

# Razgradnja neonikotinoida u anularnom fotoreaktoru

---

Jović, Nikol

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:946182>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikol Jović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Nikol Jović**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 09. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 12. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikol Jović

RAZGRADNJA NEONIKOTINOIDA U ANULARNOM FOTOREAKTORU

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. Zvonimir Katančić

Zagreb, srpanj 2024.

## SAŽETAK

Neonikotinoidni insekticidi predstavljaju najvažniju novu klasu sintetskih insekticida. Zahvaljujući svojim fizikalno-kemijskim svojstvima te visokoj selektivnosti i učinkovitosti smatraju se odgovarajućom alternativom tradicionalnim pesticidima, no karakterizira ih izrazita postojanost i laka prenosivost u svim okolišnim medijima. Iako se općenito smatraju sigurnima za ljude u niskim koncentracijama, provedena istraživanja ukazuju na njihov dugoročni potencijal za genotoksičnost, citotoksičnost, oslabljenu imunološku funkciju i reprodukciju te urođene mane, kao i akutne zdravstvene učinke u smislu respiratornih, kardiovaskularnih i neuroloških simptoma. Kako bi se smanjili rizici za okoliš i ljudsko zdravlje, potrebno je primijeniti različite tehnologije njihova uklanjanja iz vode, pri čemu se obično primjenjuju različiti fizikalno-kemijski i biološki postupci. Obzirom da ih konvencionalne tehnologije za pročišćavanje voda ne mogu učinkovito ukloniti, javila se potreba za razvojem i primjenom naprednijih tehnologija za njihovo uklanjanje, kao što su napredni oksidacijski procesi, među kojima se posebno ističe heterogena fotokataliza.

U ovome radu ispitivana je fotokatalitička razgradnja neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u anularnom fotoreaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese primjenom lampe *Arcadia* 8W, koja predstavlja simulaciju Sunčevog zračenja. Pri tome je ispitivan utjecaj triju procesnih varijabli – početne koncentracije imidakloprida (5, 10, 15 ppm), količine suspendiranog čistog TiO<sub>2</sub> P25 (2, 4, 6 mg) te *pH* vrijednosti reakcijske smjese (4, 6,5, 9), a tijekom fotorazgradnje praćen je analitičkom metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su na pretpostavljeni kinetički model (kinetiku reakcije pseudo-prvoga reda izvedenu iz Langmuir-Hinshelwoodovog kinetičkog modela) te je pomoću programskog paketa *Design-Expert* primjenom ANOVA metode definiran model istraživana procesa, pri čemu je predložen kvadratni model.

Eksperimentalni rezultati pokazali su da sva tri ispitivana parametra značajno utječu na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje imidakloprida, pri čemu je njegova početna koncentracija najznačajniji parametar, nakon čega slijedi količina TiO<sub>2</sub>, dok *pH* vrijednost predstavlja najmanje značajan parametar. Najveća učinkovitost procesa postignuta je pri koncentraciji imidakloprida 5 ppm, količini TiO<sub>2</sub> 4 mg te *pH* vrijednostima 6,5 i 9.

**Ključne riječi:** neonikotinoidni insekticidi, imidakloprid, napredni oksidacijski procesi, heterogena fotokataliza, TiO<sub>2</sub>

## SUMMARY

Neonicotinoid insecticides are the most important new class of synthetic insecticides. Due to their physicochemical properties, high selectivity and high efficacy, they are considered a suitable alternative to conventional pesticides, but are also very stable and easily transferable in all environmental media. Although they are generally considered safe for humans at low concentrations, research indicates their long-term potential for genotoxicity, cytotoxicity, impairment of immune function and reproduction, as well as birth defects and acute health effects in the form of respiratory, cardiovascular and neurological symptoms. In order to reduce the risks to the environment and human health, various technologies must be used to remove these substances from water, usually using different physico-chemical and biological processes. Since conventional water purification technologies are not sufficient to effectively remove them, more advanced technologies for their removal need to be developed and applied, such as advanced oxidation processes, among which heterogeneous photocatalysis stands out.

In this work, the photocatalytic degradation of the neonicotinoid insecticide imidacloprid was investigated in a ring-shaped photoreactor with recirculation of the reaction mixture using an *Arcadia* 8W lamp simulating solar radiation. The influence of three process variables was investigated – the initial concentration of imidacloprid (5, 10, 15 ppm), the amount of suspended pure TiO<sub>2</sub> P25 (2, 4, 6 mg) and the *pH* of the reaction mixture (4, 6.5, 9). The course of photodegradation was monitored using the analytical method of high-performance liquid chromatography (HPLC). The experimental data obtained were tested with the assumed kinetic model (pseudo-first-order reaction kinetics, derived from the Langmuir-Hinshelwood kinetic model). The model of the investigated process was created using the *Design Expert* software and the ANOVA method, where a quadratic model was proposed.

The experimental results showed that all three parameters tested had a significant effect on the efficiency of photocatalytic degradation of imidacloprid, with the initial concentration being the most significant parameter, followed by the amount of TiO<sub>2</sub>, while *pH* was the least significant parameter. The highest efficiency of the process was achieved at an imidacloprid concentration of 5 ppm, a TiO<sub>2</sub> amount of 4 mg and *pH* values of 6.5 and 9.

**Keywords:** neonicotinoid insecticides, imidacloprid, advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, TiO<sub>2</sub>

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. PESTICIDI.....	2
2.2. NEONIKOTINOIDNI INSEKTICIDI.....	5
2.2.1. Utjecaj neonikotinoidnih insekticida na okoliš i ljudsko zdravlje.....	8
2.2.2. Tehnologije uklanjanja neonikotinoidnih insekticida iz okoliša .....	11
2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI .....	15
2.4. HETEROGENA FOTOKATALIZA .....	17
2.4.1. Kinetika heterogene fotokatalize .....	19
2.4.2. Utjecaj procesnih parametara na heterogenu fotokatalizu.....	20
2.5. IZVEDBE FOTOKATALITIČKIH REAKTORA.....	25
2.5.1. Anularni fotoreaktor .....	26
2.6. ZNAČAJKE FOTOKATALIZATORA .....	27
2.6.1. Modifikacije TiO <sub>2</sub> .....	29
2.6.2. Imobilizacija TiO <sub>2</sub> .....	30
2.7. IZVORI ZRAČENJA.....	33
2.7.1. Prirodni izvori zračenja (Sunčevo zračenje).....	33
2.7.2. Umjetni izvori zračenja .....	34
2.8. PLANIRANJE EKSPERIMENATA (DOE) .....	36
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	38
3.1. OPIS EKSPERIMENTALNOG SUSTAVA I PROVEDBE EKSPERIMENTA .....	39
3.2. ANALIZA UZORAKA REAKCIJSKE SMJESE.....	41
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	43
4.1. UTJECAJ PROCESNIH VARIJABLI NA FOTOKATALITIČKU RAZGRADNJU IMIDAKLOPRIDA.....	43
4.2. STATISTIČKI MODEL NA TEMELJU ANALIZE VARIJANCE (ANOVA).....	49
5. ZAKLJUČAK.....	53
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA .....	54
7. LITERATURA.....	57
8. PRILOZI.....	65
ŽIVOTOPIS.....	71

## 1. UVOD

Voda je najvažniji prirodni resurs neophodan za opstanak života na Zemlji, s primjenom u svim područjima ljudske aktivnosti – koristi se za piće, navodnjavanje, u industrijskim procesima, kućanstvima, za rekreaciju, transport, proizvodnju hidroelektrične energije te brojne druge namjene. [1] Iako zauzima 71% Zemljine površine, čak 95,6% njezine ukupne količine nalazi se u oceanima, dok je tek manji njezin dio izravno dostupan za ljudsku potrošnju. [2] Također, vodni resursi neravnomjerno su raspodijeljeni diljem svijeta, pa tako neka područja uživaju u izobilju vode, dok se druga bore s njezinom ozbiljnom nestašicom. Nepredvidivost u dostupnosti vode dodatno je usložnjena i klimatskim promjenama, uslijed sve češće pojave suša i poplava. Pristup čistoj vodi i sanitarnim objektima temeljno je ljudsko pravo i ključni pokazatelj društvenog napretka, no ipak, procjenjuje se da 2,2 milijarde ljudi u svijetu još uvijek nema pristup zdravstveno ispravnoj pitkoj vodi, dok 4,2 milijarde nema pristup sanitarnim uslugama. Kvaliteta vode izravno utječe na ljudsko zdravlje, a onečišćena voda primarni je uzrok bolesti kao što su kolera, dizenterija i tifus. [3] Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) značajan dio pitke vode dostupne diljem svijeta nije u skladu s njezinim propisima i smjernicama te je procijenjeno da je onečišćena voda odgovorna za više od 500 000 smrtnih slučajeva godišnje, prvenstveno u zemljama u razvoju. Osim na ljudsko zdravlje onečišćenje voda ima dalekosežne posljedice i na okoliš i vodene ekosustave, odnosno na zdravlje i opstanak biljnih i životinjskih vrsta, pa tako onečišćenje voda može poremetiti hranidbenu mrežu i uzrokovati smanjenje populacija vrsta čiji opstanak ovisi o zdravim vodenim ekosustavima. Također, onečišćenje voda ima i značajne ekonomske učinke obzirom da može dovesti do smanjenja dostupnosti pitke vode, kao i vode za poljoprivredne i druge svrhe, što povećava troškove opskrbe čistom vodom i šteti ekonomiji zajednica koje se oslanjaju na vodu kao sredstvo za život. [4]

Obzirom na važnost vodnih resursa za održiv socioekonomski razvoj, ključno je razumjeti složeno međudjelovanje između dostupnosti vode, njezine kvalitete i korištenja, kao i socioekonomskih čimbenika koji utječu na ovu dinamiku te istražiti, razviti i primijeniti inovativne tehnologije za obradu otpadnih voda kako bi se njihovo onečišćenje svelo na najmanju moguću mjeru. [1, 4]



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. PESTICIDI

Prema Organizaciji za hranu i poljoprivredu (FAO) pesticidi se definiraju kao tvari ili mješavine tvari namijenjene kontroli, sprječavanju, uništavanju, odbijanju ili privlačenju bilo kojeg biološkog organizma koji se smatra štetnikom. Pojam štetnik uključuje korove, gljive, kukce, miševе te razne druge životinje. Pesticidi su obično kemijske tvari, no to ponekad mogu biti i biološki agensi kao što su virusi i bakterije. U osnovi se mogu podijeliti na sredstva za zaštitu bilja te biocidna sredstva, pri čemu se sredstva za zaštitu bilja primjenjuju u poljoprivredi s ciljem zaštite usjeva i u šumarstvu za zaštitu stabala od štetnika i bolesti, dok područje primjene biocidnih sredstava uključuje ljudske i veterinarske higijenske proizvode, konzervanse za hranu te sredstva protiv obraštanja, no ne i poljoprivredu te njoj srodna područja. Ove se dvije kategorije mogu dalje klasificirati prema ciljnom organizmu, izvoru aktivne tvari, njihovoj kemijskoj strukturi te načinu formulacije. [5]

Prema ciljnom organizmu, odnosno vrsti štetnika protiv kojega su usmjereni pesticidi se dijele na:

- Herbicide – sredstva za uništavanje korova
- Insekticide – sredstva za suzbijanje kukaca
- Fungicide – sredstva za suzbijanje gljivica
- Rodenticide – sredstva za suzbijanje glodavaca
- Limacide – sredstva za suzbijanje puževa
- Nematocide – sredstva za suzbijanje oblića
- Akaricide – sredstva za suzbijanje grinja
- Korvicide – sredstva za odbijanje ptica [6]

Ovisno o izvoru aktivne tvari pesticidi se dalje mogu podijeliti na prirodne pesticide (biopesticide) te sintetske (kemijske) pesticide. U slučaju sintetskih pesticida aktivna tvar proizvedena je umjetnim putem, tj. kemijskom sintezom, dok se prirodni pesticidi dobivaju iz prirodnih izvora kao što su biljke, životinje i bakterije. [5]

Ovisno o njihovoj kemijskoj strukturi pesticidi mogu biti organski i anorganski spojevi. Organski pesticidi složeni su kemijski spojevi s ugljičnom okosnicom u svojoj molekularnoj

strukturi, koja je često vezana na heteroatome kao što su kisik, fosfor, sumpor, fluor i klor, dok se anorganski pesticidi sastoje od anorganskih spojeva sumpora, bakra i drugih elemenata. Iako su najraniji kemijski pesticidi bili anorganski, velika većina modernih pesticida pripada klasi organskih spojeva, pa se tako organski pesticidi mogu dalje podijeliti u mnoge druge potkategorije ovisno o njihovim funkcionalnim skupinama, pri čemu su najzastupljeniji:

- Organoklorni pesticidi – insekticidi koji obuhvaćaju tri vrste spojeva: analoge DDT-a, benzen heksaklorid (BHC) te ciklodienske spojeve. Riječ je o poluhlapivim spojevima sa sposobnošću široke distribucije u okolišu i bioakumulacije u poljoprivrednim usjevima te životinjskim tkivima. Ovi su se spojevi 1940-ih godina naširoko primjenjivali u velikim količinama, no 1970-ih u razvijenim su zemljama zabranjeni zbog visoke postojanosti u okolišu i štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje.
- Organofosfatni pesticidi – predstavljaju širok spektar spojeva koji su po svojoj kemijskoj strukturi esteri fosforne kiseline. Ova klasa pesticida obuhvaća dobro poznate spojeve kao što su paration, malation, klorpirifos, diazinon, diklorvos, fosmet i azinfos-metil. Riječ je o spojevima specifičnog djelovanja, visoke topljivosti u vodi te iznimno brze migracije iz tla u vodu. Zahvaljujući svojoj niskoj postojanosti i visokoj učinkovitosti ova se skupina pesticida općenito smatra sigurnima za primjenu na usjevima i životinjama, čime predstavljaju privlačnu alternativu postojećim organoklornim pesticidima te se stoga široko primjenjuju u cijelome svijetu. No osim veće razgradivosti u odnosu na organoklorne pesticide također ih karakterizira i veća akutna toksičnost. Naime, organofosfatni pesticidi nepovratno inaktiviraju acetilkolinesterazu, enzim neophodan za ispravnu živčanu funkciju kod insekata, ljudi i mnogih drugih životinja, zbog čega ovi spojevi u slučaju izlaganja njihovim većim količinama mogu predstavljati rizik za ljudsko zdravlje.
- Triazinski pesticidi – jedna od najvažnijih skupina herbicida sa širokom primjenom u cijelome svijetu. Ovi se spojevi primjenjuju u poljoprivredi za selektivno suzbijanje korova pri uzgoju kukuruza, pšenice, ječma, sirka i šećerne trske, no naširoko se koriste i u ostale svrhe, primjerice za suzbijanje korova na željeznicama i uz rubove cesta. Zbog svoje visoke toksičnosti i široke primjene triazinski herbicidi, kao i neki od produkata njihove transformacije, smatraju se jednom od najvažnijih klasa kemijskih onečišćivala. Također, neki su spojevi iz ove skupine izrazito postojani u svim okolišnim medijima, kao i živim organizmima, a osim toga, atrazin, jedan od najreprezentativnijih članova triazina,

klasificiran je i kao mogući karcinogen za ljude. Tipični predstavnici ove skupine pesticida jesu herbicid simazin te insekticid ciromazin.

- Karbamatni pesticidi – široka skupina herbicida koji se primjenjuju s ciljem prevencije nicanja korova na poljoprivrednim usjevima. Riječ je o izrazito biorazgradivim organskim spojevima izvedenima iz karbaminske kiseline, odnosno o njezinim esterima. Ova skupina pesticida uključuje spojeve kao što su karbofuran, aldikarb, oksamil i metomil. Također, osim karbamata postoje i njihovi analozi, tiokarbamati, kod kojih su atomi kisika zamijenjeni atomima sumpora.
- Kloroacetanilidni pesticidi – važna klasa herbicida koji se koriste za kontrolu jednogodišnjih trava i širokolisnih korova na poljoprivrednim usjevima. Neki od njih primjenjuju se izravnim unošenjem u tlo, dok se drugi nanose površinski. Ovi spojevi po svojoj su kemijskoj strukturi derivati anilina, gdje je dušik tercijarni amin koji tvori spoj na bazi acetanilida. Na alfa ugljiku amidne funkcionalne skupine nalazi se klor kao supstituent, stoga se kloroacetanilidi smatraju halogeniranim alkilnim spojevima. Herbicidi iz ove skupine razlikuju se po duljini i tipu supstituenata amidnog bočnog lanca benzenskog prstena, a zbog svojih strukturnih sličnosti posjeduju usporediva fizikalna i kemijska svojstva, mehanizme transformacije, načine djelovanja, kao i selektivnost. Jedan od prvih široko korištenih kloroacetanilidnih pesticida bio je alaklor, dok su drugi važni kloroacetanilidni pesticidi acetoklor, metolaklor i dimetenamid.
- Piretroidni pesticidi – insekticidi koji se uglavnom koriste u poljoprivredi te u i oko kućanstava za suzbijanje komaraca, a djeluju tako da mijenjaju živčanu funkciju insekata, što rezultira njihovim ugibanjem. Njihova uporaba u cijelom je svijetu povećana uslijed smanjenja primjene organofosfatnih pesticida, koje karakterizira veća akutna toksičnost za ptice i sisavce. Piretroidni pesticidi razvijeni su kao sintetska verzija prirodnog pesticida piretrina, koji se inače dobiva iz krizantema, a modificirani su kako bi im se povećala stabilnost u okolišu. Ova skupina pesticida uključuje brojne insekticide kao što su bifentrin, ciflutrin, lambda-cihalotrin i cipermetrin.
- Pesticidi na bazi uree i supstituirane uree – jedna od najvažnijih skupina poljoprivrednih herbicida, čiji su najistaknutiji predstavnici diuron, linuron i izoproturon. Postoji nekoliko potkategorija supstituiranih urea, od kojih je najvažnija fenilurea. Herbicidi na bazi feniluree koriste se u znatnim količinama kao selektivni i neselektivni herbicidi za suzbijanje

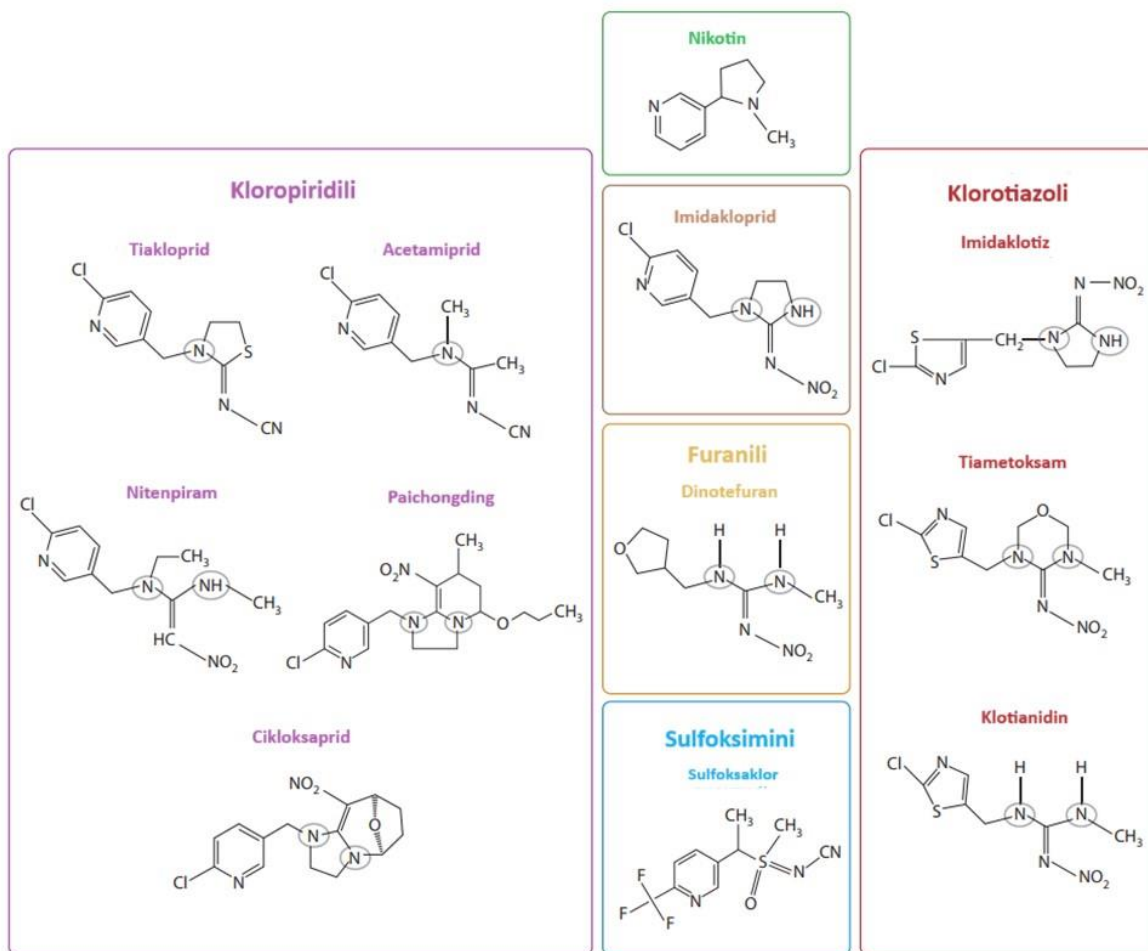
širokolisnih i travnatih korova u poljoprivrednim usjevima. Drugu potkategoriju supstituiranih urea predstavlja sulfonilurea, koja pripada skupini selektivnih herbicida, čije se djelovanje temelji na inhibiciji acetolaktat sintaze, ključnog enzima u biosintezi razgranatih aminokiselina (valina, leucina i izoleucina). Ova skupina herbicida također se primjenjuje za suzbijanje širokolisnih korova u žitaricama, a riječ je o spojevima koji pokazuju vrlo nisku akutnu i kroničnu toksičnost za sisavce. Treća potkategorija supstituiranih urea jesu benzoiluree, skupina spojeva uvedena ranih 1970-ih godina, koje također karakterizira niska akutna toksičnost za sisavce uz visoku biološku aktivnost. Njihovo se djelovanje temelji na inhibiciji sinteze hitina insekata u fazi ličinke, zbog čega ova skupina pesticida pripada klasi regulatora rasta insekata. [5]

Obzirom da se svako sredstvo za zaštitu bilja sastoji od djelatne tvari i nosača, odnosno otapala, moguće su različite formulacije, odnosno oblici u kojima se sredstvo proizvodi i stavlja na tržište, što se označava posebnom oznakom koja stoji uz trgovačko ime pesticida. Oznake su kratice engleskih ili hrvatskih naziva formulacije, pa tako primjerice *EC* označava tekući koncentrat za emulziju, *WP* močivo prašivo, čija se suspenzija priređuje dodavanjem vode, dok *P* označava prašivo za zaprašivanje. [6]

## 2.2. NEONIKOTINOIDNI INSEKTICIDI

Neonikotinoidni insekticidi predstavljaju najvažniju novu klasu sintetskih insekticida, kemijske strukture slične kemijskoj strukturi nikotina. Komercijalno su postali dostupni 1990-ih godina, a posljednjih desetljeća sve se intenzivnije primjenjuju, zbog čega danas predstavljaju jednu od najraširenijih skupina pesticida. Registrirani su u 120 zemalja s globalnim tržišnim udjelom preko 30% te premašuju 3,5 milijardi dolara godišnje prodaje [7, 8, 9]

Najraniji predstavnik neonikotinoidnih insekticida bio je imidakloprid (kloropiridili prve generacije), dok ostali neonikotinoidi uključuju: tiakloprid, acetamiprid, nitenpiram, paichongding i cikloksaprid (kloropiridili prve generacije); imidaklotiz, tiametoksam i klotianidin (klorotiazoli druge generacije); dinotefuran (furanili treće generacije) te sulfoksaflo (sulfoksimini četvrte generacije). [10] Njihove kemijske strukture, kao i kemijska struktura nikotina prikazane su na Slici 1.



