

Razvoj metoda imobilizacije fotokatalizatora na različitim čvrstim nosačima

Kopunić, Tamara

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:263518>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tamara Kopunić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, travanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tamara Kopunić

RAZVOJ METODA IMOBILIZACIJE FOTOKATALIZATORA NA
RAZLIČITIM ČVRSTIM NOSAČIMA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, travanj 2024.

SAŽETAK

Idealni pesticidi bi trebali biti štetni samo za ciljane organizme, biorazgradivi, u odgovarajućoj mjeri ekološki prihvatljivi te ne bi smjeli dospijevati u podzemne vode. Međutim, to je rijetko slučaj te široka upotreba pesticida u modernoj poljoprivredi izaziva sve veću zabrinutost. Otpadne vode, koje često sadrže tragove pesticida, podvrgavaju se različitim metodama pročišćavanja. No, uklanjanje pesticida iz otpadnih voda konvencionalnim metodama predstavlja izazov radi njihove visoke stabilnosti. Zbog toga se kao alternativa konvencionalnim metodama sve češće koriste napredni oksidacijski procesi, posebice heterogena fotokataliza.

Cilj ovog rada bio je istražiti fotokatalitičku razgradnju neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u vodenoj otopini primjenom TiO_2 fotokatalizatora vezanih za perlitni nosač. Kao modelna komponenta korišten je imidaklopid, a eksperiment je proveden u čaši koja simulira kotlasti (šaržni) reaktor s recirkulacijom reakcijske smjese. U eksperimentima je korišten heterogeni fotokatalizator, a radi se o UV-C modificiranom TiO_2 koji je imobiliziran na granulama perlita. Statistički plan eksperimenta dobiven je pomoću softverskog paketa *Design Expert*, a ispitan je utjecaj pH, intenziteta zračenja i tipa katalizatora na učinkovitost reakcije. Proces razgradnje imidakloprida bio je praćen primjenom visokoefikasne tekućinske kromatografije. Na temelju prikupljenih eksperimentalnih podataka, izračunate su konverzije fotokatalitičke razgradnje i konstante brzine reakcije, koristeći se Langmuir-Hinshelwoodovim kinetičkim modelom reakcije.

Rezultati istraživanja pokazali su da vrsta katalizatora ima značajan utjecaj na konverziju reakcije. Najveća konverzija postignuta je koristeći heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm koji je bio podvrgnut metodi impregnacije dvaput, uz najveći intenzitet zračenja te pri teorijski najoptimalnijem pH za fotokatalitičke reakcije.

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

SUMMARY

Development of methods for immobilization of photocatalysts on various solid supports

Ideal pesticides should be harmful only to the target organisms, biodegradable, environmentally acceptable to the appropriate extent, and should not reach groundwater. However, this is rarely the case and the widespread use of pesticides in modern agriculture is causing increasing concern. Wastewater, which often contains traces of pesticides, is subjected to various purification methods. However, the removal of pesticides from wastewater using conventional methods is a challenge due to their high stability. This is why advanced oxidation processes, especially heterogeneous photocatalysis, are increasingly being used as an alternative to conventional methods.

The aim of this study was to investigate the photocatalytic degradation of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in an aqueous solution using a TiO₂ photocatalyst attached to a perlite carrier. Imidacloprid was used as a model component, and the experiment was conducted in a beaker simulating a boiler (batch) reactor with recirculation of the reaction mixture. A heterogeneous focal catalyst was used in the experiments, namely UV-C modified TiO₂ immobilized on perlite granules. Statistical experiment plan obtained using the Design Expert software package, and the influence of pH, radiation intensity and catalyst type on reaction efficiency was tested. The degradation process of imidacloprid was monitored using high-performance liquid chromatography. Based on the collected experimental data, photocatalytic degradation conversions and reaction rate constants were calculated using the Langmuir-Hinshelwood reaction kinetic model.

The research results showed that the type of catalyst has a significant influence on the conversion of the reaction. The highest conversion was achieved using a heterogeneous catalyst with a perlite support with a particle size of 2,5 mm that was subjected to the impregnation method twice, with the highest radiation intensity and at the theoretically most optimal pH for photocatalytic reactions.

