britannica.com/technology/insecticide> (pristup 27. srpnja 2021.)
- [15] Zgomba, M., Insekticidi u zaštiti bilja, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, TFK SIGNUM, Novi Sad, 2014.
- [16] Anadón, A., Ares, I., Martínez, M., Martínez-Larrañaga, M.-R., Martínez, M.-A., Neurotoxicity of Neonicotinoids, *Advances in Neurotoxicology*. **4** (2019) 167-207.
- [17] Ensley, S. M., Neonicotinoids, *Veterinary Toxicology*, 2018., str. 521–524.
- [18] <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:39164> (pristup 27. srpnja 2021.)
- [19] Wallace, D. R., Acetamidrid, *Encyclopedia of Toxicology*, 2014., str. 30–32.
- [20] La Farré, M., Pérez, S., Barceló, D., Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **27** (11) (2008) 991-1007.
- [21] V. Ranade, V., M. Bhandari, V., *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Butterworth-Heinemann, London, 2014., str. 141–191.
- [22] Choi, H., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D.D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engeneering*, **2** (2010) 229-254.
- [23] Mrakovčić, N., Ispitivanje efikasnosti PEDOT/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora pri različitim koncentracijama katalizatora tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila Nascimento, Undergraduate thesis / Završni rad, Zagreb, 2017.
- [24] Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Favvas, E. P., Romanos G. E., Athanasekou, C. P., Beltsios, K. G., Tzialla, O. I., Falaras, P., Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes, *Water Research*, **46** (2012) 1858–1872.
- [25] Briški, F., *Zaštita okoliša*, 1st ed., Element, Zagreb, 2016.

- [26] Zhang, Y., Sillanpää, M., Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, *Advanced Water Treatment*, Elsevier, 2020., 289–366.
- [27] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka, *Kem. U Ind.*, **60** (2011) 387–403.
- [28] Regmi, C., Joshi, B., Ray, S. K., Gyawali, G., Pandey, R. P. Understanding Mechanism of Photocatalytic Microbial Decontamination of Environmental Wastewater. *Frontiers in Chemistry*, **6** (2018) 33.
- [29] Zeghiod, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., Bouhelassa, M., Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design – A Review, *Chemical Engineering Communications*, **203** (11) (2016) 1415–1431.
- [30] Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., Khan, M. Z. H., Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7** (2019) 103248.
- [31] Ibhaddon, A., Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, **3** (2013) 189–218.
- [32] Mohibbul, M., Bahnemann, D., Muneer, M., Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 2012., str. 293-311.
- [33] Minero, C., Pelizzatti, E., Sega, M., Friberg, S. E., Sjoblom, J., The role of humic substances in photocatalytic degradation of water contaminants, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **20** (1999) 643–661.
- [34] <https://www.intechopen.com/online-first/77955> (pristup 6. kolovoza 2021.)
- [35] Lopes Cunha, D., Kuznetsov, A., Achete, C. A., da Hora Machado, A. E., Marques, M., Immobilized TiO₂ on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration, *PeerJ*, **6** (2018) 1-19.
- [36] Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S. C., Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6** (2018) 3531–3555.
- [37] Sraw, A., Kaur, T., Pandey, Y., Sobti, A., Wanchoo, R. K., Toor, A. P., Fixed Bed Recirculation Type Photocatalytic Reactor with TiO₂ Immobilized Clay Beads for the degradation of Pesticide Polluted Water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6** (2018) 703-7043.

- [38] <http://amit-online.de/en/perlite-expansion-plants/basic-characteristics-and-application-areas-of-perlite/> (pristup 9.kolovoza 2021.)
- [39] Samar, M., Saxena, S., Study of chemical and physical properties of perlite and its application in india., International Journal of Science Technology and Management, **5 (4)** (2016) 70-79.
- [40] Papadopoulos, A. P., Bar-Tal, A., Silber, A., Saha, U. K., Raviv, M., Inorganic and synthetic organic components of soilless culture and potting mixes, Soilless Culture, 2008., str. 505–543.
- [41] <https://www.perlite.org/wp-content/uploads/2018/03/perlite-for-filtration.pdf> (pristup 12. kolovoza 2021.)
- [42] Maxim, L. D., Niebo, R., McConnell, E. E., Perlite toxicology and epidemiology – a review. Inhalation Toxicology, **26 (5)** (2014) 259–270.
- [43] <https://asq.org/quality-resources/design-of-experiments> (pristup 15. kolovoza 2021.)
- [44] Tassalit, D., Chekir, N., Benhabiles, O., Mouzaoui, O., Mahidine, S., Kasbadji Merzouk, N., Bentahar, F., Khalil, A., Effect and interaction study of acetamiprid photodegradation using experimental design, Water Sci. Technol., **74 (8)** (2016) 1953–1963.
- [45] Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., Galadi, A., Baâlala, M., Bensitel, M., Sahibed-Dine, A., Nohair, K., Sadiq, M., Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. Arabian Journal of Chemistry, **7** (2014) 752–757.
- [46] Palanikumar, K., Davim, J. P., Electrical discharge machining: study on machining characteristics of WC/Co composites, Machining and Machine-Tools, 2013., str. 135–168.

ŽIVOTOPIS

Ana-Marija Križanac [REDACTED] osnovnu školu i opću gimnaziju pohađala je u Vitezu, BiH. Preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala završila je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije 2019. godine, nakon obrane završnog rada na temu „Sonokemijski reaktori” pod vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Vladimira Dananića. Stručnu praksu odradila je u Generi d.d. u laboratoriju za razvoj cjepiva. Diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala upisuje 2019. godine.