Slika 1. Kemijska struktura nikotina te nekih od najvažnijih neonicotinoidnih insekticida [10]

Ključnu karakteristiku neonicotinoida u smislu njihove primjene predstavlja njihovo sistemsko djelovanje. Naime, nakon što ih biljke apsorbiraju putem korijena i lišća, ovi spojevi i njihovi metaboliti cirkuliraju kroz sva biljna tkiva, što posljedično omogućava zaštitu svih dijelova biljke. [11, 12, 13] Djelovanje neonicotinoida na ciljne organizme temelji se na ometanju neuralnog prijenosa u njihovom središnjem živčanom sustavu vezanjem na nikotinske acetilkolinске receptore (nAChR), djelujući kao "lažni neurotransmitter" (agonist), što u slučaju izlaganja niskim koncentracijama izaziva živčanu stimulaciju, dok visoka koncentracija rezultira blokadom receptora, paralizom i ugibanjem. Neonicotinoidi se jače vežu na receptore kukaca nego na receptore sisavaca ili drugih kralježnjaka, pa se tako procjenjuje da su neonicotinoidi čak 5 do 10 puta selektivniji za insekte nego za sisavce u usporedbi s organofosfatnim, karbamatnim i organoklorinim insekticidima. [14]

Neonikotinoidi su spojevi srednje do visoke topljivosti u vodi, gdje su, kao i u puferima i fiziološkim medijima, relativno stabilni u rasponu *pH* vrijednosti 5-7. Njihova stabilnost opada s povećanjem i/ili smanjenjem *pH* vrijednosti, pa tako primjerice vrijeme poluraspada tiametoksama pri *pH* 5–7 iznosi >1 god., dok pri *pH* 9 iznosi svega nekoliko dana. [8] Svojstva neonikotinoida kao što su topljivost u vodi i vrijeme poluraspada fotolizom u vodenom mediju prikazana su u Tablici 1, dok su njihovo vrijeme poluraspada u tlu, sposobnost ispiranja, tlak para i hlapivost dani u Tablici 2.

Tablica 1. Topljivost neonikotinoida u vodi te vrijeme njihova poluraspada fotolizom u vodenom mediju [15]

Neonikotinoid	Topljivost u vodi ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ , $pH = 7$ ) [mg/L]	Vrijeme poluraspada ( $DT_{50}$ ) fotolizom u vodenom mediju ( $pH = 7$ ) [d]
Acetamiprid	2950 (visoka)	34 (stabilan)
Klotianidin	340 (umjerena)	0,1 (nestabilan)
Dinotefuran	39 830 (visoka)	0,2 (nestabilan)
Imidakloprid	610 (visoka)	0,2 (nestabilan)
Nitenpiram	590 000 (visoka)	/
Tiakloprid	184 (umjerena)	Stabilan
Tiametoksam	4100 (visoka)	2,7 (umjereno stabilan)

Tablica 2. Vrijeme poluraspada u tlu, sposobnost ispiranja, tlak para i hlapivost neonikotinoida [16]

Neonikotinoid	Vrijeme poluraspada ( $DT_{50}$ ) u tlu [d]	Sposobnost ispiranja	Tlak para ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) [mPa]	Hlapivost
Acetamiprid	31-450	Niska	$1,73 \cdot 10^{-4}$	Niska
Klotianidin	148-6931	Visoka	$2,8 \cdot 10^{-8}$	Niska
Dinotefuran	75-82	Visoka	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Niska
Imidakloprid	100-1250	Visoka	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Niska
Nitenpiram	8	Umjerena	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Niska
Tiakloprid	3,4 - 1000	Niska	$3,00 \cdot 10^{-7}$	Niska
Tiametoksam	7-335	Visoka	$6,60 \cdot 10^{-6}$	Niska

Fotostabilnost neonikotinoida s nitrometilenskom skupinom izrazito je niska obzirom da ova skupina snažno apsorbira Sunčevo zračenje u rasponu valnih duljina 290-400 nm, pa tako primjerice razgradnja nitiazina na izravnoj Sunčevoj svjetlosti traje svega nekoliko minuta, pri čemu su produkti fotorazgradnje neaktivni insekticidi, dok su cijanoneonikotinoide, poput primjerice acetamiprida i tiakloprida na Sunčevoj svjetlosti uglavnom stabilni. Laboratorijska istraživanja pokazuju da vrijednosti vremena poluraspada različitih neonikotinoida direktnom fotolizom mogu biti reda veličine od nekoliko minuta do nekoliko sati, no te se brzine razgradnje mogu postići samo u idealnim uvjetima (primjerice blizu površine vode) te se stoga pretpostavlja da se njihova razgradnja u okolišu odvija znatno sporije, što objašnjava njihovu izrazitu postojanost. [17]

Zahvaljujući njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima te visokoj selektivnosti i učinkovitosti, neonikotinoide insekticidi smatraju se odgovarajućom alternativom tradicionalnim pesticidima poput organoklornih i organofosfatnih pesticida te karbamata i piretroide. [18] Njihova najčešća primjena podrazumijeva suzbijanje štetnih insekata (npr. lisnih uši i bijelih mušica) na poljoprivrednim usjevima, no često se koriste i kao ektoparazitocidi za suzbijanje buha (imidaklopid, nitenpiram), ušiju i muha kod domaćih životinja. Osim uporabe za zaštitu bilja i zdravlja, primjena neonikotinoide insekticida posljednjih godina također se proširila i na nepoljoprivredne svrhe, pa se tako neonikotinoide primjenjuju u kućanstvima i vrtovima za suzbijanje termita (imidaklopid) i štetnika travnjaka kao što su žohari (nove formulacije mamaca gela koji sadrži imidaklopid) i mravi (tiametoksam). [19]

### **2.2.1. Utjecaj neonikotinoide insekticida na okoliš i ljudsko zdravlje**

Obzirom da neonikotinoide insekticide karakterizira dugo vrijeme poluraspada, niska sorpcija u tlu te visoka topljivost u vodi, ovi su spojevi izrazito postojani i lako prenosivi u svim okolišnim medijima. [15, 16] Naime, u slučaju primjene neonikotinoide za tretiranje sjemena usjev apsorbira svega 2 do 20% aktivnog sastojka [20], zbog čega čak 80-98% njegove mase zaostaje u okolišu te se može akumulirati u tlu, rasuti zrakom u obliku prašine ili transportirati u površinske i/ili podzemne vode. [16]

Vrijeme poluraspada neonikotinoide u tlu kreće se od svega nekoliko dana do gotovo 19 godina, pri čemu su ključni parametri njihove razgradnje sadržaj vlage, temperatura, *pH* vrijednost i tip tla te UV zračenje. Neonikotinoide se u tlu obično brzo razgrađuju različitim mehanizmima

poput hidrolize, fotolize i mikrobnog razgradnje ili se pak uklanjaju apsorpcijom u biljna tkiva, sorpcijom na čestice tla te ispiranjem u vodene medije, no u suhim tlima s visokim udjelom organske tvari i niskim temperaturama mogu biti izrazito postojani i potencijalno se akumulirati [15], pa su tako studije koje su proučavale primjenu imidakloprida u Europi dokazale njegovu akumulaciju u tlu s koncentracijama u rasponu 6-18 ng/g godinu dana nakon sjetve te 18-60 ng/g nakon 5 godina kontinuirane primjene. [16] Neonikotinoidi akumulirani u poljoprivrednim tlima mogu predstavljati rizik za zdravlje neciljanih organizama nastanjenih u tlu, a njihova akumulacija iz tla u biljna tkiva predstavlja rizik i za organizme koji se hrane biljnim materijalom, kao i za organizme koji skupljaju nektar i pelud, no podatci o biološki relevantnim koncentracijama pronađenim u neciljanim biljkama i učincima tih koncentracija na različite organizme slabo su poznati. [15]

Kao spojevi visoko topljivi u vodi, neonikotinoidi su često prisutni u površinskim i podzemnim vodama diljem svijeta [16], gdje obično dopijevaju ispiranjem s poljoprivrednih i urbanih površina tijekom padalina, kanalizacijom ili nepravilnim rukovanjem. [21] Također, u anaerobnim uvjetima otporni su na hidrolizu u neutralnom i kiselom *pH* području, no u slučaju dovoljnog prodora svjetlosti mogu se brzo fotodegradirati, stoga je zbog razlika u temperaturi i intenzitetu svjetlosti [12] njihovo vrijeme poluraspada dulje na područjima više geografske širine u odnosu na tropske regije. [15] Različite studije pokazale su da prosječne koncentracije imidakloprida u površinskim vodama iznose nekoliko desetaka ng/L, s maksimalnom koncentracijom od 320 000 ng/L pronađenoj u Nizozemskoj. EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*) procjenjuje da maksimalna koncentracija acetamiprida, klotianidina, dinotefurana, imidakloprida i tiametoksama u površinskim vodama iznosi 40-269 000 ng/L. [16] Obzirom da vremenski odmak između prve primjene pesticida i njegove izmjerene prisutnosti u podzemnim vodama u prosjeku iznosi čak 20 godina, detekcija neonikotinoide u podzemnim vodama samo je pitanje vremena [15], pa tako EPA procjenjuje da se maksimalne koncentracije neonikotinoide u podzemnim vodama kreću u rasponu 58 000-211 000 ng/L za acetamiprid, klotianidin, dinotefuran, imidaklopid i tiametoksam. [16] Neonikotinoidi pokazuju vrlo nisku akutnu toksičnost za standardne vodene organizme koji se koriste kao testni organizmi u regulatornim ispitivanjima kemikalija, pa tako 48-satna srednja letalna koncentracija imidakloprida ( $LC_{50}$ ) za vodenbuhu *Daphnia magna* iznosi između 10 i 85 mg/L, što je za nekoliko redova veličine više od  $LC_{50}$  vrijednosti piretroide, organofosfatnih i karbamatnih insekticida za istu vrstu. Slično tome,



96-satni  $LC_{50}$  imidakloprida za riblje vrste *Oncorhynchus mykiss* i *Danio rerio* nalazi se u rasponu 83–281 mg/L, iz čega se može zaključiti kako neonikotinoide nemaju veći negativan utjecaj na vodene ekosustave. No ipak, kasnije je otkriveno da su druge vodene vrste daleko osjetljivije na neonikotinoide od standardnih testnih vrsta, pa tako primjerice 48-satni  $LC_{50}$  imidakloprida za slatkovodne ostrakode iznosi 185-719  $\mu\text{g/L}$ , što je 50-120 puta niže nego za testni organizam *D. magna*. Također, nakon više godina testiranja pokazalo se da srednje vrijednosti toksičnosti značajno variraju ovisno o vremenu izlaganja testnog organizma ispitivanom spoju te je uočen veliki omjer akutne i kronične toksičnosti. Ovaj trend smanjenja  $LC_{50}$  vrijednosti s povećanjem vremena izloženosti upućuje na odgođenu smrtnost, što znači da većina organizama ne ugiba odmah po izlaganju, već smrt velikog broja jedinki nastupa nakon tjedan dana, zbog čega cijele njihove populacije potpuno nestaju nakon nekoliko tjedana. [22]

Zahvaljujući svojoj maloj molekularnoj masi i visokoj topljivosti u vodi neonikotinoide posjeduju sposobnost sistemskog djelovanja i akumulacije u biljnim tkivima, zbog čega se mogu pronaći u voću, povrću, žitaricama i peludi, čime predstavljaju potencijalni rizik za ljudsko zdravlje. Naime, pranjem i procesiranjem hrane može se samo smanjiti, no ne i potpuno ukloniti sva količina prisutnih neonikotinoide. Neonikotinoide se također često mogu pronaći i u medu, pa je tako globalna studija otkrila prisutnost čak pet različitih neonikotinoide u 75% svih uzoraka meda, pri čemu su najveći udio detekcija imale Sjeverna Amerika, Azija i Europa. Rezultati osam studija pokazali su prisutnost pojedinačnih neonikotinoide u medu u rasponu od nedetektirane do čak 192,8  $\mu\text{g/kg}$  (klotianidin), a osim njih, detektirani su i metaboliti imidakloprid olefin (5,6 ng/g) te 5-hidroksi imidakloprid (21,1 ng/g), što ukazuje na potrebu za ispitivanjem ovih metabolita u smislu potencijalnih zdravstvenih rizika za ljude i njihove izloženosti putem hrane. No unatoč učestalosti detekcije, procjene dnevnog unosa pokazuju da konzumacija neonikotinoide putem hrane obično ne prelazi utvrđenu razinu tolerancije, koja prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) iznosi između 10 i 200  $\mu\text{g}$  po kg tjelesne težine. [16]

Pojedini neonikotinoide, poput imidakloprida i klotianidina, pokazuju subletalne učinke na kralježnjake (sisavce, ptice, ribe, vodozemce i gmazove), što uključuje genotoksičnost, citotoksičnost, oslabljenu imunološku funkciju, smanjen rast i reproduktivni uspjeh pri koncentracijama znatno nižima od onih za koje se očekuje da će uzrokovati smrt. Usporedba toksikoloških podataka za štakore, ptice i ribe pokazuje da većina neonikotinoide ima umjeren do

visok akutni oralni  $LD_{50}$ , dok usporedivi insekticidi poput klorpirifosa, diazinona i malationa (organofosfati) te karbofurana i aldikarba (karbamati) obično pokazuju veću akutnu toksičnost, a osim toga, neonikotinoide, za razliku od organofosfata, posjeduju nizak potencijal bioakumulacije u tkivima. [16]

Ljudi neonikotinoide mogu biti izloženi na različite načine, što uključuje gutanje (npr. voda, hrana), udisanje (npr. prašina) i dermalno izlaganje, kao i tijekom profesionalne i stambene uporabe. Iako se ta izloženost odvija pri vrlo niskim koncentracijama, ne postoji dovoljan broj podataka kojima bi se neonikotinoide definitivno povezali s potencijalnim zdravstvenim rizicima. Iako se općenito smatraju sigurnima za ljude u niskim koncentracijama, provedena istraživanja ukazuju na njihov dugoročni potencijal za genotoksičnost, citotoksičnost, oslabljenu imunološku funkciju i reprodukciju te urođene mane, kao i akutne zdravstvene učinke u smislu respiratornih, kardiovaskularnih i neuroloških simptoma. Prema EFSA-inom Panelu za proizvode za zaštitu bilja i njihove ostatke (2013.) smatra se da acetamiprid i imidaklopid mogu oštetiti živčani sustav u razvoju te pokazati štetne učinke slične onima koje uzrokuje nikotin. Također pronađene su veze između izloženosti majke neonikotinoide tijekom trudnoće i nepovoljnih ishoda poroda, pa je tako pronađena povezanost između izloženosti majke imidaklopidu i povećanog rizika za tetralogiju Fallot, vrstu urođene srčane mane, autizam i anencefaliju u novorođenčadi. [16]

Zbog štetnih učinaka neonikotinoide na okoliš i neciljane organizme, razne zemlje uspostavile su propise i zabrane kojima se ograničava njihova uporaba ili registracija, pa je tako od travnja 2018. Europska unija zabranila vanjsku upotrebu imidakloprida, klotianidina i tiametoksama. [23] Kako bi se smanjili rizici za okoliš i ljudsko zdravlje, potrebna su daljnja istraživanja pristupa za smanjenje izloženosti neonikotinoide, njihovim poznatim metabolitima i drugim produktima razgradnje, kao i njihova uklanjanja iz vode, što uključuje identifikaciju najboljih praksi koje se mogu primijeniti na mjestu njihove uporabe, ali i u centraliziranim sustavima za obradu komunalnih otpadnih voda. [16]

### **2.2.2. Tehnologije uklanjanja neonikotinoide insekticida iz okoliša**

Neonikotinoide se iz okoliša mogu ukloniti prirodnim putem – sorpcijom i desorpcijom, kemijskom, mikrobnom i fotorazgradnjom te fitoakumulacijom, no učinkovitost ovih spontanih, prirodnih procesa nije dostatna kako bi se zadovoljile preporučene razine koncentracije neonikotinoide u tlu, zbog čega se javila potreba za razvojem naprednijih tehnologija njihova

uklanjanja, odnosno mjera kojima bi se prethodno spomenuti prirodni procesi aktivirali i intenzivirali, pa se tako najčešće primjenjivani pristupi ovisno o mehanizmima uklanjanja mogu uglavnom podijeliti na fizikalno-kemijske i biološke postupke. [23]

Biološki postupci uklanjanja neonikotinoidea, odnosno njihova bioremedijacija predstavlja najšire izučavano područje njihove sanacije, a obuhvaća mikrobnu remedijaciju te fitoremedijaciju, pri čemu najširu primjenu ostvaruje mikrobna remedijacija zbog svoje niske cijene, jednostavnosti izvedbe, minimalnog utjecaja na okoliš i visoke stope mikrobne reprodukcije. Mehanizam mikrobne remedijacije neonikotinoidea uključuje procese biotransformacije i biorazgradnje, koje kataliziraju različiti enzimi koje proizvode mikroorganizmi (bakterije, gljivice i mikroalge), pri čemu se pokazalo da su od ovih triju skupina organizama najučinkovitije bakterije. Općenito, učinkovitost bakterijske razgradnje kreće se od 24,2% do 100% tijekom razdoblja sanacije od 2,5 h do 56 dana, ovisno o početnim koncentracijama neonikotinoidea u rasponu od 0,15 µg/L do 1600 mg/L, pri čemu na učinkovitost i puteve razgradnje uvelike utječu kemijska struktura i svojstva neonikotinoidea, vrsta ili soj korištenih bakterija, temperatura, *pH* vrijednost, početna koncentracija supstrata te količina nutrijenata i kosupstrata. [23, 24] Više od 40 bakterijskih sojeva identificirano je kao sposobno razgraditi ili transformirati različite vrste neonikotinoidea, a neki od najčešće primjenjivanih sojeva, kao i neonikotinoide koje mogu razgraditi/transofrmirati prikazani su u Tablici 3. [23]

Tablica 3. Najčešće primjenjivani bakterijski sojevi za razgradnju/transformaciju neonikotinoidea [23]

<b>Bakterijski soj</b>	<b>Neonikotinoid</b>
<i>Acinetobacter</i>	Imidaklopid, acetamiprid, tiametoksam,
<i>Ochrobactrum</i>	Imidaklopid, acetamiprid, klotianidin
<i>Pseudomonas</i>	Imidaklopid, tiaklopid, klotianidin
<i>Stenotrophomonas</i>	Acetamiprid, tiaklopid, klotianidin
<i>Ensifer</i>	Acetamiprid, tiaklopid, tiametoksam
<i>Pseudoxanthomonas</i>	Imidaklopid, acetamiprid
<i>Variovorax</i>	Acetamiprid, tiaklopid
<i>Bacillus</i>	Imidaklopid
<i>Pigmentiphaga</i>	Acetamiprid

Preko 60% izoliranih sojeva potječe iz poljoprivrednih zemljišta, gdje se neonikotinoidi akumuliraju i prenose površinskim otjecanjem vode, no prisutnost iznimno učinkovitih ili tolerantnijih sojeva još je izglednija u medijima povezanim s procesima proizvodnje neonikotinoide, kao što su otpadne vode, otpadni mulj ili onečišćeno tlo u tvornicama koje proizvode neonikotinode. Učinkovitost razgradnje neonikotinoide gljivicama (mikoremedijacija) varira od 31% do gotovo 100%, a razdoblje razgradnje kreće se od 5 dana do 4 tjedna. Većina sojeva gljivica koje razgrađuju neonikotinoide pripadaju skupini gljiva bijele truleži, kao što su *Phanerochaete sordida*, *Phlebia brevispora*, *Trametes versicolor* i *Phanerochaete chrysosporium*. [25, 26] Ove gljivice imaju jedinstven ligninolitički sustav koji uključuje izvanstanične enzime učinkovite u razgradnji širokog spektra organskih onečišćivala s niskom specifičnošću prema supstratu. No unatoč tome, gljivični sojevi koji su trenutno sposobni razgraditi neonikotinoide još uvijek su malobrojni, što uz često dugotrajno odvijanje procesa remedijacije onemogućava njihovu industrijsku primjenu u bioremedijaciji neonikotinoide, pa tako u usporedbi s bakterijama početne koncentracije neonikotinoide za mikoremedijaciju općenito moraju biti niže (obično ispod 0,1 mmol/L) te je često potrebno više od jednog ili čak dva tjedna da se postigne vrhunac učinkovitosti procesa. [23] Osim pomoću bakterija i gljivica, neonikotinoidi se mogu razgraditi, odnosno transformirati i pomoću mikroalgi, koje se često kombiniraju s bakterijama kako bi se povećala učinkovitost procesa. Remedijacija mikroalgama pokazuje višestruke prednosti, što uključuje sekvestraciju CO<sub>2</sub>, obnavljanje hranjivih tvari te uklanjanje brojnih drugih onečišćivala kao što su teški metali, farmaceutici i endokrini disruptori [27] Svestranost remedijacije temeljene na mikroalgama ovu tehniku čini prikladnom za upravljanje slučajevima složenog onečišćenja uz istovremeni potencijal transformacije onečišćivala u vrijedne produkte. [23] Fitoremedijacija neonikotinoide temelji se na sposobnosti biljaka za njihovu apsorpciju, ekstrakciju, imobilizaciju ili razgradnju, što može uključivati samostalno djelovanje biljaka (fitoekstrakcija i rizofiltracija) ili pak njihov sinergizam s povezanim mikroorganizmima (biorazgradnja pomoću rizosferskog mikrobioma). Za fitoremedijaciju neonikotinoide obično se koriste močvarne i vodene biljke, pa tako barijere napravljene od močvarnog bilja služe kao preventivna mjera protiv otjecanja pesticida u površinske vode. [28] Uz to, biljke igraju ključnu ulogu u potpomaganju mikrobne razgradnje neonikotinoide obzirom da korištenje biljaka osigurava hranjive tvari i stanište za mikrobe s mogućnošću razgradnje neonikotinoide. [29] Zbog svoje sigurnosti i isplativosti u usporedbi s mikroremedijacijom, kao i činjenice da se može provesti *in situ*, bez narušavanja

izvorne mikroflore i faune, fitoremedijacija predstavlja obećavajuću tehniku sanacije neonikotinoida s velikim komercijalnim potencijalom. No ipak, ova tehnika posjeduje i određena ograničenja, pa je tako njezin veliki nedostatak potencijalno toksičan učinak neonikotinoida na biljke u slučaju njihovih većih koncentracija, kao i dugotrajno razdoblje provedbe sanacije te potreba za pravilnim zbrinjavanjem biljnih tkiva obogaćenih neonikotinoidima. [23]

Fizikalno-kemijski postupci drugi su najproučavaniji pristup sanaciji neonikotinoida, a obuhvaćaju adsorpciju, oksidaciju i napredne oksidacijske procese. Ove tehnologije u mogućnosti su postići stupanj uklanjanja neonikotinoida u rasponu od 35% do 100% te nude prednosti u pogledu učinkovitosti, djelotvornosti i mogućnosti kontrole procesa. Adsorpcija je dobro poznata i ekonomski učinkovita tehnika pročišćavanja vode, koja pokazuje iznimno učinkovite rezultate u uklanjanju brojnih onečišćivala. [30] Granulirani aktivni ugljen (GAC) predstavlja najčešće primjenjivan adsorbens za obradu agrokemikalija i organskih onečišćivala u vodi zahvaljujući svojoj širokoj dostupnosti na tržištu, no obzirom na njegovu visoku cijenu te poteškoće povezane s regeneracijom sve se češće primjenjuje biougljen. Ovaj jeftini adsorbens dobiven iz biomase ekološki je prihvatljiv dodatak tlu s visokim kapacitetom sorpcije, malom potrošnjom energije i jednostavnom regeneracijom. Također, njegov dodatak poboljšava i fizikalno-kemijska svojstva tla, što omogućuje pogodnije životne uvjete za mikroorganizme koji mogu uspješno razgraditi neonikotinoide. U posljednje je vrijeme glavni istraživački fokus tehnika adsorpcijske sanacije neonikotinoida razvoj novih adsorpcijskih materijala koji posjeduju i ekonomsku i operacijsku učinkovitost, kao i njihova kombiniranu primjena s ciljem udruživanja njihovih prednosti, pa su tako nedavne studije pokazale da hidrogelovi mogu biti održiva alternativa GAC-u i biougljenu. Njihovo djelovanje temelji se na adsorpciji velike količine vode, bubrenju i sorpciji, odnosno uklapanju pesticida iz vode i tla u matricu gela. Hidrogelni adsorbensi koji pokazuju potencijal uključuju oligomere polipropilena, poliakrilne kiseline i hitozana, kompozite polipirola, polianilina i natrijevog alginata s ljuskom kikirikija, poboljšane hidrogelove poput nanokompozitnih hidrogelova na bazi celuloznog acetata ugrađene s polimerima grafen oksida, nanospužve na bazi amin- $\beta$ -ciklodekstrina te kombinacije s aktivnim ugljenom. Ovi materijali omogućavaju bolju adsorpciju neonikotinoida te veću stabilnost i učinkovitost njihova uklanjanja. Također, u posljednje vrijeme kao obećavajući adsorbensi i katalizatori za sanaciju insekticida pojavili su se i metalorganski okviri (MOF), koji su zbog svoje velike površine, strukturne varijabilnosti i visoke stabilnosti sposobni iznimno brzo i učinkovito adsorbirati neonikotinoide.