Key words: pesticides, neonicotinoids, imidacloprid, heterogeneous photocatalysis, perlite, titanium (IV) oxide, DOE

ZAHVALA

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2023./2024.

Zahvaljujem mentoru, izv.prof.dr.sc. Vanji Kosaru, na ukazanoj pomoći i stručnom vodstvu prilikom izvedbe laboratorijskih eksperimenata te izrade diplomskog rada. Hvala Vam na iznimnoj susretljivosti, razumijevanju te prenesenim znanjima.

Veliko hvala mojim roditeljima, sestrama, Marinu i bližnjima na bezuvjetnoj podršci tijekom studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Pesticidi	3
2.1.1. Utjecaj pesticida na ekosustav	5
2.1.2. Insekticidi	7
2.1.3. Neonikotinoidni insekticidi	8
2.1.4. Imidakloprid	9
2.2. Obrada otpadnih voda	11
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi	13
2.3. Heterogena fotokataliza	14
2.3.1. Mehanizam heterogene fotokatalize	16
2.3.2. Kinetika fotokatalitičke razgradnje	18
2.3.3. Fotokatalitički reaktori	20
2.4. Značajke TiO₂ fotokatalizatora	22
2.5. Nosači fotokatalizatora	25
2.5.1. Perlitni nosač	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Imobilizacija fotokatalizatora metodom impregnacije	28
3.2. Opis eksperimentalnog sustava i izvedbe mjerenja	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. Heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije dvaput (1)	33
4.2. Heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput (0)	35
4.3. Heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 1,0 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput (-1)	36
4.4. Predloženi model na osnovu DOE	37
5. ZAKLJUČAK	40
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	41
7. LITERATURA	42
8. ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

Posljednjih godina, brzi rast svjetske populacije i razvoj industrije izazvali su energetska krizu i onečišćenje okoliša te znatno utjecali na zdravlje ljudi i održivost okoliša. Stoga su tehnologije uklanjanja onečišćujućih tvari postupno postale vrlo važna tema. [1] Povećanje ekološke svijesti rezultiralo je uvođenjem propisa usmjerenih ispravljanju grešaka i očuvanju okoliša od daljnjeg onečišćenja. [2] Onečišćenje vode predstavlja veliki problem zbog odlaganja raznih neželjenih onečišćivala u okoliš iz različitih izvora kao što su industrija, poljoprivreda i urbanizacija. [3] Stabilni organski spojevi, uključujući pesticide, imaju tendenciju dugotrajnog zadržavanja u vodi i tlu, čak i nakon njihove primjene, te često dopijevaju u prehrambeni lanac. Podzemne vode, koje predstavljaju glavni izvor pitke vode, mogu se kontaminirati uslijed ispiranja štetnih kemikalija iz tla u vodene tokove te tako ugroziti zdravlje ljudi i životinja. [2]

Pesticidi su tvari ili smjese tvari koje se upotrebljavaju u svrhu suzbijanja, sprečavanja, uništavanja, odbijanja ili privlačenja bioloških organizama koji se smatraju štetnicima. [4] Upotreba kemijskih pesticida, posebno onih organski sintetiziranih, smatra se važnim dostignućem u razvoju ljudske civilizacije, jer znatno doprinosi zaštiti i povećanju produktivnosti u poljoprivredi. [5] Zahvaljujući primjeni pesticida danas se proizvodi više hrane, proizvodi traju duže, neke bolesti su iskorijenjene, a životni prostori su higijenski sigurniji. No, svaka upotreba pesticida, posebice ona nekontrolirana, može imati negativan utjecaj na cijeli ekosustav. [6]