Iako adsorpcija predstavlja stabilan i učinkovit pristup uklanjanju neonikotinoidea (75% do gotovo potpunog uklanjanja), njezino je najveće ograničenje činjenica da se njome onečišćujuće tvari ne razgrađuju, već samo prenose u drugi medij, koji zahtijeva daljnju obradu ili zbrinjavanje kako bi se spriječilo sekundarno onečišćenje. [23] Osim adsorpcijom, neonikotinoide se iz okoliša mogu ukloniti i kemijskom oksidacijom, koja uglavnom uključuje oksidirajuća sredstva kao što su  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $MnO_4^-$  i  $ClO_2$ . [31] Međutim, ovi oksidansi samostalno imaju iznimno niske oksidacijske kapacitete, što ograničava primjenu ove tehnike u sanaciji neonikotinoidea, stoga se javila potreba za razvojem i primjenom naprednijih tehnologija oksidacije. [23]

### 2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Prisutnost neonikotinoidea u površinskim vodama, kao i vodama za piće pokazatelj je da ih konvencionalne tehnologije za pročišćavanje voda ne mogu učinkovito ukloniti, stoga se javila potreba za razvojem i primjenom novijih, naprednijih tehnologija za njihovo uklanjanje, kao što su napredni oksidacijski procesi. [32]

Napredni oksidacijski procesi definiraju se kao procesi obrade voda u kojima se pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku organske onečišćujuće tvari razgrađuju uz pomoć visoko reaktivnih vrsta, odnosno jakih oksidansa, poput primjerice hidroksil radikala ( $\bullet OH$ ), superoksid radikal aniona ( $O_2^{\bullet -}$ ), hidroperoksil radikala ( $HO_2\bullet$ ), sulfatnih radikala ( $SO_4^{\bullet -}$ ) i sl. [32, 33, 34] Najčešće korišteni oksidansi, kao i njihovi oksidacijski potencijali prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4. Najčešće korišteni oksidansi te njihovi oksidacijski potencijali [34, 35, 36]

Oksidans	Oksidacijski potencijal ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) [V]
$F_2$	3,06
$OH\bullet$	2,80
$SO_4^{\bullet -}$	2,5-3,1
$O_3$	2,07
$S_2O_8^{2-}$	2,1
$SO_4^{2-}$	2,01
$H_2O_2$	1,78
$HO_2\bullet$	1,70
$MnO_4^-$	1,68
$ClO_2$	1,57
$HClO$	1,49
$Cl_2$	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	1,23
$O_2$	1,23

Glavni mehanizmi kojima slobodni radikali reagiraju s organskim tvarima jesu oduzimanje vodikova atoma, elektrofilna adicija te prijenos elektrona. Spojevi koji u svojoj strukturi sadrže dvostruke veze između atoma ugljika podložniji su napadu •OH radikala nego zasićene molekule, pri čemu reaktivnost onečišćujuće tvari opada sa smanjenjem njezine molekulske mase i povećanjem stupnja oksidacije. [37]

Obzirom na njihovu visoko reaktivnu i neselektivnu prirodu slobodni radikali, posebice hidroksil radikali, sposobni su iznimno brzo reagirati ( $k_r = 10^6 - 10^{11}$  M/s) s gotovo svim klasama organskih spojeva te ih u potpunosti mineralizirati u CO<sub>2</sub>, vodu i anorganske ione ili ih, ukoliko se radi o postojećim, biološki nerazgradivim i toksičnim spojevima, pretvoriti u netoksične, biorazgradive produkte, čime se olakšava njihova daljnja razgradnja konvencionalnim postupcima. [38]

Osim velike brzine i učinkovitosti razgradnje širokog spektra onečišćujućih tvari, najveća prednost naprednih oksidacijskih procesa u odnosu na konvencionalne postupke obrade otpadnih voda jest činjenica da se njihovom primjenom onečišćujuće tvari ili potpuno razgrađuju ili barem transformiraju u jednostavnije, netoksične produkte, pri čemu ne dolazi do nastanka sekundarnog otpada, za razliku od konvencionalnih postupaka obrade, u kojima se onečišćujuće tvari samo odvajaju od glavne struje i koncentriraju u otpadnoj struji ili se razgrađuju, ali uz istovremeno stvaranje velikih količina otpadnog mulja. [39, 40]

Zbog svojih visokih operativnih troškova, što je ujedno i njihov najveći nedostatak, napredni oksidacijski procesi isplativi su samo za obradu otpadnih voda s niskim organskim opterećenjem (u ppb), [37] stoga se obično primjenjuju u kombinaciji s konvencionalnim procesima obrade – kao stupanj predobrade (za uklanjanje biološki nerazgradivih spojeva i spojeva toksičnih za mikroorganizme koji provode biološku razgradnju, kao i tvari koje ometaju membransku separaciju) ili kao tercijarni stupanj obrade voda prije njihova ispuštanja u prijemnik. [38, 39, 41]

Napredni oksidacijski procesi obično se dijele na:

- Fotolitičke procese: fotoliza UV zračenjem (UV fotoliza), fotoliza vakuumskim UV zračenjem (VUV fotoliza)

- Kemijske procese: ozonizacija ( $O_3$ ), peroksidacija ( $H_2O_2$ ),  $O_3/H_2O_2$ , Fenton proces ( $H_2O_2/Fe(II)$ )
- Fotokemijske procese:  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ , foto-Fenton proces ( $H_2O_2/Fe(II)/UV$ )
- Fotokatalitičke procese:  $TiO_2/UV$ ,  $ZnO/UV$ ,  $WO_3/UV$
- Fizičke procese: ultrazvučna (UZV) kavitacija, hidrodinamička kavitacija [38]

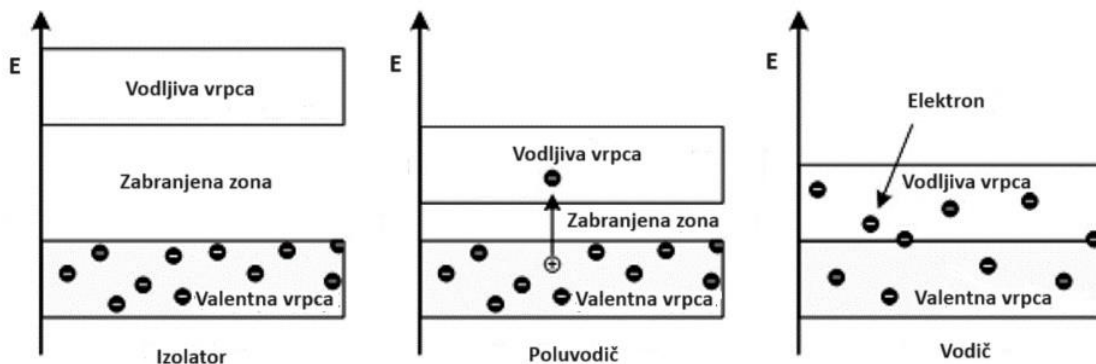
## 2.4. HETEROGENA FOTOKATALIZA

Među trenutno postojećim naprednim oksidacijskim procesima heterogena fotokataliza predstavlja jednu od najučinkovitijih tehnologija razgradnje onečišćujućih tvari u vodi. [43] Prema IUPAC-ovim preporukama iz 2006. god. fotokataliza se definira kao „promjena brzine kemijske reakcije ili njezino pokretanje pod djelovanjem ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja u prisutnosti tvari - fotokatalizatora - koja apsorbira svjetlost i uključena je u kemijsku transformaciju sudionika u reakciji.” [44] Ovisno o agregatnom stanju sudionika reakcije, fotokatalitički procesi mogu se podijeliti na homogenu i heterogenu fotokatalizu, pa se tako pri homogenoj fotokatalizi fotokatalizator i reaktant nalaze u istoj fazi, dok se u heterogenoj fotokatalizi oni nalaze u različitim fazama. [45]

Istraživanje fotokatalize započelo je 1972. god. kada su Fujishima i Honda otkrili fotokemijsko cijepanje vode na vodik i kisik u prisutnosti  $TiO_2$ . Od tada su provedena brojna istraživanja s ciljem proizvodnje vodika iz vode reakcijama oksidacije i redukcije kataliziranim raznim poluvodičkim materijalima, no u posljednje vrijeme interes za fotokatalizu usmjeren je na upotrebu poluvodičkih materijala kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih i anorganskih spojeva iz kapljevitih i plinovitih sustava s ciljem zaštite okoliša i pripreve pitke vode te primjenom u industriji i medicini. [46]

Svi se materijali prema razlici u energiji između valentne i vodljive vrpce, odnosno energiji zabranjene zone,  $E_g$  mogu podijeliti na vodiče ( $E_g < 1,0$  eV), poluvodiče ( $E_g < 1,5-3,0$  eV) i izolatore ( $E_g > 5,0$  eV) (Slika 2). [45]



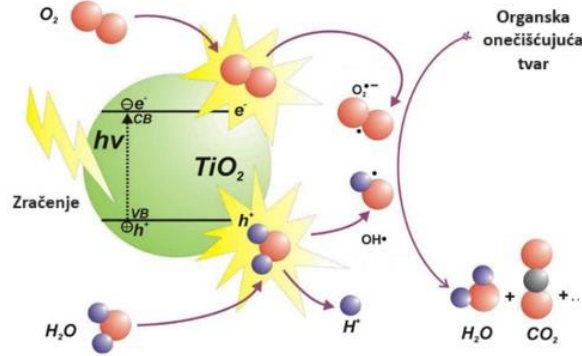


Slika 2. Elektronska struktura izolatora, poluvodiča i vodiča [45]

Zahvaljujući svojoj elektronskoj strukturi poluvodiči mogu pod utjecajem zračenja pri sobnoj temperaturi provoditi elektricitet, što ovakve materijale čini pogodnima za pripremu fotokatalizatora. [45]

Mehanizam fotokatalitičke oksidacije (Slika 3) sastoji se od nekoliko koraka (jed. 1-7): proces započinje ozračivanjem površine fotokatalizatora zračenjem energije veće ili jednake energiji njegove zabranjene zone, pri čemu dolazi do fotoekscitacije poluvodiča, odnosno prijelaza elektrona iz valentne (VB) u vodljivu vrpću (CB). Prijelazom svih elektrona iz valentne u vodljivu vrpću ( $e_{CB^-}$ ) u valentnoj se vrpći stvara pozitivno nabijena šupljina ( $h_{VB^+}$ ), što za posljedicu ima nastanak para elektron-šupljina, koji mogu reagirati s molekulama adsorbiranim na površini fotokatalizatora. Šupljina valentne vrpce ( $h_{VB^+}$ ) djeluje kao jaki oksidans, dok elektroni u vodljivoj vrpći ( $e_{CB^-}$ ) pokazuju snažno reducirajuće djelovanje. Šupljine valentne vrpce ( $h_{VB^+}$ ) oksidiraju adsorbiranu vodu ili hidroksidne ione, što rezultira nastajanjem hidroksil radikala ( $\bullet OH$ ). Pobuđeni elektroni u valentnoj vrpći ( $e_{CB^-}$ ) reagiraju s adsorbiranim  $O_2$ , reducirajući ga u superoksid radikal anion ( $O_2^{\bullet -}$ ), koji se dalje protonira u hidroperoksil radikal ( $HO_2^{\bullet}$ ). Organske tvari zatim se razgrađuju oksidacijom fotogeneriranim radikalima, odnosno šupljinom valentne vrpce [43, 47, 48]





Slika 3. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije [46]

Kao i u slučaju klasične heterogene katalize, cjelokupan fotokatalitički proces razgradnje onečišćujuće tvari odvija se u pet glavnih koraka:

1. Prijenos reaktanata iz kapljevite faze na površinu fotokatalizatora
2. Adsorpcija molekula reaktanata na površinu fotokatalizatora
3. Fotokatalitička reakcija adsorbiranih reaktanata
4. Desorpcija produkata s površine fotokatalizatora
5. Uklanjanje produkata iz međufaznog područja natrag u kapljevitu fazu [49]

#### 2.4.1. Kinetika heterogene fotokatalize

Najčešće korišten model kojim se opisuje kinetika fotokatalitičkih reakcija jest Langmuir-Hinshelwoodov model (jed. 8) [48]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kKC}{1+KC} \quad (8)$$

Prema ovome modelu brzina fotokatalitičke reakcije ( $r$ ) proporcionalna je udjelu površine koju pokriva organski spoj ( $\theta$ ), pri čemu  $k$  označava konstantu brzine reakcije,  $C$  koncentraciju organskog spoja, dok  $K$  predstavlja Langmuirovu adsorpcijsku konstantu. [48]

Kako bi se model mogao primijeniti, mora biti zadovoljen barem jedan od sljedećih četiriju uvjeta:

1. Reakcija se odvija između dvije adsorbirane komponente – radikala i organske tvari.
2. Reakcija se odvija između radikala u vodi i adsorbirane organske tvari.
3. Reakcija se odvija između adsorbiranih radikala i organske tvari u vodi.
4. Reakcija se događa i s radikalima i s organskim tvarima u vodi. [48]

Kada je  $C \ll 1$ , jednadžba se može pojednostavniti te se integriranjem dobiva sljedeći izraz [48]:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kKt = K_{app}t \quad (9)$$

Odnosno [48]:

$$C = C_0 e^{-K_{app}t} \quad (10)$$

U ovim jednadžbama  $K_{app}$  predstavlja konstantu brzine reakcije pseudo-prvoga reda, koja je jednaka nagibu pravca koji prikazuje ovisnost  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  o  $t$ , dok  $C_0$  i  $C$  predstavljaju koncentraciju organske tvari u vremenu 0 i vremenu  $t$ . [48]

## 2.4.2. Utjecaj procesnih parametara na heterogenu fotokatalizu

Kinetika i mehanizam heterogenog fotokatalitičkog procesa osim o svojstvima fotokatalizatora uvelike ovise i o procesnim uvjetima kao što su pH vrijednost, temperatura, količina fotokatalizatora, početna koncentracija onečišćivala, koncentracija otopljenog kisika, koncentracija oksidansa, prisutnost anorganskih iona te intenzitet zračenja. [48, 50]

### ***pH* vrijednost**

*pH* vrijednost reakcijskog medija jedan je od najvažnijih procesnih parametara heterogene fotokatalize budući da utječe na svojstva površinskog naboja fotokatalizatora, veličinu njegovih agregata, pa čak i na položaj valentne i vodljive vrpce. Poznato je da svaka varijacija u radnom *pH* području fotokatalitičkog vodenog sustava utječe na izoelektričnu točku korištenog fotokatalizatora. Točka nultog naboja (PZC) predstavlja *pH* vrijednost pri kojoj je površinski naboj fotokatalizatora jednak nuli, a nalazi se u rasponu 4,5 – 7,0 te ovisi o korištenom fotokatalizatoru. Kada je  $pH = PZC$ , interakcija između čestica fotokatalizatora i organskih onečišćujućih tvari minimalna je zbog odsutnosti elektrostatske sile. Kada je  $pH < PZC$ , površinski naboj fotokatalizatora postaje pozitivan (jed. 11), zbog čega postupno privlači negativno nabijene tvari. Takva polarna privlačenja između fotokatalizatora i nabijenih anionskih organskih spojeva mogu

pojačati njihovu adsorpciju na površinu fotokatalizatora, što posljedično potiče fotokatalitičku reakciju. S druge pak strane, kada je  $pH > PZC$ , površina fotokatalizatora negativno je nabijena (jed. 12), zbog čega odbija anione u vodi, što rezultira potiskivanjem fotokatalitičke reakcije [48, 49]



### **Temperatura**

Obzirom da se fotokatalitičke reakcije provode pod Sunčevom svjetlošću ili pak svjetlošću lampe, dolazi do oslobađanja toplinske energije, odnosno povećanja temperature. Blago povećanje temperature reakcijskog medija rezultira povećanom fotokatalitičkom aktivnošću, no pri temperaturama višima od 80 °C dolazi do povećanja brzine rekombinacije nositelja naboja i smanjenja adsorpcije organskih spojeva na površini fotokatalizatora, a time i smanjenja brzine reakcije. S druge pak strane, temperatura reakcije niža od 80 °C povećava adsorpciju onečišćivala, no njezino daljnje smanjenje na 0 °C rezultira povećanjem energije aktivacije, odnosno smanjenjem brzine reakcije, zbog čega se optimalna reakcijska temperatura za fotokatalitičku razgradnju organskih spojeva nalazi između 20 i 80°C. [48, 49]

### **Količina fotokatalizatora**

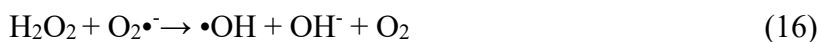
Obzirom da povećanje količine fotokatalizatora pridonosi povećanju broja aktivnih mjesta za adsorpciju onečišćivala, ukupna brzina fotokatalitičke reakcije izravno je proporcionalna količini fotokatalizatora, no ta linearna ovisnost vrijedi samo do određene granice. Naime, povećanjem količine fotokatalizatora iznad njezine optimalne vrijednosti, dolazi do agregacije čestica katalizatora, a time i do smanjenja njegove aktivne površine. Također, višak čestica smanjuje prozirnost reakcijskog medija, što rezultira smanjenim prodorom zraka svjetlosti, odnosno smanjenim prijenosom fotona do površine fotokatalizatora, a time i smanjenom brzinom fotokatalitičke reakcije. Optimalna količina fotokatalizatora različita je za različite fotokatalizatore, a ovisi o tipu, geometriji i radnim uvjetima reaktora te vrsti i koncentraciji onečišćujuće tvari. [48, 51]

## Početna koncentracija onečišćivala

Prema Langmuir-Hinshelwoodovom kinetičkom modelu (jed. 8) brzina fotokatalitičke reakcije proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama onečišćivala ( $\theta$ ). U slučaju otopina niskih koncentracija (član jednadžbe  $KC \ll 1$ ) brzina reakcije prati kinetiku pseudo-prvoga reda, što znači da proporcionalno raste s porastom početne koncentracije onečišćujuće tvari. S druge pak strane, za otopine visoke koncentracije (član  $KC \gg 1$ ) brzina reakcije raste s koncentracijom onečišćujuće tvari do određene granice, gdje postiže svoj maksimum, no u slučaju previsoke koncentracije onečišćivala može doći i do suprotnog učinka, odnosno smanjenja brzine reakcije. Naime, previsoka koncentracija onečišćivala zasićuje površinu fotokatalizatora, što može dovesti do njegove deaktivacije, a osim toga, kao i u slučaju prevelike količine fotokatalizatora, višak čestica onečišćujuće tvari smanjuje i prozirnost reakcijskog medija, čime je smanjena i učinkovitost prijenosa fotona do površine fotokatalizatora, a time i učinkovitost cjelokupnoga procesa. [48, 49]

## Koncentracija otopljenog kisika

Otopljeni kisik igra izrazito važnu ulogu u provedbi fotokatalitičkih reakcija (jed. 13-16), gdje se ponaša kao hvatač (eng. *scavenger*) pobuđenih elektrona vodljive vrpce (jed. 4), smanjujući time rekombinaciju parova elektron-šupljina. Također, otopljeni kisik uključen je i u stvaranje reaktivnih radikalskih vrsta, stabilizaciju radikalnih intermedijera te mineralizaciju onečišćivala. [49, 52]



## Koncentracija oksidansa

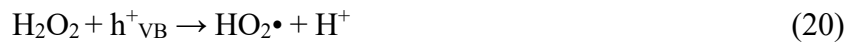
Dodatak prikladnih oksidacijskih sredstava (akceptora elektrona) u reakcijski medij, primjerice vodikova peroksida, persulfata, jodata ili bromata pokazuje nekoliko pozitivnih učinaka na učinkovitost fotokatalitičke reakcije, kao što su:

- Smanjena rekombinacija parova elektron-šupljina (jer se oksidacijsko sredstvo ponaša kao hvatač elektrona)
- Povećano stvaranje slobodnih radikala i drugih oksidirajućih vrsta
- Povećana brzina oksidacije onečišćivala i njegovih intermedijera
- Izbjegavanje problema uzrokovanih niskom koncentracijom kisika (koja je uzrokovana njegovom brзом potrošnjom ili sporim prijenosom kroz reakcijski medij) [53]

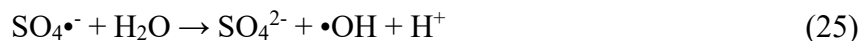
Obzirom da je vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) jači akceptor elektrona od  $\text{O}_2$ , njegovim dodatkom u reakcijski sustav može se značajno poboljšati brzina i učinkovitost fotokatalitičkog procesa, pri čemu se odvijaju sljedeće reakcije (jed. 17-19) [53]:



Međutim, dodatak prevelike količine  $\text{H}_2\text{O}_2$  negativno se odražava na učinkovitost procesa, obzirom da se  $\text{H}_2\text{O}_2$  u suvišku ponaša kao hvatač (eng. *scavenger*) hidroksil radikala ( $\cdot\text{OH}$ ) i šupljina valentne vrpce ( $h^+_{\text{VB}}$ ) (jed. 20-22), čime se smanjuje njihova koncentracija u reakcijskom sustavu, a time i učinkovitost razgradnje onečišćivala. [53]

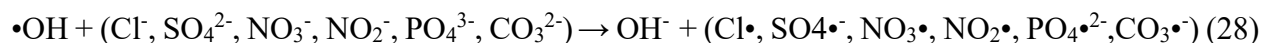


Persulfatni ion ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) predstavlja još jedno snažno oksidacijsko sredstvo, čijom reakcijom s elektronima vodljive vrpce nastaju visoko reaktivni sulfatni radikali ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ). Osim visokog oksidacijskog potencijala persulfatni ioni i sulfatni radikali imaju nekoliko prednosti u odnosu na ostala oksidacijska sredstva, pa tako sulfatni radikali pokazuju veću stabilnost od hidroksilnih radikala, zbog čega se mogu transportirati na veće udaljenosti unutar reakcijskog medija, a osim toga, smanjuju i njegovu kiselost, što poboljšava adsorpciju onečišćivala na površinu fotokatalizatora, a time i učinkovitost cjelokupnoga procesa. Reakcije u kojima sudjeluju  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  i  $\text{SO}_4\cdot^-$  prikazane su sljedećim jednadžbama (jed. 23-27) [53]:



### Prisutnost anorganskih iona

Prisutnost anorganskih iona kao što su primjerice  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  može negativno utjecati na učinkovitost fotokatalitičkog procesa, obzirom da se ovi anorganski ioni ponašaju kao hvatači (eng. *scavenger*) hidroksilnih radikala i šupljina valentne vrpce, pri čemu nastaju radikali nižeg oksidacijskog potencijala u odnosu na hidroksilne radikale (jed. 28-29), a osim toga, mogu se i vezati na aktivna mjesta na površini fotokatalizatora i time spriječiti adsorpciju molekula onečišćivala. [49, 51]



### Intenzitet zračenja

Intenzitet zračenja predstavlja iznimno važan parametar fotokatalitičkih procesa obzirom da njegova vrijednost značajno utječe na brzinu fotokatalitičke reakcije. Naime, povećanjem intenziteta zračenja do površine fotokatalizatora dopire veća količina fotona, što rezultira većom proizvodnjom hidroksilnih radikala, a time i bržom razgradnjom onečišćujuće tvari. Pri nižim vrijednostima intenziteta zračenja (0–20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ), brzina reakcije ponaša se prema kinetici prvoga reda, odnosno linearno raste s porastom intenziteta zračenja jer u tim slučajevima prevladavaju reakcije stvaranja parova elektron-šupljina, dok se proces njihove rekombinacije može zanemariti. Pri srednje visokim vrijednostima intenziteta zračenja (otprilike 25  $\text{mW cm}^{-2}$ ), brzina reakcije proporcionalna je kvadratnom korijenu intenziteta zračenja obzirom da tada dolazi do kompeticije procesa stvaranja parova elektron-šupljina i procesa njihove rekombinacije, što za rezultat ima blaži rast brzine reakcije u odnosu na njezin rast pri nižim vrijednostima intenziteta zračenja. S druge pak strane, pri vrlo visokim intenzitetima zračenja brzina reakcije postaje praktički neovisna o intenzitetu zračenja budući da je brzina cjelokupnoga fotokatalitičkoga procesa u tom slučaju kontrolirana samo brzinom prijenosa tvari do površine fotokatalizatora. [49, 51]

## 2.5. IZVEDBE FOTOKATALITIČKIH REAKTORA

Obzirom na velik broj parametara koji utječu na učinkovitost heterogenih fotokatalitičkih procesa, kao i na različitost faza u kojima se nalaze njihovi sudionici, odabir i dizajn fotokatalitičkih reaktora složen je zadatak koji zahtijeva multidisciplinarni pristup. [54, 55]

Fotokatalitički reaktori općenito se mogu podijeliti prema sljedećim karakteristikama:

1. Prema načinu primjene fotokatalizatora: reaktori sa suspendiranim česticama fotokatalizatora, reaktori s imobiliziranim slojem fotokatalizatora
2. Prema izvoru zračenja:
  - Prema valnoj duljini zračenja: reaktori s vidljivim (VIS) zračenjem, reaktori s ultraljubičastim (UV) zračenjem
  - Prema vrsti izvora zračenja: reaktori s prirodnim izvorom zračenja (solarni fotoreaktori), reaktori s umjetnim izvorom zračenja (konvencionalne lampe, svjetleće diode, tj. LED)
3. Prema smještaju izvora zračenja: reaktori s vanjskim izvorom zračenja, reaktori s uronjenim izvorom zračenja, reaktori s raspodijeljenim izvorima zračenja
4. Prema tipu reaktora: kotlasti reaktori, protočni kotlasti reaktori, kotlasti reaktori s povratnim tokom, cijevni reaktori [55, 56]

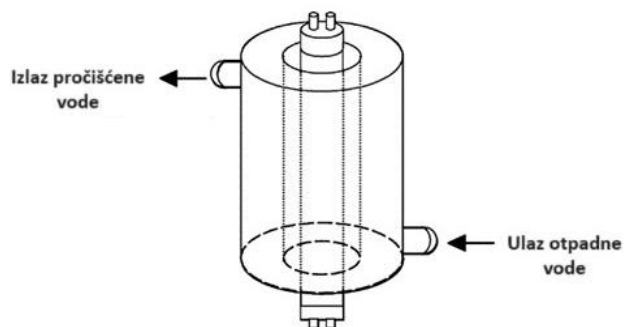
Reaktore sa suspendiranim česticama fotokatalizatora odlikuje velik omjer osvijetljene površine fotokatalizatora prema volumenu reaktora, a time i velika učinkovitost procesa te relativno jednostavna priprava fotokatalizatora. Fotokatalizator se u reaktor kontinuirano dodaje i uklanja, čime je smanjena mogućnost njegove deaktivacije. U ovakvim sustavima postiže se odlično miješanje reakcijske smjese, što rezultira poboljšanim prijenosom tvari i topline, odnosno ravnomjernom raspodjelom čestica fotokatalizatora, kao i ujednačenošću svojstava unutar sustava, a osim toga, smanjen je i pad tlaka kroz reaktor. Međutim, veliki nedostatak ovakvih reakcijskih sustava jest potreba za izdvajanjem fotokatalizatora po završetku procesa, što zahtijeva primjenu često kompliciranih i ekonomski neisplativih postupaka. Također, u slučaju veće količine suspendiranog katalizatora može doći i do agregacije njegovih čestica, čime se smanjuje prozirnost reakcijskog medija, odnosno prodor fotona, što za posljedicu ima smanjenu brzinu reakcije. [47, 54]



U slučaju reaktora s imobiliziranim slojem izdvajanje fotokatalizatora iz reakcijskog sustava brzo je i jednostavno, što ujedno predstavlja i njegovu najveću prednost. Također, ovakvi sustavi pogodni su za kontinuirani rad, no njihov najveći nedostatak predstavlja mali omjer osvijetljene površine fotokatalizatora prema volumenu reaktora, što obično rezultira niskom učinkovitošću procesa. No ipak, materijali koji se koriste kao nosači fotokatalizatora često imaju dobra adsorpcijska svojstva, zbog čega na svoju površinu mogu vezati molekule onečišćujuće tvari i tako poboljšati učinkovitost njezine razgradnje. Još jedan veliki nedostatak ovakvog reakcijskog sustava jest kompliciranija priprava fotokatalizatora u odnosu na sustave sa suspendiranim česticama, a osim same pripreve fotokatalizatora, komplicirana može biti i njegova zamjena, primjerice u slučajevima kada je fotokatalizator imobiliziran na stijenkku reaktora. Osim prethodno navedenih, značajni nedostaci reaktora s imobiliziranim slojem fotokatalizatora jesu i mogućnost njegova ispiranja s čvrstog nosača, mogućnost njegove deaktivacije, velik pad tlaka u reaktoru te visok otpor prijenosu tvari. [47, 54, 56]

### **2.5.1. Anularni fotoreaktor**

Anularni fotoreaktor (Slika 4) sastoji se od dvaju ili više koncentričnih cilindara, izrađenih najčešće od borosilikatnog stakla kako bi bili propusni za zračenje. Između tih koncentričnih cilindara nalazi se prstenasti prostor kroz koji struji reakcijski medij. Obzirom da sustav radi u zatvorenoj petlji, reakcijski medij u prstenasti prostor uvodi se kroz otvor na dnu, izlazi kroz otvor na vrhu te se ponovno vraća u sustav, čime se osigurava jednolik protok. Također, dno prstenastog prostora ispunjeno je staklenim kuglicama kako bi se osigurala dobra homogenizacija reakcijske smjese prije njezina ulaska u prstenasti prostor. Unutar otvorenog središnjeg dijela reaktora (u unutarnjem cilindru) smještena je UV fluorescentna lampa koja emitira zračenje odgovarajućeg raspona valnih duljina, no ona može biti smještena i izvan reaktora. U anularnim fotoreaktorima katalizator može biti suspendiran u reakcijskom mediju (u tom slučaju struji u prstenastom prostoru), imobiliziran na sitaste ploče od nehrđajućeg čelika postavljene vodoravno u prstenastom prostoru ili pak imobiliziran na unutarnju stijenkku cilindra. Ovakva reaktorska konfiguracija omogućuje ravnomjerno i simetrično zračenje, što ujedno predstavlja i njezinu najveću prednost. [51, 57]



Slika 4. Shematski prikaz anularnog fotoreaktora [58]

## 2.6. ZNAČAJKE FOTOKATALIZATORA

U idealnom slučaju fotokatalizator bi trebao posjedovati sljedeća svojstva: visoku fotoaktivnost, biološku i kemijsku inertnost, otpornost prema koroziji, netoksičnost, prikladnost za iskorištavanje energije vidljivog ili UV zračenja te nisku cijenu. [46]

U svrhu heterogene fotokatalize primjenjuju se brojni poluvodički materijali, kao što su primjerice metalni oksidi poput titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), cinkova oksida ( $\text{ZnO}$ ), kositrenog oksida ( $\text{SnO}_2$ ), kao i metalni halkogenidi poput kadmijevog ( $\text{CdS}$ ) i cinkovog sulfida ( $\text{ZnS}$ ). [59] Najčešće primjenjivani fotokatalizatori zajedno s pripadajućim vrijednostima energije zabranjene zone prikazani su u Tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti energije zabranjene zone različitih fotokatalizatora [45]

Fotokatalizator	$E_g$ (300 K) [eV]
$\text{SnO}_2$	3,60
$\text{ZnS}$	3,54
$\text{TiO}_2$	3,20
$\text{ZnO}$	3,03
$\text{WO}_3$	2,60
$\text{CdS}$	2,42
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,20
$\text{CdO}$	2,10
$\text{Cu}_2\text{O}$	2,10
$\text{CdSe}$	1,70
$\text{AlSb}$	1,58
$\text{CdTe}$	1,56
$\text{GaAs}$	1,42

Zahvaljujući svojoj visokoj stabilnosti u različitim uvjetima, komercijalnoj dostupnosti, visokoj fotoaktivnosti te jednostavnoj pripravi u laboratoriju  $\text{TiO}_2$  predstavlja jedan od najperspektivnijih i najpopularnijih fotokatalizatora. [60]  $\text{TiO}_2$  u prirodi se pojavljuje u tri različita kristalna oblika, od kojih su najčešći anataz i rutil, dok je treći, brukit, neuobičajen i nestabilan, zbog čega se obično ne razmatra kao mogući fotokatalizator. Anataz predstavlja najstabilniji oblik  $\text{TiO}_2$ . Zbog svoje otvorenije strukture učinkovitiji je od rutila, a u rutil se može prevesti zagrijavanjem na temperaturu iznad  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Komercijalno dostupan oblik  $\text{TiO}_2$  jest *Degussa P25*, koji se sastoji od približno 25% rutila i 75% anataza, a zbog svoje kemijske stabilnosti, visoke fotoaktivnosti i široke dostupnosti ovaj oblik  $\text{TiO}_2$  često se koristi u mnogim studijama fotokatalitičkih procesa. [46] No unatoč svim prednostima primjene  $\text{TiO}_2$  njegov veliki nedostatak jest činjenica da je zbog velike vrijednosti energije zabranjene zone ( $E_g$  anataza = 3,2 eV) ovaj fotokatalizator aktivan samo u UV dijelu spektra Sunčeva zračenja (pri  $\lambda < 390\text{ nm}$ ), koje pokriva svega 4% spektra, dok vidljivo zračenje ( $\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ) čini čak 42% spektra [61]  $\text{ZnO}$  poluvodički je materijal koji može poslužiti kao alternativa  $\text{TiO}_2$  obzirom da posjeduje slična energetska svojstva (sličnu vrijednost energije zabranjene zone) kao  $\text{TiO}_2$ , uz istovremeno znatno nižu cijenu (cijena proizvodnje  $\text{ZnO}$  niža je za čak 75% u odnosu na cijenu proizvodnje  $\text{TiO}_2$ ). Također, u usporedbi s  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  pokazuje i veću učinkovitost apsorpcije Sunčeva zračenja, no veliki je nedostatak ovoga materijala njegova niska stabilnost u osvijetljenim vodenim otopinama, odnosno pojava fotokorozije nakon fotoekscitacije u otopini, zbog čega i dalje u primjeni preteže  $\text{TiO}_2$ . [46, 62]

Također, postoje i fotokatalizatori koji su sposobni apsorbirati zračenje s vidljivog dijela spektra, kao što su primjerice  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te brojni drugi, no ovi materijali također pokazuju i neke ozbiljne nedostatke u odnosu na  $\text{TiO}_2$ . Primjerice,  $\text{WO}_3$  karakterizira niža katalitička aktivnost u odnosu na  $\text{TiO}_2$ , kao i niska elektronska vodljivost, metalni sulfidi kao što su  $\text{CdS}$  i  $\text{PbS}$  toksični su i nestabilni u vodenim otopinama, dok hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pati od brze rekombinacije nosioca naboja te niskog prijenosa elektrona. [46, 59]

### 2.6.1. Modifikacije TiO<sub>2</sub>

Kako bi se razvili oblici TiO<sub>2</sub> aktivni i u vidljivom dijelu spektra te kako bi se povećala njegova fotokatalitička aktivnost, usvojeno je nekoliko pristupa njegove strukturne i kemijske modifikacije. [43, 61]

Strukturne modifikacije podrazumijevaju uvođenje različitih promjena na površinu fotokatalizatora s ciljem povećanja njegove aktivne površine, a time i njegove fotokatalitičke aktivnosti, što se može postići modifikacijom veličine, oblika i poroznosti njegovih čestica. Veličina čestica značajno utječe na aktivnost fotokatalizatora, pa tako čestice manjih dimenzija posjeduju veću aktivnu površinu, a time i veći broj aktivnih mjesta u usporedbi s česticama većega promjera, zbog čega pokazuju veću fotokatalitičku aktivnost, stoga se TiO<sub>2</sub> najčešće primjenjuje u obliku praškastih nanočestica promjera 5-50 nm. Osim smanjenjem veličine čestica fotokatalizatora njegova aktivnost može se značajno povećati i povećanjem njegove poroznosti. Naime, životni vijek reaktivnih radikalskih vrsta pod UV zračenjem iznimno je kratak, a osim toga, zbog niskog afiniteta prema organskim onečišćivačima, kao i male aktivne površine fotokatalizatora adsorbirana količina organskih onečišćivala relativno je niska, što rezultira njihovom nepotpunom mineralizacijom. Primjenom poroznih materijala može se povećati adsorpcijski kapacitet površine fotokatalizatora, kao i brzina prijenosa reaktanata do te površine, što rezultira i povećanom učinkovitošću cjelokupnoga procesa. Za razvoj poroznih TiO<sub>2</sub> materijala uglavnom se upotrebljavaju materijali niske molekulske mase, kao što su različiti polimeri i kopolimeri. Morfološka modifikacija čestica TiO<sub>2</sub> predstavlja još jednu učinkovitu strategiju za povećanje njegove fotokatalitičke aktivnosti, pa se tako sferične nanočestice mogu prevesti u jednodimenzionalne strukture kao što su nanožice, nanoštapići ili nanocijevi. Takva morfologija rezultira smanjenjem mogućnosti rekombinacije parova elektron-šupljina, što za posljedicu ima povećanje brzine reakcije na površini fotokatalizatora. [63]

Kemijske modifikacije fotokatalizatora podrazumijevaju njihovo dopiranje s različitim metalima i nemetalima ili pak stvaranje njihovih kompozita s drugim poluvodičima. Dopiranje predstavlja tehniku modifikacije fotokatalizatora kojom se energija njegove zabranjene zone smanjuje dodavanjem različitih metala i nemetala, pri čemu svaki dodatak ima jedinstven utjecaj na kristalnu rešetku poluvodiča. Dopiranjem se povećava aktivnost fotokatalizatora u vidljivom dijelu spektra stvaranjem novih energetske razina između valentne i vodljive vrpce, smanjujući

time energiju zabranjene zone. Metalni dodaci kao što su Co, Cr, W, Cu, Zn, Mo, Mn, Fe, Ni itd. dovode do formiranja nove vodljive vrpce koja se nalazi na energetskej razini nižoj od energetske razine vodljive vrpce čistog poluvodiča, dok se dodatkom nemetala poput N, P, F, Si, S, Cl, Se, Br, I itd. stvara nova valentna vrpca energije više od energije valentne vrpce čistog poluvodiča. Stvaranje kompozita, tj. spajanje poluvodiča predstavlja još jednu učinkovitu metodu postizanja fotoosjetljivosti poluvodiča u vidljivom dijelu spektra. Ovom se tehnikom poluvodič s velikom energijom zabranjene zone obično spaja s poluvodičem niže energije zabranjene zone, što rezultira nastajanjem kompozita niže energije vodljive vrpce u odnosu na čisti poluvodič. Neke od najčešćih kombinacija fotokatalizatora su  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdSe}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  te  $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$ . Takvi kompoziti zahvaljujući svojemu sinergističkom djelovanju pokazuju veću fotokatalitičku aktivnost od pojedinačnih materijala. Senzibilizacija predstavlja još jednu obećavajuću tehniku modifikacije površine fotokatalizatora, a temelji se na primjeni različitih bojila ili kompleksa s ciljem pokretanja fotokatalitičke reakcije u vidljivom dijelu spektra pomoću senzibilizatora adsorbiranih na površinu poluvodiča, koji mogu apsorbirati vidljivu svjetlost i prenijeti je na poluvodič, čime se pospešuje njegova fotoekscitacija, a time i njegova fotokatalitička aktivnost. Senzibilizatori se mogu podijeliti u tri osnovne kategorije – u sintetske senzibilizatore (npr. komercijalna sintetska bojila poput porfirina, Ru kompleksa, Ru-polipiridil kompleksa, organskih senzibilizatora na bazi kinoksalina itd.), prirodne senzibilizatore (npr. prirodna bojila i pigmenti poput karotenoida, polifenola, klorofila i njegovih derivata, antocijana itd.) te samosenzibilizatore (npr.  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdS}$ ). [45]

### **2.6.2. Imobilizacija $\text{TiO}_2$**

Iako primjena  $\text{TiO}_2$  u obliku praškastih nanočestica rezultira njegovom većom fotokatalitičkom aktivnošću, veliki nedostatak ovakvog načina njegove primjene jest potreba za njegovim uklanjanjem iz vode po završetku procesa, što može biti dugotrajan i skup proces. [49, 64] Naime, ukoliko se nanočestice  $\text{TiO}_2$  ne uklone iz vode po završetku procesa njezine obrade, može doći do značajnih ekonomskih gubitaka uzrokovanih gubitkom fotokatalizatora, kao i potencijalnih opasnosti za okoliš i ljudsko zdravlje obzirom na njegova genotoksična i citotoksična svojstva. [47, 65]

Postupak izdvajanja fotokatalizatora iz obrađene vode, odnosno njegova regeneracija može se značajno pojednostavniti njegovom imobilizacijom na čvrstu matricu, pri čemu se kao nosači upotrebljavaju brojni materijali poput granula perlita, silikatnih ploča, tankih filmova, kvarcne vune, aktivnog ugljena, staklenih kuglica, staklenih ploča, cementnih ploča, alginatnih kuglica, ploča od nehrđajućeg čelika, magnetita, zeolita, silikata i sl. [49, 65]

Materijali koji se primjenjuju kao nosači imobiliziranog katalizatora moraju posjedovati sljedeće karakteristike:

- Fotokatalizator mora biti čvrsto i trajno imobiliziran na nosaču.
- Prilikom imobilizacije fotokatalizator ne smije pokazati veliki pad aktivnosti.
- Fotokatalizator nakon imobilizacije mora imati veliku specifičnu površinu.
- Nosač također mora biti u stanju adsorbirati i onečišćujuće tvari na svojoj površini kako bi se postigla odgovarajuća učinkovitost njihove fotokatalitičke razgradnje.
- Nosač mora pokazivati izvrsnu stabilnost, odnosno otpornost na razgradnju snažnim oksidansima koji nastaju tijekom fotokatalitičkog procesa.
- Nosač mora osigurati dovoljno veliku površinu za odvijanje procesa. [47]

Predložene su brojne tehnike za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  na čvrstim nosačima, što obuhvaća različite fizikalne i kemijske tehnike kao što su primjerice tehnika umakanja (eng. *dip coating*), radiofrekvencijsko magnetsko raspršivanje (eng. *RF magnetron sputtering*), piroliza raspršivanjem (eng. *spray pyrolysis*), elektroforetsko taloženje (eng. *electrophoretic deposition*, EPD), kemijsko taloženje iz pare (eng. *chemical vapour deposition*, CVD) te brojne druge, od kojih se najčešće primjenjuju tehnika umakanja i raspršivanje. [47, 66]

Tehnika umakanja (eng. *dip coating*) jednostavan je proces u kojem se čvrsti nosač uranja u suspenziju  $\text{TiO}_2$  i zatim izvlači točno definiranom brzinom u kontroliranim uvjetima temperature i tlaka, pri čemu na površini čvrstog nosača nakon sušenja dolazi do formiranja tankog ili debelog filma nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Ovaj postupak pogodan je za pripravu vrlo ujednačenih filmova zahvaljujući jednostavnoj kontroli njihove debljine kontrolom brzine izvlačenja iz suspenzije. Ova tehnika imobilizacije pokazuje nekoliko prednosti u odnosu na ostale tehnike, što uključuje niske troškove, visoku ujednačenost filma te mogućnost variranja svojstava filma promjenom sastava suspenzije [47, 66]

Radiofrekvencijsko (RF) magnetsko raspršivanje (eng. *RF magnetron sputtering*) predstavlja jednu od najučinkovitijih tehnika pripreme tankih filmova imobiliziranih fotokatalizatora zahvaljujući svojoj visokoj fleksibilnosti i sposobnosti homogenog pokrivanja površine pri kontroliranim procesnim uvjetima, čak i pri niskim temperaturama. Ovom se tehnikom imobilizacije jednostavno pripremaju metalne nanočestice željenog oblika i dimenzija s ravnomjernom raspodjelom unutar filma. [47]

Piroliza raspršivanjem (eng. *spray pyrolysis*) uobičajena je tehnika koja se koristi za pripremu tankih filmova fotokatalizatora zbog svoje niske cijene, ekološki prihvatljive prirode i jednostavnosti pripreme slojevitih filmova s mogućnošću prijanjanja i taloženja na velikim površinama. Ova se tehnika temelji na propuštanju suspenzije fotokatalizatora kroz generator aerosola s ciljem formiranja kapljica raspršenih u prijenosnom plinu, koji se zatim raspršuje na nosivi medij pri visokoj temperaturi, nakon čega se raspršeni medij hladi i žari prije daljnje upotrebe. Prednost ove metode sastoji se u stvaranju kapljica uske raspodjele veličine čestica, a samim time i uske raspodjele veličine čestica fotokatalizatora, a osim toga, ova tehnika ne zahtijeva skupu opremu te se može jednostavno implementirati u laboratoriju. [47]

Elektroforetsko taloženje (eng. *electrophoretic deposition*, EPD) predstavlja tehniku pripreme tankih i višeslojnih filmova različitih debljina. Ovom se tehnikom katalizator najprije suspendira u prikladnom dielektričnom otapalu pri stalnom naponu (25-400 V, ovisno o potrebnoj debljini filma) te prolazi kroz katodnu elektroforetsku ćeliju. Ioni proizvedeni procesom elektrolize kreću se prema suprotno nabijenoj elektrodi, gdje dolazi do njihova taloženja, zbog čega upravo elektroda s istaloženim fotokatalizatorom predstavlja njegov nosač. Ova se tehnika pokazala ekonomičnijom od tehnike umakanja obzirom da su filmovi pripremljeni tehnikom umakanja neujednačeniji u usporedbi s filmovima pripremljenima elektroforetskim taloženjem, zbog čega se postupak umakanja mora ponavljati nekoliko puta kako bi se dobio dovoljno ujednačen sloj. [47]

Kemijsko taloženje iz pare (eng. *chemical vapour deposition*, CVD) uključuje nekoliko različitih tehnika poput kemijskog taloženja iz pare pri atmosferskom tlaku (eng. *atmospheric pressure chemical vapour deposition*, APCVD), plazmom poboljšano kemijsko taloženje iz pare (eng. *plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD), metalorgansko kemijsko taloženje iz pare (eng. *metal-organic chemical vapour deposition*, MOCVD) te hibridno fizikalno-kemijsko

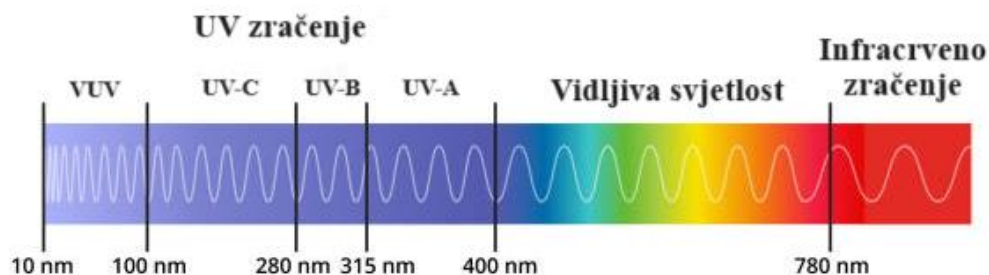
taloženje iz pare (eng. *hybrid physical chemical vapour deposition*, HPCVD). Kemijsko taloženje iz pare uglavnom je industrijski kemijski proces, koji koristi različite tehnike taloženja za oblikovanje tankih filmova na čvrstoj podlozi. U CVD procesima imobilizacije fotokatalizatora supstrat (čvrsti nosač) izložen je jednokomponentnom ili višekomponentnom prekursoru (fotokatalizatoru) koji se nalazi u plinovitoj fazi pri visokoj temperaturi i tlaku. Ovi hlapljivi prekursori reagiraju s površinom nosača ili se pak na nju talože, stvarajući time željeni tankoslojni materijal. [67]

## 2.7. IZVORI ZRAČENJA

Obzirom da učinkovitost fotokatalitičkih reakcija značajno ovisi o učinkovitosti osvjetljenja površine fotokatalizatora, izbor odgovarajućeg izvora zračenja od iznimnog je značaja za provedbu ovih procesa. [68]

### 2.7.1. Prirodni izvori zračenja (Sunčevo zračenje)

Sunčeva svjetlost predstavlja prirodan izvor UV zračenja, stoga je njegova primjena u heterogenoj fotokatalizi ekonomski isplativija u odnosu na primjenu umjetnih izvora zračenja. Međutim, intenzitet Sunčeva zračenja nije jednak na svim geografskim lokacijama, a osim toga, često je i nedostatan za postizanje odgovarajuće učinkovitosti procesa, [59] obzirom da UV područje pokriva svega 5% spektra Sunčeva zračenja, dok ostatak čine vidljivo i infracrveno zračenje, koje čine 42% (VIS), odnosno 53% spektra (IR). [69] Zbog toga je, kako bi se povećala učinkovitost procesa, potrebno ugraditi složene solarne sustave, čiji je cijena često viša od troškova primjene umjetnih izvora zračenja. [59] Na Slici 5 prikazano je UV, VIS i IR područje spektra elektromagnetskog zračenja s pripadajućim valnim duljinama.