Pročišćavanje otpadnih voda se provodi primjenom mehaničkih, fizikalnih, fizikalno-kemijskih i bioloških procesa kako bi se koncentracija onečišćenja smanjila na razinu koja nije štetna za život i zdravlje ljudi te kako bi se spriječile nepoželjne promjene u okolišu. [7] Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes* - AOPs) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade otpadne vode jer pokazuju veliki potencijal za uklanjanje brojnih onečišćivala, bilo u homogenim ili u heterogenim sustavima. [8] Ovi postupci temelje se na korištenju različitih oksidacijskih sredstava koja mogu u potpunosti razgraditi većinu organskih spojeva. Pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja, u vodenom mediju, dolazi do stvaranja reaktivnih čestica, hidroksilnih radikala (HO•) te potom i do njihove reakcije s organskim onečišćenjem. [9]

Heterogena fotokataliza je podvrsta katalize koja se odnosi na kemijske procese katalizirane čvrstim poluvodičem uz djelovanje svjetlosti. [10] Stoga, kao jedna od naprednih oksidacijskih

procesa (AOPs), implicira stvaranje aktivnih radikala na površini fotokatalizatora, obično poluvodiča, pod utjecajem svjetlosti visoke energije. S obzirom na ovu značajku heterogena fotokataliza pokazuje potencijal kao inovativna i obećavajuća tehnologija za obradu otpadnih voda koje sadrže organska onečišćivala. [11] Među raznim poluvodičima koji djeluju kao katalizatori, najčešće se upotrebljava titanijev dioksid (TiO_2) koji se ističe zbog svoje visoke reaktivnosti, kemijske i toplinske stabilnosti, niske toksičnosti te niske cijene. [12]

2. OPĆI DIO

2.1. Pesticidi

Pesticidi (lat. *pestis*-bolest, kuga i lat. *occidere*-ubiti) su prirodne ili sintetske kemijske tvari koje se obično primjenjuju kao sredstva za zaštitu bilja u poljoprivredi ili kao biocidi prilikom dezinfekcije. [6] Organizacija Ujedinjenih naroda za hranu i poljoprivredu (eng. *Food and Agriculture Organization*, FAO) definira pesticide kao tvari ili smjese tvari koje se upotrebljavaju u svrhu suzbijanja, sprečavanja, uništavanja, odbijanja ili privlačenja bioloških organizama koji se smatraju štetnicima. Pod pojmom štetnik uvrštavaju se primjerice insekti, miševi i druge životinje, korov te gljivice. [4] Pesticidi se sastoje od aktivnih i inertnih tvari. Aktivne tvari su namijenjene sprječavaju i uništavanju ciljanih štetnika, dok inertne tvari poboljšavaju stabilnost i učinkovitost samih pesticida. [13]

Primjena kemijskih pesticida, posebice organski sintetiziranih pesticida smatra se značajnim napretkom ljudske civilizacije, koji uvelike štiti i olakšava poljoprivrednu produktivnost. [5] Stoga se danas uslijed korištenja pesticida proizvode veće količine hrane, proizvodi imaju dulji rok trajanja, neke su se bolesti iskorijenile te ljudi borave u higijenski osiguranijim prostorima. [6] Nadalje, u urbanom okruženju, odnosno u kućanstvima i vrtovima, pesticidi se višestruko primjenjuju za kontrolu insekata ili korova, kao i najezde žohara, termita ili glodavaca. [5] Prema službenim podacima FAO-a, 2020. godine se na globalnoj razini upotrijebilo 2,7 milijuna tona aktivnih tvari s pesticidnim učinkom, dok se u Republici Hrvatskoj upotrijebilo više od 1664 tone. [14]