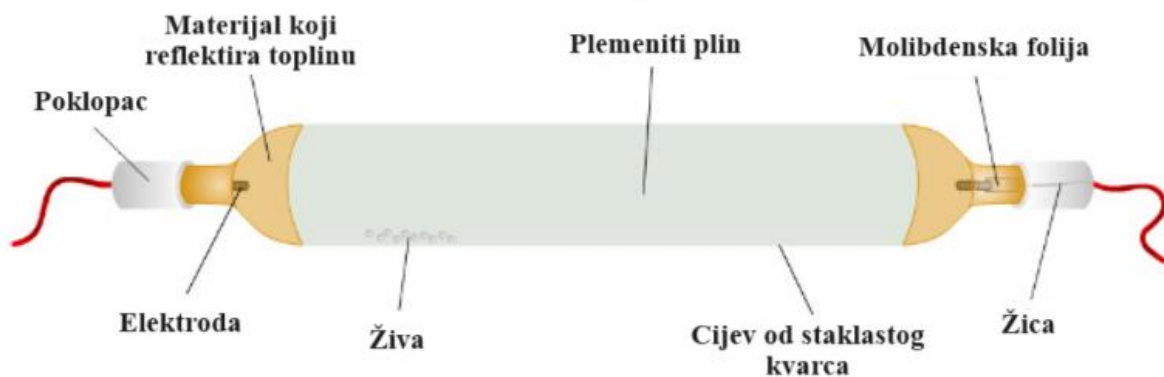
Slika 5. UV, VIS i IR područje spektra elektromagnetskog zračenja s pripadajućim valnim duljinama [70]



## 2.7.2. Umjetni izvori zračenja

### Konvencionalne UV lampe

Konvencionalne UV lampe koje se primjenjuju kao izvori zračenja u heterogenoj fotokatalizi mogu se podijeliti na plinske lampe te žarulje sa žarnom niti. [59] Najčešće korištene plinske lampe uključuju visoko-, srednje- i niskotlačne živine lampe [69], koje se, osim po tlaku razlikuju i po svom emisijskom spektru, UV fluksu, temperaturi stijenke i životnom vijeku. [71] Tipična živina plinska lampa (Slika 6) sastoji se od hermetički zatvorene cijevi izrađene od staklastog silicijevog dioksida ili kvarca koji propušta UV zrake s elektrodama na oba kraja. Cijev je ispunjena malom količinom žive i inertnim plinom, obično argonom. Spajanje elektroda na izvor visokoga napona rezultira plinskim pražnjenjem, a do emisije UV zračenja dolazi kada se živina para pobuđena izbojem vrati u niže energetska stanje. [69]



Slika 6. Sastavni dijelovi živine plinske lampe [72]

Niskotlačne živine lampe (eng. *low-pressure mercury lamps*, LPM) rade pri ukupnom nazivnom tlaku od  $10^2$ - $10^3$  Pa i temperaturi od  $40$  °C, zbog čega u slučaju primjene ovih lampi ne postoji potreba za ugradnjom dodatnog sustava hlađenja. LPM lampe emitiraju UV zračenje valnih duljina 185-253,7 nm, pa tako zračenje valne duljine ispod 230 nm omogućuje razgradnju organskih spojeva, dok se zračenje valne duljine od 253,7 nm primjenjuje za dezinfekciju vode budući da DNA mikroorganizama apsorbira zračenje upravo te valne duljine. [73]

Srednjetačne živine lampe (eng. *medium-pressure mercury lamps*, MPM) rade pri ukupnom nazivnom tlaku od  $10^4$ - $10^6$  Pa, zbog čega najniža moguća temperatura u slučaju ovih lampi iznosi  $400$  °C, dok pri dugotrajnom radu obično doseže vrijednost od čak  $600$  pa sve do  $800$

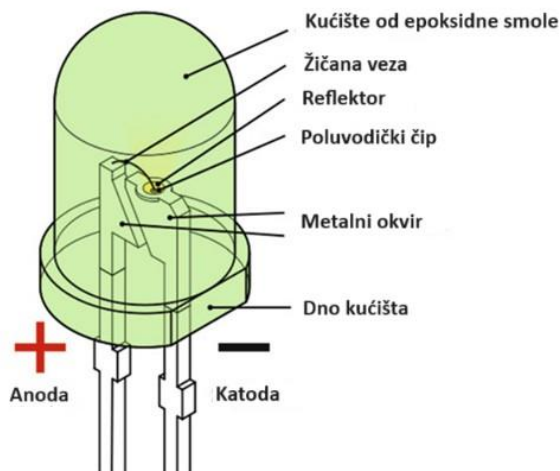
°C, što zahtijeva ugradnju dodatnog sustava hlađenja. Spektar emisije MPM-a pokriva valne duljine od oko 250 do gotovo 600 nm, rezultat čega jest niz emisija u UV i vidljivom području spektra. MPM lampe karakterizira izrazito visok UV fluks (oko 35 W/cm), zbog čega su ove lampe u mogućnosti dezinficirati vodu u izrazito kratkom vremenu, no nedostatak im je kratak životni vijek (maksimalno 5000 h), što značajno ograničava njihovu primjenu. [71, 73]

Najveće nedostatke živinih konvencionalnih lampi predstavljaju krhkost njihove izrade, relativno kratak vijek trajanja (500-2000 h), živina toksičnost, kao i problemi koji se odnose na njezino odlaganje nakon uporabe. Također, živine lampe sklone su curenju plina iz cijevi uslijed toplinskog naprezanja stakla, a u slučaju srednje- i visokotlačnih lampi povećan je i rizik od eksplozije, kao i energetske zahtjevi obzirom na potrebu za hlađenjem. [69]

### **Svjetleće diode (LED izvori zračenja)**

Svjetleće diode (LED izvori zračenja) (Slika 7) u posljednje se vrijeme sve češće primjenjuju kao izvori zračenja u fotokatalitičkim procesima zahvaljujući brojnim prednostima koje pokazuju nad konvencionalnim UV lampama. Primjerice, imaju nižu radnu temperaturu, dulji vijek trajanja, jednostavniju kontrolu emisije u usporedbi s konvencionalnim UV lampama, energetske su učinkovitije, lako se integriraju u reaktorske sustave, ne sadržavaju toksične komponente poput žive, jeftine su, robusne, kompaktne i lagane [59, 73]

Rad svjetlećih dioda temelji se na primjeni anorganskih poluvodičkih materijala, kao što su primjerice aluminijski nitrid (AlN), galijev nitrid (GaN) te njihove legure. Ovi materijali sastoje se od pozitivno nabijenog p-sloja (koji sadržava pozitivno nabijenu šupljinu) i negativno nabijenog n-sloja (koji sadržava elektrone). Ukoliko se poluvodič spoji na izvor napona, doći će do izbacivanja elektrona iz n-sloja, odnosno šupljine iz p-sloja te njihove rekombinacije, što za posljedicu ima oslobađanje energije u obliku fotona, odnosno emisiju zračenja. Intenzitet emitiranog zračenja ovisi o primijenjenom naponu, dok njegova valna duljina ovisi o energiji generiranih fotona. [59]



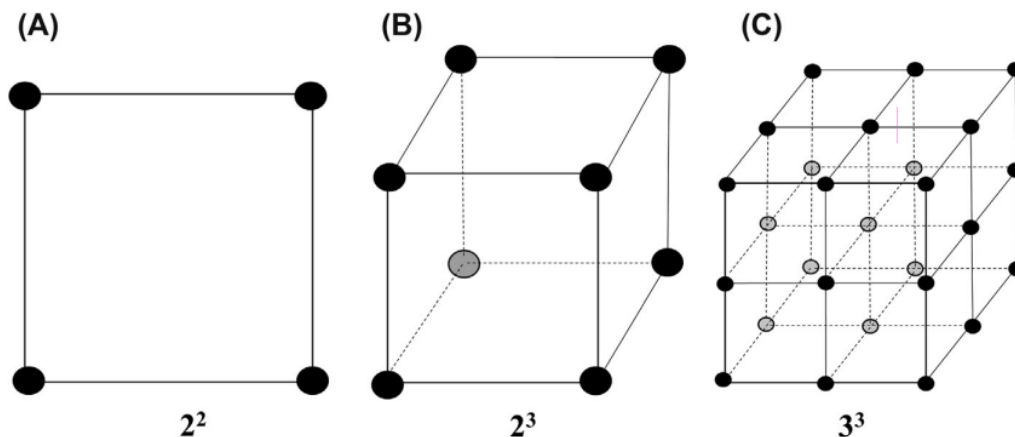
Slika 7. Sastavni dijelovi LED modula [59]

## 2.8. PLANIRANJE EKSPERIMENATA (DOE)

Planiranje eksperimenata (eng. *Design of experiments*, DOE) predstavlja statističku metodu koja se koristi za sustavno planiranje, provođenje, analizu i interpretaciju eksperimenata s ciljem dobivanja valjanih i pouzdanih rezultata. Ova metoda istraživačima omogućuje učinkovito istraživanje i identificiranje značajnih čimbenika koji utječu na izvedbu procesa ili proizvoda. [74] Najvažnija uloga planiranja eksperimenata jest optimizacija procesa, čiji je glavni cilj identificirati eksperimentalne uvjete koji će rezultirati njegovom najboljom mogućom izvedbom. [75] Kako bi to bilo moguće, potrebno je odrediti učinak jedne ili više neovisnih varijabli (ulaznih varijabli, tj. faktora) na varijablu od interesa (izlaznu varijablu, tj. odziv). Vrijednost odzivne varijable mjeri se pri različitim vrijednostima neovisnih varijabli, koje predstavljaju faktore za koje se pretpostavlja da su uzroci određenoga ishoda, nakon čega se dobiveni rezultati analiziraju kako bi se ustvrdilo imaju li neovisne varijable ikakav učinak. [76]

Puni faktorski plan (eng. *Full factorial design*, FFD) predstavlja najčešće korištenu metodu planiranja eksperimenata, u kojoj je broj potrebnih eksperimenata ( $N$ ) jednak broju svih mogućih kombinacija faktora i njihovih razina, zbog čega vrijedi  $N = L^k$ , pri čemu  $L$  predstavlja broj razina, a  $k$  broj faktora čiji se utjecaj ispituje. Međutim, nedostatak ove metode planiranja jest to što je njome nemoguće ispitati utjecaj više od 16 faktora, stoga je u slučaju ispitivanja  $\geq 4$  faktora potrebno primijeniti neke druge metode planiranja. [75] Na Slici 8 prikazan je puni faktorski plan

za eksperimente s 2 faktora i 2 razine (Slika 8A), 3 faktora i 2 razine (Slika 8B) te 3 faktora i 3 razine (Slika 8C).



Slika 8. Puni faktorski plan (A) 2 faktora i 2 razine ( $2^2$ ); (B) 3 faktora i 2 razine ( $2^3$ ); (C) 3 faktora i 3 razine ( $3^3$ ) [75]

Za planiranje eksperimenata u kojima se ispituje utjecaj triju ili više faktora primjenjuje se Box-Benkhenov plan (eng. *Box-Benkhen design*, BBD). Prema ovoj metodi svi faktori nalaze se na trima razinama: -1 (najniža vrijednost faktora), +1 (najviša vrijednost faktora), 0 (srednja vrijednost faktora). U slučaju ispitivanja utjecaja triju varijabli ovaj se plan sastoji od tri bloka, pri čemu se u svakome od njih kombiniraju dvije varijable slijedeći  $2^2$  faktorski dizajn, dok se treća varijabla nalazi na razini 0, čime se dobiva sferična ploha radijusa  $\sqrt{2}$ , na kojoj su posebno naznačene centralne točke, u kojima svi faktori postižu srednju vrijednost. Broj eksperimenata koje je potrebno provesti iznosi  $N = 2k(k - 1) + C_p$ , gdje  $k$  predstavlja broj faktora koji se ispituju, a  $C_p$  broj središnjih točaka. BDD učinkovitiji je od odgovarajućeg faktorskog  $3^k$  modela, što posebno vrijedi kada se ispituje veliki broj faktora. [75]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovoga rada ispitivan je utjecaj triju procesnih varijabli – početne koncentracije onečišćivala (insekticida imidakloprida), količine fotokatalizatora te *pH* vrijednosti reakcijske smjese na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u anularnom fotoreaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese. Kao fotokatalizator korišten je komercijalni TiO<sub>2</sub> P25 suspendiran u reakcijskoj smjesi, dok je izvor zračenja bila lampa *Arcadia* 8W, koja predstavlja simulaciju Sunčevog zračenja. U Tablici 6 prikazan je statistički plan eksperimenta dobiven pomoću programskog paketa *Design Expert*.

Tablica 6. Statistički plan eksperimenta dobiven pomoću programskog paketa *Design Expert*

<b>Eksperiment</b>	<b>Koncentracija imidakloprida [ppm]</b>	<b>Količina fotokatalizatora [mg]</b>	<b><i>pH</i> vrijednost reakcijske smjese</b>	<b>Datum provedbe eksperimenta</b>
1	5	6	6,5	16. 4. 2024.
2	10	6	9	24. 4. 2024.
3	15	4	9	29. 4. 2024.
4	10	2	9	26. 4. 2024.
5	10	6	4	30. 4. 2024.
6	10	2	4	6. 5. 2024.
7	5	4	4	2. 5. 2024.
8	10	4	6,5	15. 4. 2024.
9	15	2	6,5	22. 4. 2024.
10	15	4	4	3. 5. 2024.
11	5	2	6,5	23. 4. 2024.
12	5	4	9	25. 4. 2024.
13	15	6	6,5	19. 4. 2024.

#### Korištene kemikalije

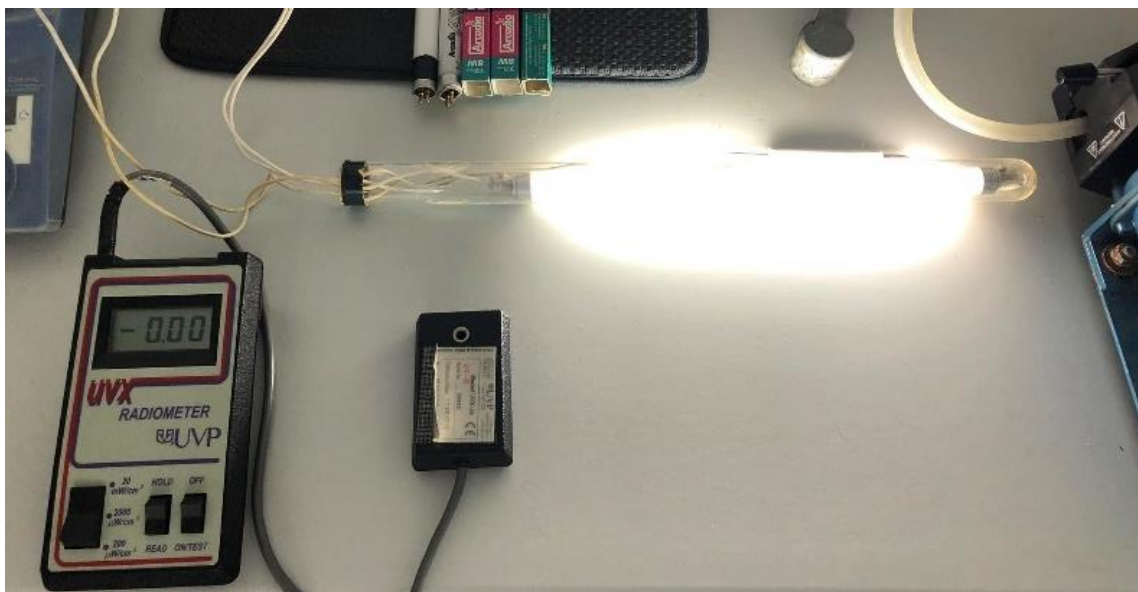
U Tablici 7 navedene su sve kemikalije korištene tijekom provedbe ovoga eksperimenta.

Tablica 7. Popis kemikalija korištenih za pripremu reakcijske smjese

<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>
Ultračista voda	/
Imidaklopid, analitički standard PESTANAL	Sigma-Aldrich
Titanijev dioksid (TiO <sub>2</sub> ), P25 (75% anataz, 25% rutil)	Degussa/Evonik
NaOH ( <i>aq</i> , <i>c</i> = 0,1 M; 0,01 M)	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <i>aq</i> , <i>c</i> = 0,1 M; 0,01 M)	/

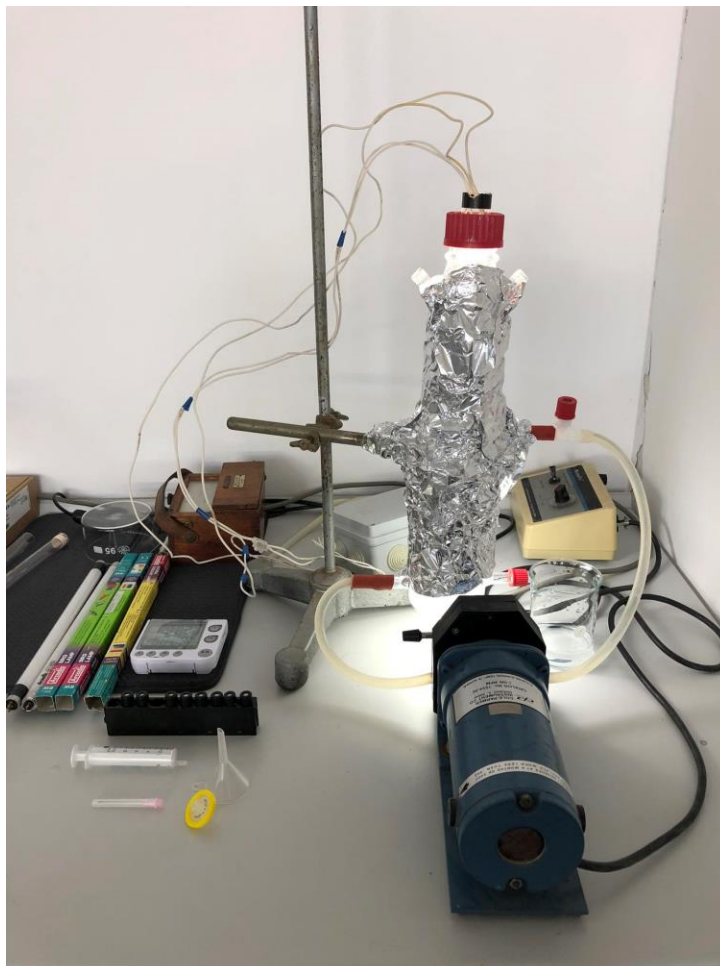
### 3.1. OPIS EKSPERIMENTALNOG SUSTAVA I PROVEDBE EKSPERIMENTA

Svi eksperimenti provedeni su u anularnom fotoreaktoru izrađenom od borosilikatnog stakla s dvostrukom stijenkom i recirkulacijom reakcijske smjese. Reakcijska smjesa uvodi se kroz otvor na dnu reaktora, cirkulira reakcijskim prostorom, tj. između stijenki reaktora, izlazi kroz otvor na vrhu reaktora i recirkulira stalnim protokom od 200 mL/min, za što je korištena peristaltička (*Cole-Parmer*) pumpa. U središnji dio reaktora postavljena je kiveta izrađena od kvarcnog stakla u koju je umetnut izvor zračenja koji simulira Sunčevo zračenje. Izvor zračenja odabran je mjerenjem intenziteta zračenja radiometrom triju lampi *Arcadia*, pri čemu je odabrana lampa s najvećim intenzitetom zračenja (*Arcadia 8W*) (Slika 9).



Slika 9. Mjerenje intenziteta zračenja lampe pomoću radiometra

Također, tijekom provedbe eksperimenta reaktor je obložen aluminijskom folijom kako bi se smanjio gubitak zračenja, odnosno povećalo njegovo iskorištenje. Cijeli eksperimentalni sustav prikazan je na Slici 10.