Povijesno gledajući, upotreba pesticida može se podijeliti u tri faze. U prvoj fazi (razdoblje prije 1870-ih) prilikom suzbijanja štetnika, korišteni su prirodni pesticidi, poput sumpora u staroj Grčkoj. Tijekom druge faze odnosno ere anorganskih sintetskih pesticida (razdoblje 1870.-1945.) upotrebljavani su većinom prirodni materijali i anorganski spojevi. Od 1945. godine započinje treća faza odnosno doba organskih sintetičkih pesticida koje je stvorio čovjek. [15] Otkrićem diklor-difenil-trikloretana (DDT), 2,4-diklorofenoksiocetene kiseline, aldrina, endrina, dieldrina i parationa prekinuta je era anorganskih i prirodnih pesticida. Poznati švicarski kemičar Paul Hermann Müller otkrio je 1939. godine insekticidna svojstva diklor-difenil-trikloretana, koji je vrlo brzo zbog svoje iznimne učinkovitosti postao glavno sredstvo za suzbijanje bolesti koje prenose insekti (žute groznice, malarije, tifusa). No, uslijed nekontrolirane primjene kod ciljanih organizama (prvenstveno kućnih buha) pojavila se otpornost na DDT. Na posljetku je uporaba DDT-a 1972. godine zabranjena zbog utvrđenog štetnog djelovanja na neciljane insekte. [6] Primjena pesticida naglo je porasla 1940-ih godina,

ali se stabilizirala u posljednjih tridesetak godina. Razlog stabilizacije je uvođenje učinkovitijih spojeva, koji za istu učinkovitost suzbijanja štetočina zahtijevaju manje aktivnog sastojka, ali i integriranog pristupa suzbijanju štetočina te organskog uzgoja. [15]

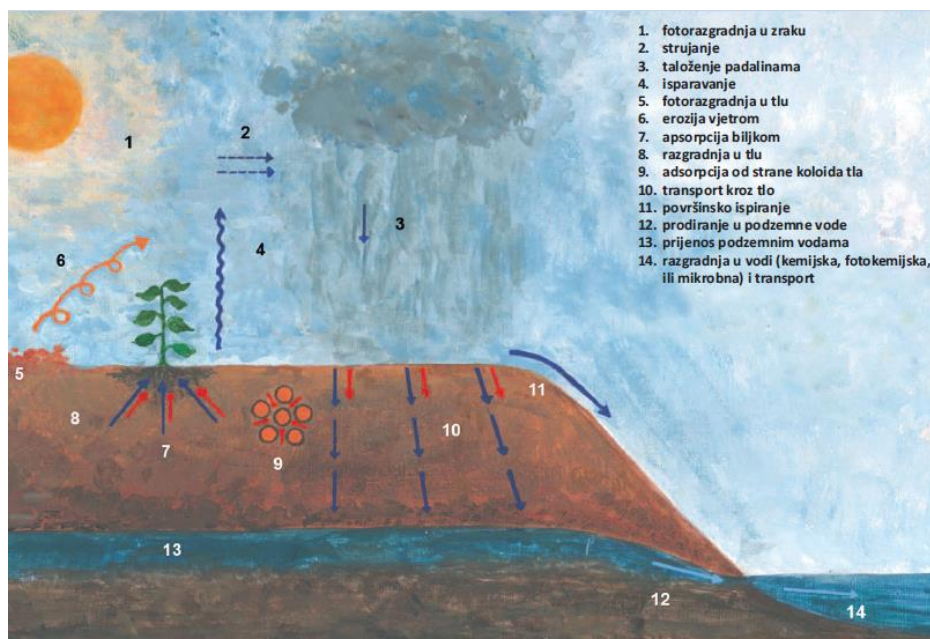
Pesticidi se zbog svoje raznovrsnosti klasificiraju na više načina. Najčešće podjele su prema načinu djelovanja, ciljanom organizmu te kemijskoj strukturi pesticida. S obzirom na način djelovanja razlikuju se sustavni pesticidi, nesustavni (kontaktni) pesticidi, želučani otrovi, fumiganti i repelenti. Sustavni pesticidi su pesticidi koje biljke ili životinje apsorbiraju te prenose u netretirana tkiva. Nesustavni (kontaktni) pesticidi djeluju na ciljane štetnike kada dođu u fizički kontakt s njima. Želučani otrovi ulaze u organizam štetnika putem probavnog sustava nakon što štetnik pojede lišće i druge dijelove biljke na koje su oni naneseni. Fumiganti štetnike ubijaju isparavanjem odnosno ovi pesticidi prilikom primjene stvaraju otrovne plinove. Repelenti ne ubijaju, ali štetnike drže podalje od tretiranih područja. Na temelju kemijske klasifikacije pesticida, četiri glavne skupine su organoklorni pesticidi, organofosforni pesticidi, karbamati te piretrin. Organoklorni pesticidi su organski spojevi s pet ili više atoma klora, koji spadaju u jednu od prvih skupina pesticida sintetiziranih i korištenih u poljoprivredi i javnom zdravstvu. Koristili su se kao insekticidi za suzbijanje vrlo širokog spektra insekata te imaju dugotrajni rezidualni učinak u okolišu. Djeluju tako što poremete živčani sustav insekata uslijed čega dolazi do konvulzija i paralize te posljedično konačne smrti. Najpoznatiji primjeri ove skupine pesticida su DDT, aldrin, dieldrin, lindan, endosulfan i klorda. Organofosforni pesticidi sadrže u svojoj strukturi fosfatnu skupinu te kod kralježnjaka i beskralježnjaka djeluju kao inhibitori kolinesteraze zbog čega uzrokuju brzo trzanje mišića, što dovodi do paralize i smrti. Biorazgradivi su i minimalno zagađuju okoliš. Najčešće korišteni organofosforni insekticidi su malation, paration, diaznon i glifosat. Karbamatni pesticidi su derivati karbaminske kiseline, koji utječu na prijenos živčanih signala što rezultira smrću štetnika trovanjem. Mogu se lako razgraditi u prirodnom okruženju. Neki od široko korištenih karbamata su karbofuran, propoksar, karbaril i aminokarb. Sintetski piretrini se sintetiziraju dupliciranjem strukture prirodnih piretrina. Relativno su stabilniji i imaju dulje rezidualno djelovanje od prirodnih piretrina. Biorazgradivi su te nisko toksični za sisavce. Cipermetrin i permetrin su najčešće korišteni sintetski piretroidni pesticidi. [16]