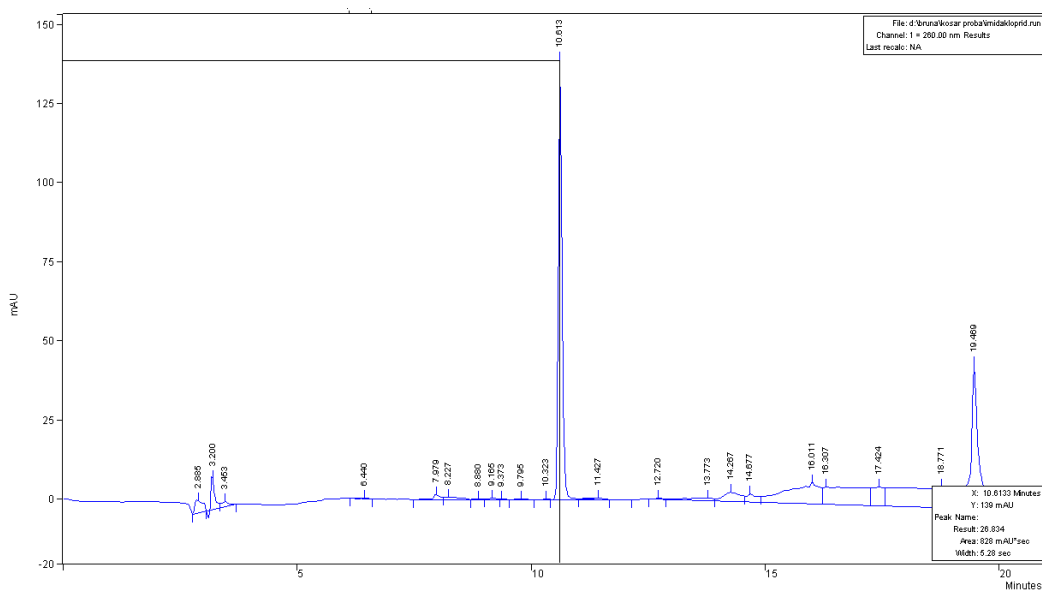


Slika 10. Eksperimentalni sustav za provedbu fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u anularnom fotoreaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese

Na početku svakog eksperimenta priređeno je 500 mL otopine imidakloprida odgovarajuće koncentracije (5, 10, 15 ppm) u ultračistoj vodi, nakon čega je priređenoj otopini podešena pH vrijednost (4, 6,5, 9) dokapavanjem otopine natrijeva hidroksida (NaOH) ili sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). U otopinu je zatim dodana odgovarajuća količina fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) te je tako pripremljena reakcijska smjesa ulivena u reakcijski prostor reaktora, gdje je pokretanjem pumpe recirkulirala 30 minuta bez uključenog izvora zračenja kako bi se postigli uvjeti za ravnotežnu adsorpciju imidakloprida na površinu fotokatalizatora. 30 minuta nakon pokretanja pumpe uključen je i izvor zračenja, čime je započeta fotokatalitička reakcija. U definiranim vremenskim intervalima (0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 min) iz reaktora su pomoću šprice uzimani uzorci volumena 1 mL, koji su prije ispuštanja u vijale propušteni kroz filter kako bi se iz njih uklonile suspendirane čestice fotokatalizatora.

### 3.2. ANALIZA UZORAKA REAKCIJSKE SMJESE

Analiza uzoraka reakcijske smjese provedena je analitičkom metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC, eng. *High-Performance Liquid Chromatography*). Ova analitička metoda temelji se na razdvajanju komponenata u smjesi na temelju njihova različitog afiniteta prema mobilnoj fazi (otapalu) u odnosu na stacionarnu fazu. Uzorak koji se analizira injektorom se ubrizgava u tok mobilne faze, s kojom uslijed djelovanja visokog tlaka putuje kroz kolonu. Pri tome se komponente koje su u snažnijoj interakciji sa stacionarnom fazom kreću sporije, dok se komponente koje su u slabijoj interakciji sa stacionarnom fazom kreću brže, zbog čega svaku pojedinu tvar karakterizira različito vrijeme zadržavanja u koloni. Svaka komponenta po izlasku iz kolone prolazi kroz detektor koji šalje signal podatkovnom sustavu, a kao rezultat analize dobivaju se kromatografske krivulje s karakterističnim pikovima (Slika 12). Svaka komponenta proizvodi pik u kromatogramu u različitom vremenu zadržavanja, pri čemu je površina ispod pika proporcionalna njezinoj koncentraciji.



Slika 12. Kromatografske krivulje s karakterističnim pikovima za uzorak imidakloprida koncentracije 10 ppm

Analiza uzoraka provedena je na HPLC uređaju Varian ProStar 500, Sjedinjene Američke Države (Slika 13). Uređaj se sastoji od ProStar 500 termostiranog držača kolone, ProStar 230 tercijarne pumpe, ProStar 410 uređaja za automatsko dodavanje uzoraka, ProStar 330 detektora s nizom dioda, kolone, boce za pokretnu fazu, boce za otpad te računala s programom STAR 5.2.,



preko kojega se upravlja uređajem te prikupljaju i obrađuju podaci. Uvjeti provedene HPLC analize prikazani su u Tablici 8. Prije i nakon analize uzoraka kolona je prana 65 %-tnim acetonitrilom 1h protokom od 0,5 mL/min, pri čemu je volumen injektiranja acetonitrila iznosio 10  $\mu$ L.



Slika 13. Uređaj za analizu tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC uređaj)

Tablica 8. Uvjeti provedene HPLC analize

<b>Kolona</b>	Agilent Zorbax SB-C18
<b>Veličina čestica</b>	5 $\mu$ m
<b>Dimenzija kolone</b>	46 x 250 nm
<b>Valna duljina detektora</b>	260 nm
<b>Mobilna faza</b>	Acetonitril/voda (30:70)
<b>Protok za sustav</b>	1 mL/min
<b>Radna temperatura kolone</b>	40 °C
<b>Volumen injektiranja</b>	20 $\mu$ L
<b>Trajanje analize</b>	10 min
<b>Tlak u koloni</b>	66 bar

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. UTJECAJ PROCESNIH VARIJABLI NA FOTOKATALITIČKU RAZGRADNJU IMIDAKLOPRIDA

Analizom uzoraka reakcijske smjese HPLC metodom pomoću računalnog programa dobivene su kromatografske krivulje s karakterističnim pikovima analizirane modelne komponente, tj. imidakloprida. Program daje podatke o vremenu zadržavanja komponente te površini ispod pika, koja je direktno proporcionalna njezinoj koncentraciji. Rezultati HPLC analiza provedenih u svim eksperimentima prikazani su u Tablicama 11-23 u poglavlju Prilozi.

Također, provedena je kinetička analiza dobivenih rezultata uz pretpostavku da se kinetika reakcije može opisati kinetikom pseudo-prvoga reda. Prema jed. 10, izvedenoj iz Langmuir-Hinshelwoodovog kinetičkog modela (jed. 8) za svaki pojedini eksperiment izračunata je konstanta brzine reakcije  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Rezultati su prikazani grafički kao ovisnost promjene koncentracije imidakloprida o vremenu, pri čemu vrijeme potrebno za postizanje ravnotežne adsorpcije imidakloprida na površinu fotokatalizatora nije uzeto u obzir. Model je testiran od trenutka uključivanja izvora zračenja ( $t = 0$ ), odnosno nakon postizanja ravnotežne adsorpcije.

Za svaki pojedini eksperiment izračunata je i ukupna konverzija imidakloprida (%) te normalizirano srednje kvadratno odstupanje (*RMSD*). Korijen *RMSD* predstavlja kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom te se računa pomoću sljedeće jednadžbe:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (30)$$

gdje  $y_e$  predstavlja eksperimentalne, a  $y_t$  teorijski izračunate vrijednosti koncentracije imidakloprida, dok  $N$  predstavlja broj eksperimentalnih točaka.

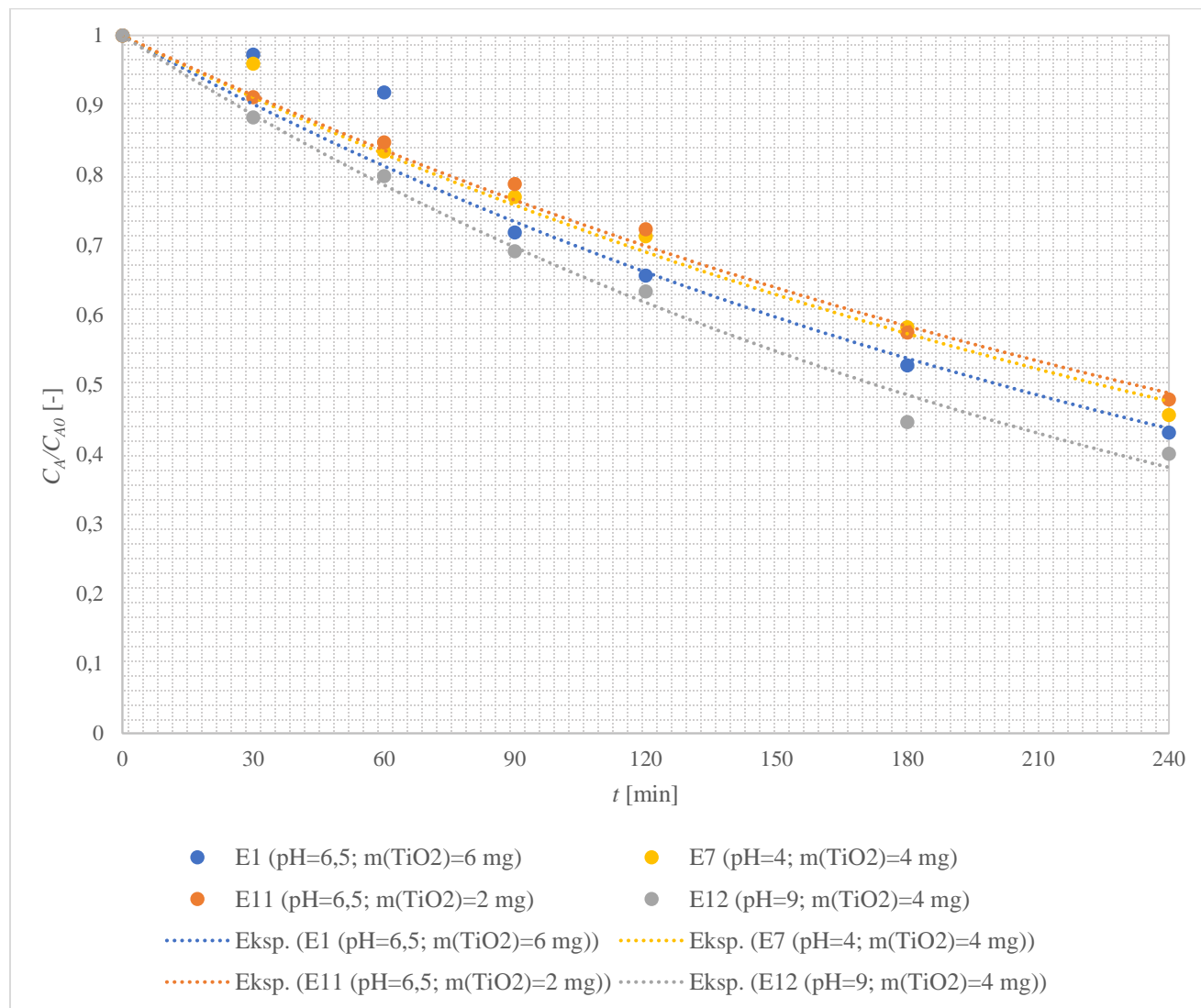
Provedeni eksperimenti s pripadajućim konverzijama imidakloprida, konstantama brzine reakcije te *RMSD* vrijednostima, temeljem kojih je provedena usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za svaki pojedini eksperiment prikazani su u Tablici 9.

Tablica 9. Provedeni eksperimenti s izračunatim ukupnim konverzijama, konstantama brzine ( $k$ ) i  $RMSD$  vrijednostima

<b>Eksperiment</b>	<b><math>c</math> (IMI) [ppm]</b>	<b><math>m</math> (TiO<sub>2</sub>) [mg]</b>	<b><math>pH</math> vrijednost</b>	<b>Konverzija [%]</b>	<b><math>k</math> [min<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>RMSD</math> [-]</b>
<b>E1</b>	5	6	6,5	56,93	0,0035	0,0493
<b>E2</b>	10	6	9	57,56	0,0036	0,1025
<b>E3</b>	15	4	9	40,93	0,0022	0,0120
<b>E4</b>	10	2	9	44,95	0,0025	0,0183
<b>E5</b>	10	6	4	46,71	0,0025	0,0144
<b>E6</b>	10	2	4	41,20	0,0022	0,1059
<b>E7</b>	5	4	4	54,38	0,0031	0,0223
<b>E8</b>	10	4	6,5	50,62	0,0029	0,0881
<b>E9</b>	15	2	6,5	31,85	0,0016	0,0135
<b>E10</b>	15	4	4	35,83	0,0018	0,0881
<b>E11</b>	5	2	6,5	52,15	0,0030	0,0144
<b>E12</b>	5	4	9	59,95	0,0040	0,0184
<b>E13</b>	15	6	6,5	35,55	0,0019	0,0212

Iz Tablice 9 uočljivo je da je najveća vrijednost ukupne konverzije (59,95%) postignuta u eksperimentu E12, tj. pri najmanjoj početnoj koncentraciji imidakloprida (5 ppm), 4 mg TiO<sub>2</sub> i  $pH$  vrijednosti 9, dok je najmanja vrijednost ukupne konverzije (31,85%) postignuta u eksperimentu E9, tj. pri najvećoj početnoj koncentraciji imidakloprida (15 ppm), 2 mg TiO<sub>2</sub> i  $pH$  vrijednosti 6,5. Najveća vrijednost konstante brzine reakcije (0,0040 min<sup>-1</sup>) također je postignuta u eksperimentu E12, odnosno za najmanju početnu koncentraciju imidakloprida. dok je njezina najmanja vrijednost (0,0019 min<sup>-1</sup>) postignuta u eksperimentu E13, s njegovom najvećom početnom koncentracijom. Zamjetno je da su općenito najmanje vrijednosti ukupne konverzije i konstante brzine reakcije najmanje u eksperimentima s najvećom početnom koncentracijom imidakloprida, stoga se može zaključiti da učinkovitost fotokatalitičke razgradnje imidakloprida opada s porastom njegove početne koncentracije, odnosno da je proces učinkovitiji za razgradnju njegovih nižih koncentracija. Razlog tome jest činjenica da višak čestica onečišćivala smanjuje prozirnost reakcijskog medija, što za posljedicu ima smanjenje prijenosa fotona do površine fotokatalizatora,

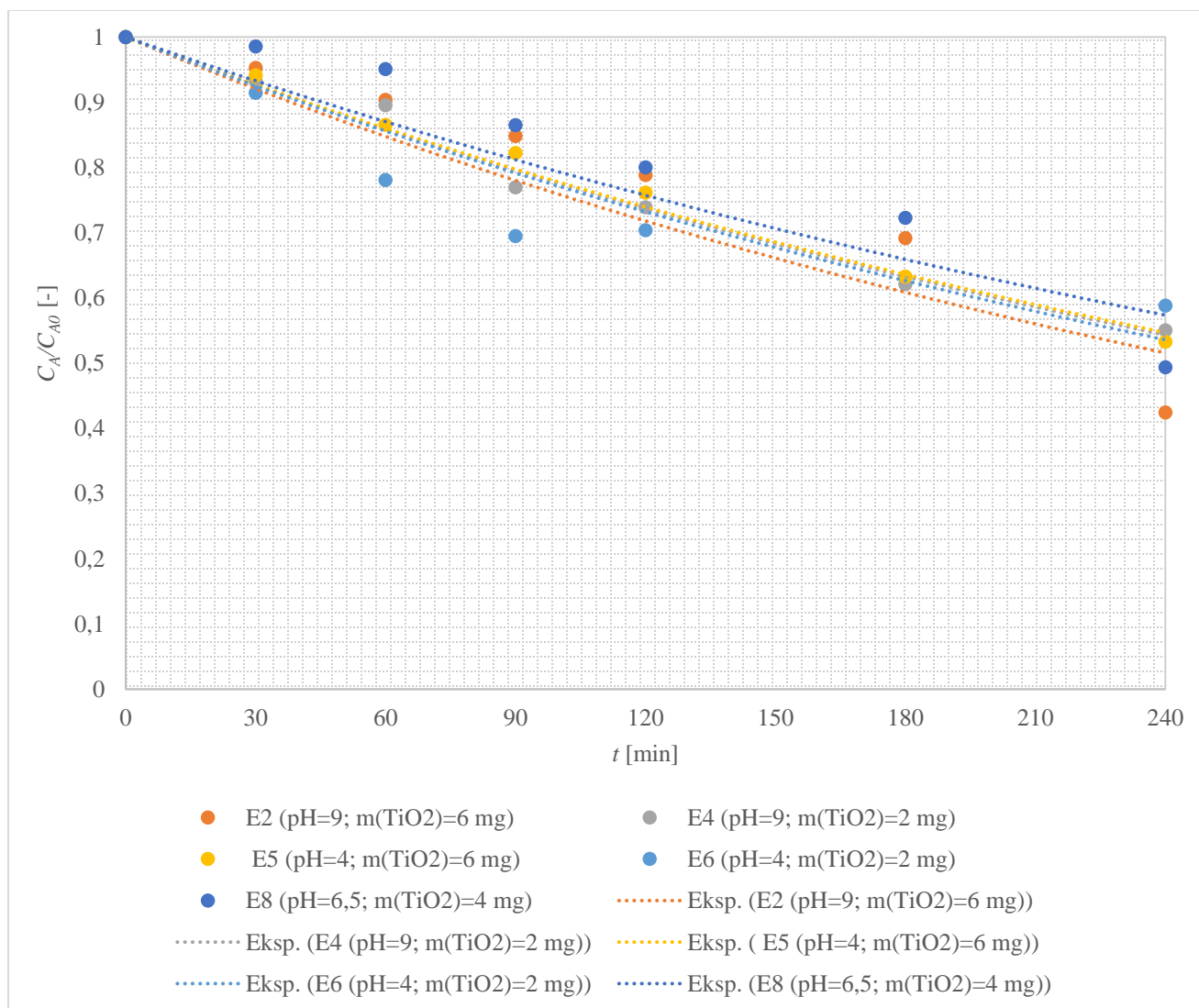
a time i smanjenje brzine i učinkovitosti cjelokupnoga procesa. Također, u tablici su prikazane i izračunate *RMSD* vrijednosti za svaki pojedini eksperiment, iz čijih se vrijednosti može zaključiti da pretpostavljeni kinetički model (kinetika reakcije pseudo-prvoga reda izvedena iz Langmuir-Hinshelwoodovog kinetičkog modela) dobro opisuje eksperimentalne rezultate, tj. da nema značajnih odstupanja između pretpostavljenog modela i eksperimentalnih rezultata.



Slika 14. Usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za različite *pH* vrijednosti i različite količine  $\text{TiO}_2$  pri istoj početnoj koncentraciji imidakloprida,  $c$  (IMI) = 5 ppm

Na Slici 14 prikazana je usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za različite *pH* vrijednosti reakcijske smjese i različite količine  $\text{TiO}_2$  pri istoj početnoj koncentraciji imidakloprida,  $c$  (IMI) = 5 ppm. Iz priloženog grafičkog prikaza uočljivo je da je najveća

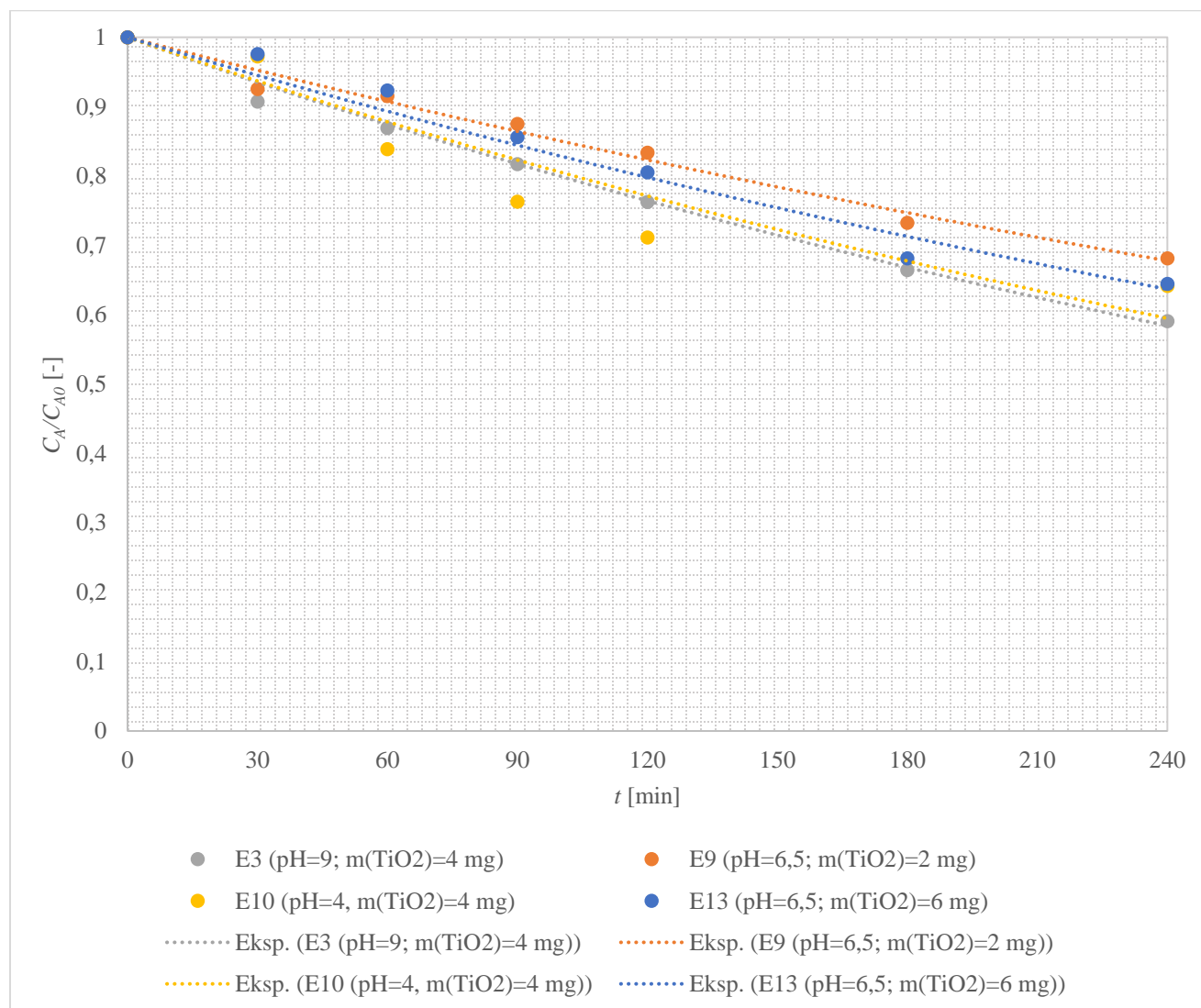
učinkovitost razgradnje, odnosno konverzija (59,95%) postignuta u eksperimentu E12 ( $pH = 9$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 4 \text{ mg}$ ), zatim u eksperimentu E1 ( $pH = 6,5$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 6 \text{ mg}$ ), s konverzijom 56,93%, i E7 ( $pH = 4$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 4 \text{ mg}$ ), s konverzijom 54,38%, dok je najmanja učinkovitost postignuta u eksperimentu E11 ( $pH = 6,5$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 2 \text{ mg}$ ), u kojemu konverzija iznosi 52,15%. Kao i u slučaju konverzije, vrijednost konstante brzine reakcije najveća je u eksperimentu E12 ( $0,0040 \text{ min}^{-1}$ ), zatim u eksperimentu E1 ( $0,0035 \text{ min}^{-1}$ ) i E7 ( $0,0031 \text{ min}^{-1}$ ), dok je najmanja vrijednost konstante ona u eksperimentu E11 ( $0,0030 \text{ min}^{-1}$ ). Iz priloženog grafičkog prikaza, kao i izračunatih vrijednosti ukupnih konverzija i konstanti brzine reakcije uočljivo je kako se njihove najviše vrijednosti postižu pri količini  $\text{TiO}_2$  od 4 mg, nešto manje pri količini od 6 mg, dok su najmanje one s količinom od 2 mg. Razlog tome jest činjenica da povećanje količine fotokatalizatora pridonosi povećanju broja aktivnih mjesta za adsorpciju onečišćivala, a time i porastu ukupne brzine reakcije, no povećanje količine fotokatalizatora iznad njezine optimalne vrijednosti rezultira agregacijom njegovih čestica, a time i smanjenjem njegove aktivne površine. Također, kao i u slučaju visoke koncentracije onečišćivala, višak čestica fotokatalizatora smanjuje prozirnost reakcijskog medija, što rezultira smanjenim prijenosom fotona do površine fotokatalizatora, a time i smanjenom brzinom reakcije. Iz priloženog grafičkog prikaza uočljivo je i da su vrijednosti konverzije i konstante brzine reakcije veće pri  $pH$  vrijednostima 6,5 i 9, odnosno manje pri  $pH$  vrijednosti 4. Iznimka je jedino eksperiment E11, u kojemu je ostvarena najmanja konverzija iako je reakcija provedena u reakcijskom mediju  $pH$  vrijednosti 6,5, no u ovom je slučaju korišteno 2 mg  $\text{TiO}_2$ , za razliku od eksperimenta E7, u kojemu je, iako je proveden pri  $pH$  vrijednosti 4, količina  $\text{TiO}_2$  iznosila 4 mg, stoga se može zaključiti da  $pH$  vrijednost pokazuje manji utjecaj na učinkovitost procesa u odnosu na količinu fotokatalizatora.



Slika 15. Usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za različite  $pH$  vrijednosti i različite količine  $TiO_2$  pri istoj početnoj koncentraciji imidakloprida,  $c$  (IMI) = 10 ppm

Na Slici 15 prikazana je usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za različite  $pH$  vrijednosti reakcijske smjese i različite količine  $TiO_2$  pri istoj početnoj koncentraciji imidakloprida,  $c$  (IMI) = 10 ppm. Iz priloženog grafičkog prikaza vidljivo je da je najveća učinkovitost razgradnje, odnosno konverzija (57,56%) postignuta u eksperimentu E2 ( $pH = 9$ ;  $m(TiO_2) = 6$  mg), zatim u eksperimentu E8 ( $pH = 6,5$ ;  $m(TiO_2) = 4$  mg), s konverzijom 50,62%, eksperimentu E5 ( $pH = 4$ ;  $m(TiO_2) = 6$  mg), s konverzijom 46,71%, te eksperimentu E4 ( $pH = 9$ ;  $m(TiO_2) = 2$  mg), s konverzijom 44,95%, dok je najmanja učinkovitost postignuta u eksperimentu E6 ( $pH = 4$ ;  $m(TiO_2) = 2$  mg), u kojemu konverzija iznosi 41,20%. Isto vrijedi i za konstante brzine reakcije – najveća vrijednost konstante brzine izračunata je za eksperiment E2 (0,0036  $min^{-1}$

<sup>1</sup>), zatim za eksperimente E8 ( $0,0029 \text{ min}^{-1}$ ), E5 ( $0,0025 \text{ min}^{-1}$ ) i E4 ( $0,0025 \text{ min}^{-1}$ ), dok je najmanja vrijednost ona u eksperimentu E6 ( $0,0022 \text{ min}^{-1}$ ). Iz priloženog grafičkog prikaza, kao i izračunatih vrijednosti ukupnih konverzija i konstanti brzine reakcije uočljivo je da se njihove najveće vrijednosti postižu pri količinama  $\text{TiO}_2$  od 6 i 4 mg te  $pH$  vrijednostima 6,5 i 9, dok su, kao i u prethodnom primjeru, one s 2 mg  $\text{TiO}_2$  i  $pH$  vrijednošću 4 znatno niže.



Slika 16. Usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za različite  $pH$  vrijednosti i različite količine  $\text{TiO}_2$  pri istoj početnoj koncentraciji imidakloprida,  $c$  (IMI) = 15 ppm

Na Slici 16 prikazana je usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za različite  $pH$  vrijednosti reakcijske smjese i različite količine  $\text{TiO}_2$  pri istoj početnoj koncentraciji imidakloprida,  $c$  (IMI) = 15 ppm. Iz priloženog grafičkog prikaza može se uočiti da je najveća

učinkovitost razgradnje, odnosno konverzija (40,93%) postignuta u eksperimentu E3 ( $pH = 9$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 4 \text{ mg}$ ), zatim u eksperimentu E10 ( $pH = 4$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 4 \text{ mg}$ ), s konverzijom 35,83%, i E13 ( $pH = 6,5$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 6 \text{ mg}$ ), s konverzijom 35,55%, dok je najmanja učinkovitost postignuta u eksperimentu E9 ( $pH = 6,5$ ;  $m(\text{TiO}_2) = 2 \text{ mg}$ ), u kojemu konverzija iznosi 31,85%. Slično vrijedi i za konstante brzine reakcije – najveća vrijednost konstante brzine izračunata je za eksperiment E3 ( $0,0022 \text{ min}^{-1}$ ), zatim za eksperimente E13 ( $0,0019 \text{ min}^{-1}$ ) i E10 ( $0,0018 \text{ min}^{-1}$ ), dok je najmanja vrijednost izračunata za eksperiment E9 ( $0,0016 \text{ min}^{-1}$ ). Iz priloženog grafičkog prikaza, kao i izračunatih vrijednosti ukupnih konverzija i konstanti brzine reakcije može se zaključiti kako se najveće vrijednosti ovih veličina postižu pri količini  $\text{TiO}_2$  od 4 mg, neovisno o  $pH$  vrijednosti, tj. čak i u slučaju provedbe procesa pri  $pH$  vrijednosti 4 (eksperiment E10). S druge pak strane, u eksperimentu E9 je unatoč njegovoj provedbi pri  $pH$  vrijednosti 6,5 postignuta najmanja konverzija, odnosno konverzija manja od one postignute u eksperimentu E10, koji je proveden pri  $pH$  vrijednosti 4. Naime, eksperiment E9 proveden je pri količini  $\text{TiO}_2$  od 2 mg, dok je eksperiment E10 proveden s količinom  $\text{TiO}_2$  od 4 mg, stoga se može potvrditi prethodno izvedeni zaključak da je utjecaj  $pH$  vrijednosti na učinkovitost procesa znatno manji nego utjecaj količine fotokatalizatora.

#### 4.2. STATISTIČKI MODEL NA TEMELJU ANALIZE VARIJANCE (ANOVA)

Statističko planiranje eksperimenta omogućuje sustavno planiranje i provođenje eksperimenata te analizu i interpretaciju eksperimentalnih rezultata s ciljem identificiranja značajnih čimbenika, tj. faktora koji utječu na izvedbu istraživanog procesa kako bi se definirao model koji ga najbolje opisuje. Dobiveni modeli koriste se za predviđanje odziva za zadane razine svakog faktora s ciljem optimizacije procesa, tj. odabira uvjeta koji će rezultirati njegovom najboljom mogućom izvedbom.

Kako bi se definirao model procesa istraživanoga u ovome radu, eksperimentalno dobivene vrijednosti odziva (izračunate ukupne konverzije) unesene su u program *Design-Expert* te je primjenom ANOVA metode predložen kvadratni model. Prema ovoj metodi parametri modela čija  $p$ -vrijednost iznosi manje od 0,05 smatraju se značajnima, tj. signifikantnima, dok su oni s  $p$ -vrijednostima većima od 0,1 neznačajni, tj. nesignifikantni. U Tablici 10 prikazani su rezultati ANOVA analize za predloženi kvadratni model.



Tablica 10. Rezultati ANOVA analize za kvadratni model

Izvor	Suma kvadrata	df	Srednja kvadratna vrijednost	F-vrijednost	p-vrijednost
<b>Model</b>	0,1016	9	0,0113	21,63	0,0141
A - c (IMI)	0,0785	1	0,0785	150,42	0,0012
B - m (TiO <sub>2</sub> )	0,0088	1	0,0088	16,93	0,0260
C - pH vrijednost	0,0080	1	0,0080	15,30	0,0297
AB	0,0000	1	0,0000	0,0559	0,8284
AC	0,000005368	1	0,000005368	0,0103	0,9256
BC	0,0013	1	0,0013	2,41	0,2183
A <sup>2</sup>	0,0023	1	0,0023	4,38	0,1274
B <sup>2</sup>	0,0025	1	0,0025	4,87	0,1144
C <sup>2</sup>	0,0000	1	0,0000	0,0443	0,8468
<b>Ostatak</b>	0,0016	3	0,0005	/	/
<b>Cor Total</b>	0,1032	12	/	/	/

Iz rezultata ANOVA analize prikazanih u Tablici 10 može se zaključiti da su predloženi kvadratni model, kao i sva tri njegova parametra (koncentracija imidakloprida, količina TiO<sub>2</sub>, pH vrijednost) značajni. Početna koncentracija imidakloprida (A - c (IMI)) s p-vrijednošću 0,0012 daleko je najznačajniji od triju parametara modela, nakon čega slijedi količina fotokatalizatora (B - m (TiO<sub>2</sub>)) s p-vrijednošću 0,0260, dok je najmanje značajan parametar pH vrijednost s p-vrijednošću 0,0297, što je u skladu s eksperimentalnim rezultatima prikazanim na Slikama 14-16, kao i iz njih izvedenim zaključcima.

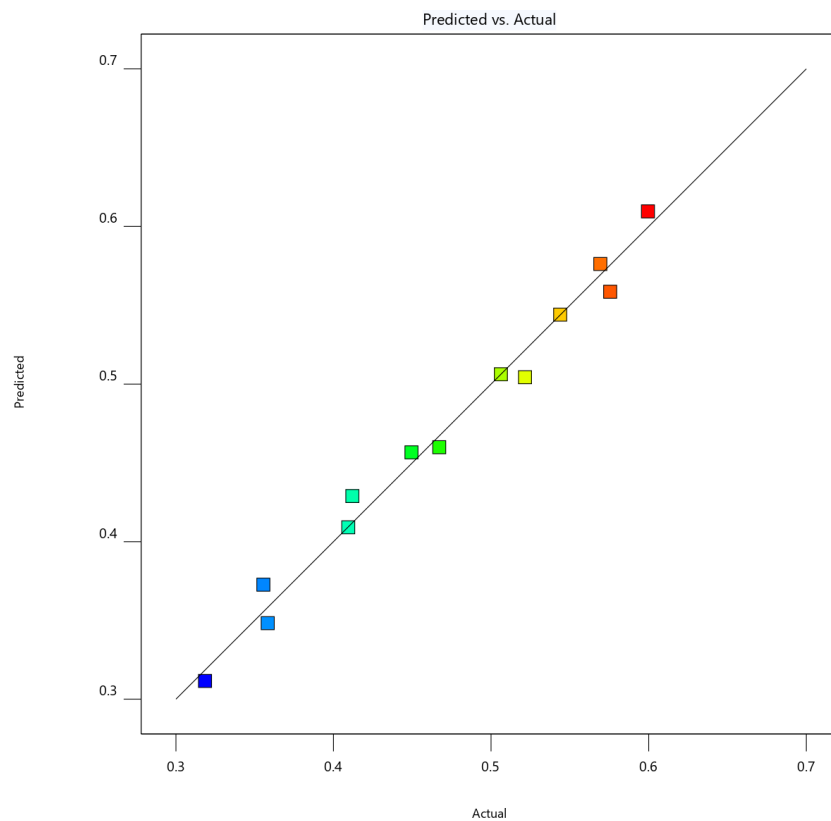
Predloženi model može se prikazati u izvornom i kodiranom obliku sljedećim jednadžbama:

- Izvorni oblik:

$$\text{Konverzija} = + 0,392657 + 0,007176 \cdot c(\text{IMI}) + 0,062971 \cdot m(\text{TiO}_2) - 0,007240 \cdot pH - 0,000270 \cdot c(\text{IMI}) \cdot m(\text{TiO}_2) - 0,000093 \cdot c(\text{IMI}) \cdot pH + 0,003548 \cdot m(\text{TiO}_2) \cdot pH - 0,001265 \cdot c^2(\text{IMI}) - 0,008339 \cdot m^2(\text{TiO}_2) + 0,000509 \cdot pH^2$$

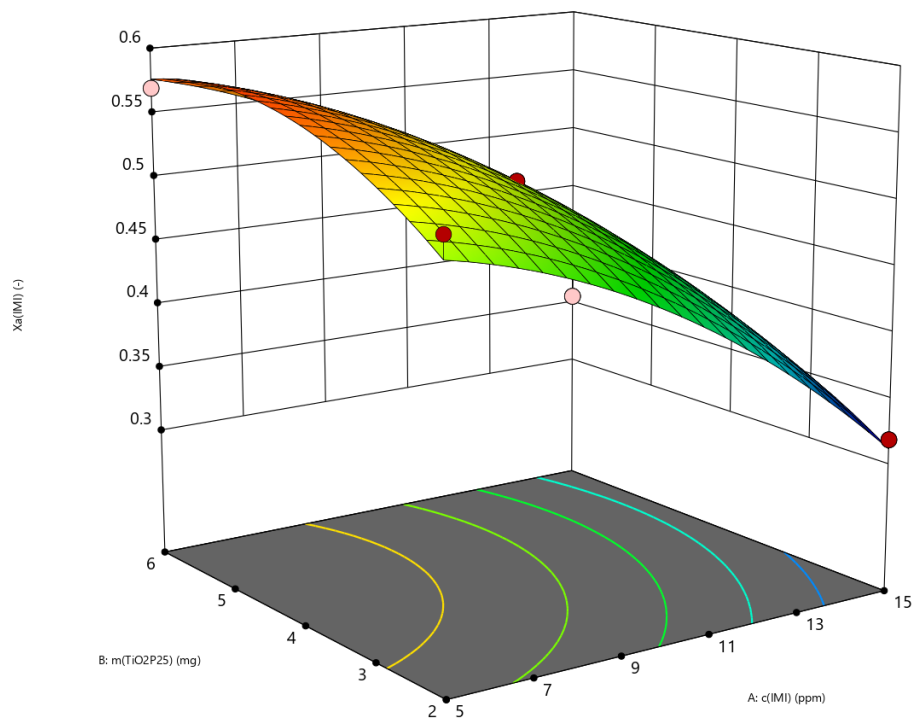
- Kodirani oblik:

$$\text{Konverzija} = + 0,5062 - 0,0991 \cdot A + 0,0332 \cdot B + 0,0316 \cdot C - 0,0027 \cdot AB - 0,0012 \cdot AC + 0,0177 \cdot BC - 0,0316 \cdot A^2 - 0,0334 \cdot B^2 + 0,0032 \cdot C^2$$



Slika 17. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih konverzija prema predloženom kvadratnom modelu

Na Slici 17 prikazana je usporedba eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti konverzija prema predloženom kvadratnom modelu, iz čega se može zaključiti da predloženi kvadratni model odlično opisuje provedene eksperimente. Nisu uočljiva gotovo nikakva odstupanja, što ukazuje na dobro provedene eksperimente u svim predloženim uvjetima, odnosno granicama odabranih procesnih varijabli.



Slika 18. Odzivna površina ( $X_A$ ) kao funkcija koncentracije imidakloprida i mase  $\text{TiO}_2$  pri  $pH$  vrijednosti 6,5

Na Slici 18 prikazana je odzivna površina ( $X_A$ ) kao funkcija koncentracije imidakloprida i mase  $\text{TiO}_2$  pri  $pH$  vrijednosti 6,5. Prikazana odzivna površina pokazuje dobro slaganje kvadratnog modela i eksperimentalno dobivenih vrijednosti konverzija obzirom da su eksperimenti vrlo blizu prikazane površine, a neki čak i na njoj.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata i provedene rasprave mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Početna koncentracija imidakloprida najznačajniji je parametar njegove fotokatalitičke razgradnje. Učinkovitost razgradnje opada s porastom početne koncentracije imidakloprida – najveća učinkovitost postignuta je pri koncentracijama 5 ppm, nešto manja pri 10 ppm, a najmanja pri 15 ppm. Očekivano veća koncentracija onečišćivala u odnosu na dostupne čestice fotokatalizatora smanjuje brzinu i učinkovitost cjelokupnoga procesa.
2. Količina  $\text{TiO}_2$  drugi je najznačajniji parametar fotokatalitičke razgradnje imidakloprida. Najveća učinkovitost procesa postignuta je pri količini  $\text{TiO}_2$  od 4 mg, nešto manja pri količini od 6 mg, dok je pri količini od 2 mg postignuta najmanja učinkovitost. Razlog tome jest činjenica da povećanje količine fotokatalizatora pridonosi povećanju broja aktivnih mjesta za adsorpciju onečišćivala, a time i porastu ukupne brzine reakcije, no povećanje količine fotokatalizatora iznad njezine optimalne vrijednosti rezultira agregacijom njegovih čestica, a time i smanjenjem njegove aktivne površine. Također, kao i u slučaju visoke koncentracije imidakloprida, višak čestica fotokatalizatora smanjuje prozirnost reakcijskog medija, što rezultira smanjenim prijenosom fotona do njegove površine, a time i smanjenom brzinom reakcije.
3. *pH* vrijednost najmanje je značajan od triju ispitivanih parametara. Najveća učinkovitost procesa postignuta je pri *pH* vrijednostima 6,5 i 9, a najmanja pri *pH* vrijednosti 4.
4. Temeljem provedene kinetičke analize te izračunatih *RMSD* vrijednosti ustanovljeno je da pretpostavljeni kinetički model (kinetika reakcije pseudo-prvoga reda izvedena iz Langmuir-Hinshelwoodovog kinetičkog modela) dobro opisuje eksperimentalne rezultate, tj. da nema značajnih odstupanja između pretpostavljenog modela i eksperimentalnih rezultata.
5. Prema rezultatima ANOVA analize može se zaključiti da je predloženi kvadratni model signifikantan, tj. da odlično opisuje provedene eksperimente.

## 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

### Popis kratica

APCVD – kemijsko taloženje iz pare pri atmosferskom tlaku (eng. atmospheric pressure chemical vapour deposition)

BBD – Box-Benkhenov plan (eng. Box-Benkhen design)

BHC - benzen heksaklorid

CB – vodljiva vrpca (eng. conduction band)

CVD – kemijsko taloženje iz pare (eng. chemical vapour deposition)

DDT – diklorodifeniltrikloretran

DOE – planiranje eksperimenata (eng. Design of experiments)

EFSA – Europska agencija za sigurnost hrane (eng. The European Food Safety Authority)

EPA – Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Država (eng. U.S. Environmental Protection Agency)

EPD – elektroforetsko taloženje (eng. electrophoretic deposition)

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

FFD – puni faktorski plan (eng. Full factorial design)

GAC – granulirani aktivni ugljen (eng. granular activated carbon)

HPCVD – hibridno fizikalno-kemijsko taloženje iz pare (eng. hybrid physical chemical vapour deposition)

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

IMI – imidaklopid

IR – infracrveno (engl. infrared)

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

LED – svjetleća dioda (engl. Light Emitting Diode)

LPM – niskotlačna živina lampa (eng. low-pressure mercury lamp)

MOCVD – metalorgansko kemijsko taloženje iz pare (eng. metal-organic chemical vapour deposition)

MOF – metalorganski okviri (eng. metal-organic frameworks)

MPM – srednjetačna živina lampa (eng. medium-pressure mercury lamp)

nAChR – nikotinski acetilkolinski receptori (eng. nicotinic acetylcholine receptors)

PECVD – plazmom poboljšano kemijsko taloženje iz pare (eng. plasma enhanced chemical vapour deposition)

PZC – točka nultog naboja (engl. point of zero charge)

RF – radiofrekvencijsko (eng. radio-frequency)

RMSD – normalizirano srednje kvadratno odstupanje (engl. root mean square deviation)

UV – ultraljubičasto (engl. ultraviolet)

VB – valentna vrpca (engl. valence band)

VIS – vidljivo (eng. visible)

VUV – vakuumsko ultraljubičasto (eng. vacuum ultraviolet)

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

### **Popis simbola**

c – koncentracija tvari [mol dm<sup>-3</sup>]

C – koncentracija organskog spoja [mol dm<sup>-3</sup>]

C<sub>0</sub> – početna koncentracija organskog spoja [mol dm<sup>-3</sup>]

e- - elektron

eCB- – elektron vodljive vrpce

E<sub>g</sub> – energija zabranjene zone [eV]

hVB<sup>+</sup> – elektronska šupljina valentne vrpce

hν – energija zračenja [eV]

k – konstanta brzine reakcije [mol dm<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>]

K – Langmuirova adsorpcijska konstanta [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>]

K<sub>app</sub> – konstanta brzine reakcije pseudo-prvoga reda [min<sup>-1</sup>]

LC50 – srednja letalna koncentracija tvari [mgL<sup>-1</sup>]

r – brzina reakcije [mol dm<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>]

Θ – stupanj pokrivenosti površine fotokatalizatora [%]

λ – valna duljina zračenja [nm]

## 7. LITERATURA

- [1] Abambagade, M., Water Pollution: Causes and Prevention, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 60 (2020) 94-101.
- [2] Ajibade, F. O., Adelodun, B., Lasisi, K.H., Fadare, O. O., Ajibade, T. F., Nwogwu, N. A., Sulaymon, I. D., Ugya, A. Y., Wang, H. C., Wang, A., Chapter 25 - Environmental pollution and their socioeconomic impacts, u: Kumar, A., Kumar Singh, V., Singh, P., Kumar Mishra, V., *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*, A volume in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Elsevier, 1 (2021) 321-354.
- [3] Li, P., Wu, J., Water Resources and Sustainable Development, *Water*, 16 (2023) 134.
- [4] Mir, R. A., Mantoo, A., Sofi, Z. A., Bhat, D., Bashir, A., Bashir, S., Chapter 1 - Types of Environmental Pollution and Its Effects on the Environment and Society, u: Mushtaq, F., Farooq, M., Mukherjee, A. B., Lala, M. G. N., *Geospatial Analytics for Environmental Pollution Modeling - Analysis, Control and Management*, Springer, 1 (2023) 1-31.
- [5] Karasali, H., Maragou, N., Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide, u: Caballero, B., Finglas, P. M., Toldrá, F., *Encyclopedia of Food and Health*, Academic Press, 1 (2016) 319-325.
- [6] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/pesticidi> (pristup 4. ožujka 2024.)
- [7] Anadón, A., Ares, I., Martínez, M., Martínez-Larrañaga, M.-R., Martínez, M.-A., Chapter Four - Neurotoxicity of Neonicotinoids, u: Aschner, M., Costa, L. G., *Advances in Neurotoxicology*, Academic Press, 4 (2020) 167-207.
- [8] Seifert, J., Neonicotinoids, u: Wexler, P., *Encyclopedia of Toxicology*, Academic Press, 3 (2014), 477-482.
- [9] Ihara, M., Matsuda, K., Neonicotinoids: Molecular mechanisms of action, insights into resistance and impact on pollinators, *Curr. Opin. Insect Sci.*, 30 (2018) 86–92.
- [10] Wang, X., Anadón, A., Wu, Q., Qiao, F., Ares, I., Martinez-Larrañaga, M., Yuan, Z., Martínez, M.-A., Mechanism of Neonicotinoid Toxicity: Impact on Oxidative Stress and Metabolism, *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 58 (2018) 18.1-18.37.



- [11] Nauen, R., Reckmann, U., Thomzik, J., Thielertand, W., Baur, P., Biological profile of spirotetramat (Movento®) - a new two-way systemic (ambimobile) insecticide against sucking pest species, *Bayer Crop Sci. J.*, 61 (2008) 245–278.
- [12] Magalhaes, L. C., Hunt, T. E., Siegfried, B. D., Efficacy of neonicotinoid seed treatments to reduce soybean aphid populations under field and controlled conditions in Nebraska, *J. Econ. Entomol.*, 102 (2009) 187–195.
- [13] Goulson, D., REVIEW: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides, *J. Appl. Ecol.*, 50 (2013) 977-987.
- [14] Tomizawa, M., Casida, J. E., Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of Selective Action, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 45 (2005) 247–268.
- [15] Bonmatin, J. M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreuzweiser, D. P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E. A. D., Noome, D. A., Simon-Delso, N., Tapparo, A., Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 35–67.
- [16] Thompson, D., Lehmler, H.-J., Kolpin, D., Hladik, M., Vargo, J., Schilling, K., LeFevre, G., Peeples, T., Poch, M., LaDuca, L., Cwiertny, D., Field, R. W., A critical review on the potential impacts of neonicotinoid insecticide use: current knowledge of environmental fate, toxicity and implications for human health, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 22 (2020) 1315.
- [17] Today, S. A. , Fallon, A. M., Arnold, W. A., Neonicotinoid insecticide hydrolysis and photolysis: Rates and residual toxicity, *Environ. Toxicol. Chem.*, 37 (2018) 2797-2809.
- [18] ] Wenchao, H., Ying, T., Xiaoming, S., Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview, *Chemosphere*, 192 (2018) 59-65.
- [19] Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., Elbert, A., Overview of the status and global strategy for neonicotinoids, *J. Agric. Food Chem.*, 59 (2011) 2897–2908.
- [20] Sánchez-Bayo, F., The trouble with neonicotinoids, *Science*, 346 (2014) 806-807.
- [21] Gerecke, A. C., Schärer, M., Singer, H. P., Muller, S. R., Schwarzenbach, R. P., Sägesser, M., Ochsenbein, U., Popow, G., Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide

load through waste water treatment plants—current situation and reduction potential, *Chemosphere*, 48 (2002) 307–315.

[22] Sánchez-Bayo, F., Goka, K., Hayasaka, D., Contamination of the Aquatic Environment with Neonicotinoids and its Implication for Ecosystems, *Front. environ. sci.*, 4 (2016) 71.

[23] Jing, W., Xiaoyu, W., Chen, T., Tao, L., Yuanqing, B., Hailong W., Paramsothy, J., Jinlin, J., Shaopo, D., Remediation technologies for neonicotinoids in contaminated environments: Current state and future prospects, *Environ. Int.*, 178 (2023) 108044.

[24] Anjos, C. S., Lima, R. N., Porto, A. L. M., An overview of neonicotinoids: biotransformation and biodegradation by microbiological processes, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 28 (2021) 37082–37109.

[25] Yin, R., Liu, Y., Wang, J., Xiao, T., A review on biodegradation of persistent organic pollutants by white-rot fungi, *Earth Environ.*, 48 (2020) 747–757.

[26] Zhuo, R., Fan, F., A comprehensive insight into the application of white rot fungi and their lignocellulolytic enzymes in the removal of organic pollutants, *Sci. Total Environ.*, 778 (2021) 146132.

[27] Sharma, R., Mishra, A., Pant, D., Malaviya, P., Recent advances in microalgae-based remediation of industrial and non-industrial wastewaters with simultaneous recovery of value added products, *Bioresour. Technol.*, 344 (2022) 126129.

[28] Pavlidis, G., Zotou, I., Karasali, H., Marousopoulou, A., Bariamis, G., Tsihrintzis, V. A., Nalbantis, I., Performance of pilot-scale constructed floating wetlands in the removal of nutrients and pesticides, *Water Resour. Manag.*, 36 (2022.), 399–416.

[29] Tak, H. I., Ahmad, F., Babalola, O. O., Advances in the application of plant growth-promoting rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 223 (2013) 33–52.

[30] Jatoi, A. S., Hashmi, Z., Adriyani, R., Yuniarto, A., Mazari, S. A., Akhter, F., Mubarak, N. M., Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques – A comprehensive review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 105571.

- [31] Morillo, E., Villaverde, J., Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils, *Sci. Total Environ*, 586 (2017) 576–597.
- [32] Sheikhi, S., Dehghanzadeh, R., Aslani, H., Advanced oxidation processes for chlorpyrifos removal from aqueous solution: a systematic review, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 19 (2021) 1249-1262.
- [33] Horáková, M., Klementová, Š., Kříž, P., Balakrishna, S. K., Špatenka, P., Golovko, O., Hájková, P., Exnar, P., The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds, *Surf. Coat. Technol.*, 241 (2014) 154-158.
- [34] Kurian, M., Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Clean. Eng. Technol.*, 2 (2021) 100090.
- [35] Rodríguez, A., Rosal, R., Perdigón-Melón, J., Mezcuá, M., Agüera, A., Hernando, M. Letón, P., Fernández-Alba, A., García-Calvo, E., Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment, u: Allard, B., Craun, G. F., de Oude, N. T., Falkenmark, M., Golterman, H. L., Lindstrom, T., Piver, W. T., *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution*, Springer, 5 (2008) 127-175.
- [36] M'Arimi, M. M., Mecha, C. A., Kiprop, A. K., Ramkat, R., Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 121 (2020) 109669.
- [37] Boczkaj, G., Fernandes, A., Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *J. Chem. Eng.*, 320 (2017) 608-633.
- [38] Vilar, D., Torres, N., Bharagava, R., Bilal, M., Iqbal, H., Salazar Banda, G., Eguiluz, K., Ferreira, L. F., Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes, u: Kumar, J., Kumar Singh, V., Singh, P., Kumar Mishra, V., *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*, 1 (2020) 1-14.
- [39] Cocha, M., Farinelli, G., Tiraferri, A., Minella, M., Vione, D., Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, *J. Chem. Eng.*, 414 (2021) 128668.

- [40] Ameta, S. C., Introduction, u: Ameta, S. C., Ameta, R., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Academic Press, 1 (2018) 1-12.
- [41] Litter, M., Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, u: Bahnemann, D. W., Robertson, P. K. J., Environmental Photochemistry Part III, Springer, 1 (2015) 325-366.
- [42] Derco, J., Gotvajn, A., Čižmárová, O., Dudáš, J., Sumegová, L., Šimovičová, K., Removal of Micropollutants by Ozone-Based Processes, Processes, 9 (2021) 1013.
- [43] Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., Reddy, C. V., Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, Int. J. Hydrogen Energy, 45 (2020) 7764-7778.
- [44] Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), str. 384.
- [45] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., Ameta, S. C., Photocatalysis, u: Ameta, S. C., Ameta, R., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Academic Press, 1 (2018) 135-175.
- [46] Ibhaddon, A., Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, Catalysts, 3 (2013) 189-218.
- [47] Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., Sankaranarayanan, A. R., Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment, J. Environ. Manag., 200 (2017) 60-78.
- [48] Zhang, Y., Sillanpää, M., Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, u: Sillanpää, M., Advanced Water Treatment, Elsevier, 1 (2020) 289-366.
- [49] Bajorowicz, B., Kobylański, M. P., Malankowska, A., Mazierski, P., Nadolna, J., Pieczyńska Fabiańska, A., Zaleska-Medynska, A., Application of metal oxide-based photocatalysis, u: Zaleska-Medynska, A., Metal Oxide-Based Photocatalysis, Elsevier 1 (2018) 211 – 340.

- [50] Sud, D., Sidhu, P., Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Selected Organophosphate Pesticides: A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 42 (2012) 2365-2407.
- [51] Hicham, Z., 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, *Chem. Eng. Commun.*, 203 (2016) 1415-1431.
- [52] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. W., Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9919-9986.
- [53] Kumar, S., Devi, L., Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 13211-13241.
- [54] Mills, A., Lee, S.-K., Semiconductor photocatalysis, u: Prasons, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Iwa Pub, 1 (2004) 137-166.
- [55] Sundar, K. P., Kanmani, S., Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, *Chem. Eng. Res. Des.*, 154 (2020) 135-150.
- [56] Mazierski, P., Bajorowicz, B., Grabowska, E., Zaleska-Medynska, A., Photoreactor Design Aspects and Modeling of Light, u: Colmenares, J. C., Xu, Y., *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, Springer, 1 (2016) 211-248.
- [57] Imoberdorf, G. E., Cassano, A. E., Irazoqui, H. A., Alfano, O. M., Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors, *Catal. Today*, 129 (2007) 118-126.
- [58] Imaishi, N., Jung, S.-C., Cho, Y.-I., Kim, S.-J., Effect of TiO<sub>2</sub> thin film thickness and specific surface, *Appl. Catal. B: Environ.*, 55 (2005) 253-257.
- [59] Tokode, O., Prabhu, R., Lawton, L., Robertson, P., UV LED Sources for Heterogeneous Photocatalysis, u: Bahnemann, D., W., Robertson, P. K. J., *Environmental Photochemistry Part III, The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, 35 (2015) 159-179.

- [60] Singh, S., Kumar, V., Dhanjal, D. S., Datta, S., Kaur, S., Romero, R., Singh, J., Degradation of pesticides in wastewater using heterogeneous photocatalysis, u: Shah, M. P., *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Elsevier, 1 (2021) 161-175
- [61] Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S. C., Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018) 3531-3555.
- [62] Ong, C. B., Ng, L. Y., Mohammad, A. W., A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81 (2018) 536-551.
- [63] Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., Zhu, H., Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials, *Appl. Catal. A: General*, 495 (2015) 131-140.
- [64] Nawawi, W. I., Zaharudin, R., Ishak, M. A. M., Ismail, K., Zuliahani, A., The Preparation and Characterization of Immobilized TiO<sub>2</sub>/PEG by Using DSAT as a Support Binder, *Appl. Sci.*, 7 (2016) 24.
- [65] Sraw, A., Kaur, T., Pandey, Y., Sobti, A., Wanchoo, R. K., Toor, A. P., Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018) 7035-7043.
- [66] Espino-Estévez, M. R., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Navío, J. A., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, J. M., Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters, *J. Chem. Eng.*, 279 (2015) 488-497.
- [67] Puma, G. L., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J. G., Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *J. Hazard. Mater.*, 157 (2008) 209-219.
- [68] da Costa Filho, B. M., Araujo, A. L. P., Padrão, S. P., Boaventura, R. A. R., Dias, M. M., Lopes, J. C. B., Vilar, V. J. P., Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using a mili-photoreactor for *n*-decane oxidation at gas phase, *J. Chem. Eng.*, 366 (2019) 560-568.

[69] Jo, W., Tayade, R., New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 2073–2084.

[70] <https://media.istockphoto.com/id/1372178648/vector/vector-diagram-with-the-ultraviolet-light-spectrum-uv-isolated-on-a-white-background.jpg?s=612x612&w=0&k=20&c=f13JVirYbidkW-mhCXL-sb1SCU1C7S1phfQGJrY5m5A=> (pristup 18. lipnja 2024.)

[71] Rajkhowa, S., Heat, solar pasteurization, and ultraviolet radiation treatment for removal of waterborne pathogens, u: Prasad, M. N. V., Grobelak, A., *Waterborne Pathogens: Detection and Treatment*, Butterworth-Heinemann, 1 (2020) 169-187.

[72] <https://www.jkuv.org/wp-content/uploads/2018/06/20180630164438.jpg> (pristup 18. lipnja 2024.)

[73] Koutchma, T., Basic Principles of UV Light Generation, u: Koutchma, T., *Food Plant Safety: UV Applications for Food and Non-Food Surfaces*, Academic Press, 1 (2014) 3-13.

[74] Lamidi, S., Olalere, R., Yekinni, A., Adesina, K., *Design of Experiments (DOE): Applications and Benefits in Quality Control and Assurance*, u: Qamar, S. Z., Al-Hinai, N., *Quality Control and Quality Assurance - Techniques and Applications*, IntechOpen (2024).

[75] Müller, A. L. H., de Oliveira, J. A., Prestes, O. D., Adaime, M. B., Zanella, R., *Design of experiments and method development*, Poole, C. F., *Solid-Phase Extraction (Handbooks in Separation Science)*, Elsevier, 1 (2020) 589-608.

[76] Ramachandran, K. M., Tsokos, C. P., *Design of Experiments*, u: Ramachandran, K. M., Tsokos, C. P., *Mathematical Statistics with Applications in R*, Academic Press, 2 (2015) 459-494.

## 8. PRILOZI

Tablica 11. Rezultati HPLC analize za eksperiment E1

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	825	10,813
0	815	10,760
30	803	10,824
60	775	10,803
90	705	10,797
120	652	10,813
180	589	10,797
240	523	10,789

Tablica 12. Rezultati HPLC analize za eksperiment E2

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	874	10,843
0	869	10,827
30	828	10,861
60	785	10,872
90	737	10,835
120	685	10,787
180	601	10,835
240	511	10,829

Tablica 13. Rezultati HPLC analize za eksperiment E3

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	1325	10,752
0	1412	10,755
30	1281	10,741
60	1227	10,659
90	1154	10,728
120	1077	10,763
180	938	10,731
240	834	10,693



Tablica 14. Rezultati HPLC analize za eksperiment E4

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	874	10,683
0	881	10,699
30	821	10,709
60	789	10,669
90	678	10,677
120	651	10,653
180	547	10,715
240	485	10,723

Tablica 15. Rezultati HPLC analize za eksperiment E5

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	983	10,861
0	972	10,827
30	915	10,803
60	841	10,797
90	799	10,776
120	740	10,797
180	615	10,797
240	518	10,739

Tablica 16. Rezultati HPLC analize za eksperiment E6

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	/	/
0	1039	12,595
30	950	12,523
60	811	12,443
90	722	12,584
120	731	12,627
180	541	12,557
240	441	12,520

Tablica 17. Rezultati HPLC analize za eksperiment E7

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	436	12,323
0	445	12,419
30	427	12,211
60	371	11,683
90	342	11,331
120	317	11,128
180	259	10,883
240	203	10,867

Tablica 18. Rezultati HPLC analize za eksperiment E8

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	825	10,813
0	815	10,760
30	803	10,824
60	775	10,803
90	705	10,797
120	652	10,813
180	589	10,797
240	523	10,789

Tablica 19. Rezultati HPLC analize za eksperiment E9

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	1370	10,784
0	1394	10,800
30	1290	10,811
60	1276	10,773
90	1220	10,787
120	1162	10,805
180	1021	10,787
240	950	10,760

Tablica 20. Rezultati HPLC analize za eksperiment E10

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	1411	12,693
0	1452	12,773
30	1412	12,661
60	1218	12,704
90	1108	12,627
120	1033	12,368
180	872	12,323
240	717	12,040

Tablica 21. Rezultati HPLC analize za eksperiment E11

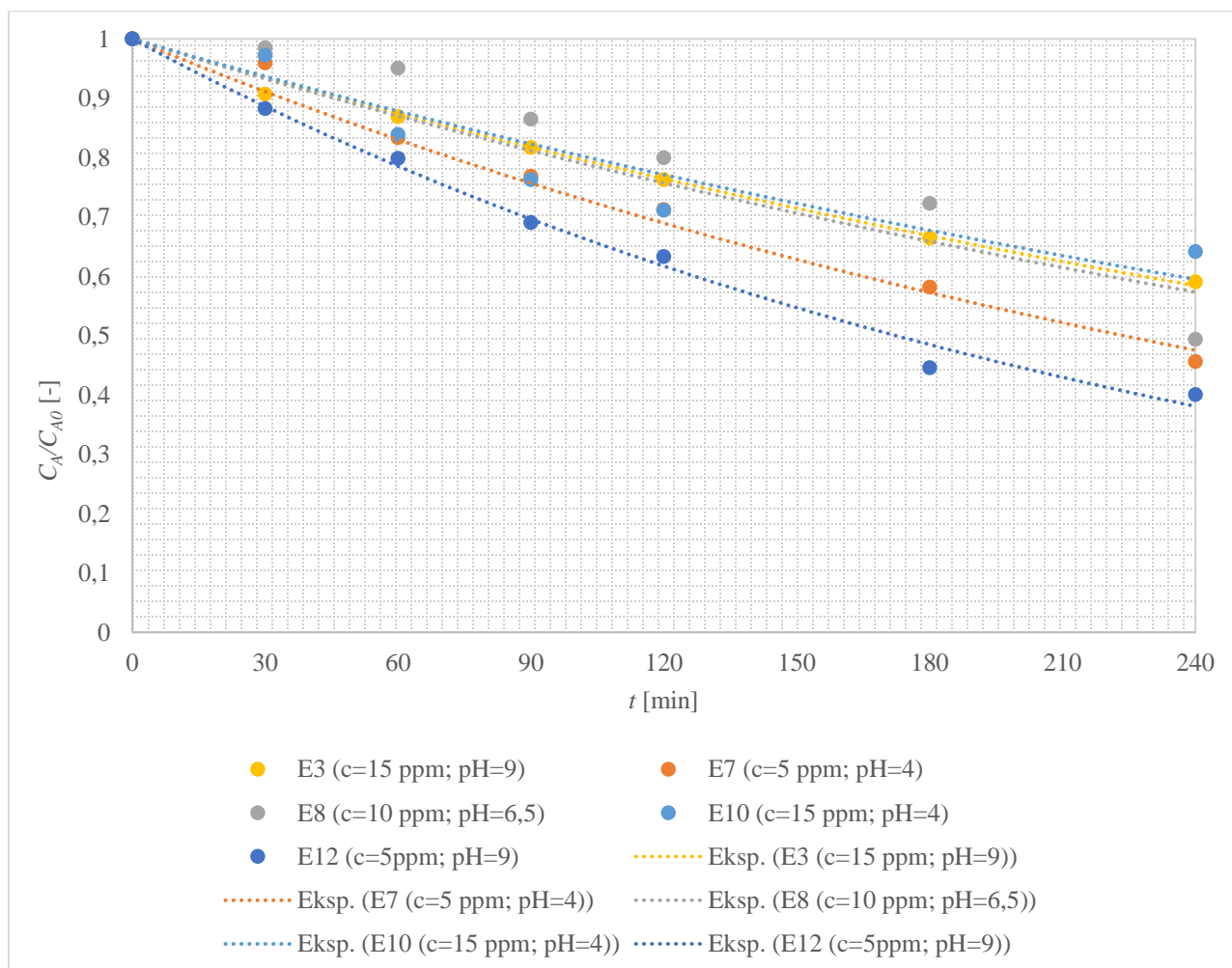
Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	429	10,819
0	418	10,739
30	381	10,813
60	354	10,731
90	329	10,733
120	302	10,789
180	240	10,792
240	200	10,805

Tablica 22. Rezultati HPLC analize za eksperiment E12

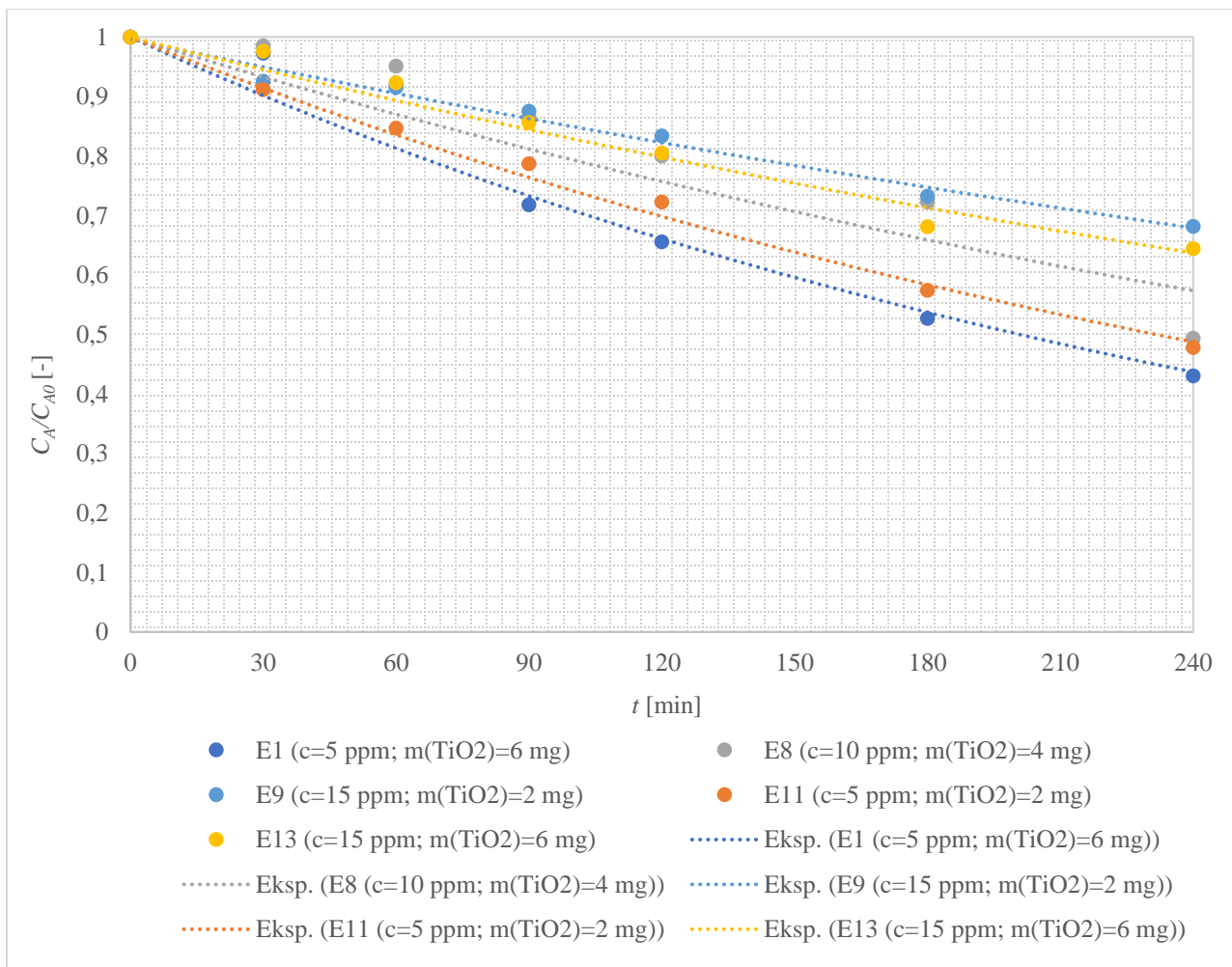
Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	428	10,731
0	417	10,893
30	368	10,875
60	333	10,827
90	288	10,811
120	264	10,875
180	186	10,840
240	167	10,835

Tablica 23. Rezultati HPLC analize za eksperiment E13

Vrijeme uzorkovanja [min]	Površina ispod pika [mAU]	Vrijeme zadržavanja [min]
-30	1244	10,763
0	1249	10,749
30	1219	10,816
60	1153	10,800
90	1069	10,803
120	1006	10,819
180	851	10,805
240	805	10,813



Slika 19. Usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za njegove različite početne koncentracije i različite  $pH$  vrijednosti pri istoj količini  $TiO_2$ ,  $m(TiO_2) = 4$  mg



Slika 20. Usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida za njegove različite početne koncentracije i različite količine TiO<sub>2</sub> pri istoj *pH* vrijednosti, *pH* = 6,5

## ŽIVOTOPIS

Nikol Jović [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje (2004.-2012.) završila je u Osnovnoj školi Nikole Tesle u Gračacu, nakon čega svoje srednjoškolsko obrazovanje (2012.-2016.) stječe u Klasičnoj gimnaziji Ivana Pavla II. u Zadru. 2018. godine upisala je preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, koji završava 2022. godine obranom završnog rada naziva „Primjena LED izvora zračenja u obradi otpadnih voda“ pod vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Vanje Kosara te iste godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo na istom fakultetu.