Prema ciljanom organizmu na koje djeluju, pesticidi se dijele na algicide (uništavaju alge), akaricide (uništavaju krpelje, grinje i pauke), fungicide (uništavaju gljivice i plijesni), herbicide (uništavaju korov), insekticide (odbijaju ili uništavaju insekte), moluskicide (uništavaju puževe), nematocide (uništavaju nematode), rodenticide (uništavaju krtice, miševе, štakore i druge glodavce) i druge. Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World health*

organization, WHO), pridajući veliku važnost javnom zdravlju, klasificirala je pesticide sukladno njihovim opasnim učincima ili toksičnosti. Toksičnost pesticida pretežito ovisi o dva čimbenika, dozi i vremenu. Shodno tome, ovisno o količini uključenih tvari (doza) i učestalosti izlaganja tvari (vrijeme) razlikuju se dvije vrste toksičnosti - akutne i kronične toksičnosti. Pesticidi se klasificiraju s obzirom na akutnu toksičnost na ekstremno opasne, veoma opasne, umjereno opasne, neznatno opasne te neopasne. [17]

2.1.1. Utjecaj pesticida na ekosustav

Svaka upotreba pesticida, osobito ona nekontrolirana, može imati negativan utjecaj na cijeli ekosustav. [6] Idealni pesticidi bi trebali biti štetni samo za ciljane organizme, biorazgradivi, u odgovarajućoj mjeri ekološki prihvatljivi te ne bi smjeli dospijevati u podzemne vode. Međutim, to je rijetko slučaj te široka upotreba pesticida u modernoj poljoprivredi izaziva sve veću zabrinutost. [18] Nemoguće je ograničiti područje djelovanja pesticida. Primjerice, ukoliko se pesticidi primijene na biljke ili tlo, oni se mogu vezati na čestice tla, ishlapati u atmosferu ili ispiranjem iz tla dospjeti u podzemne i površinske vode (slika 1). U zimskom periodu je ispiranje pesticida iz tla zastupljenije od razgradnje ili isparavanja. Pesticidi u atmosferu mogu dospjeti tijekom njihove proizvodnje i primjene, isparavanjem s tla i biljaka ili isparavanjem vode. Također, njihova prisutnost u kišnicama na područjima gdje nisu primjenjivani, ukazuje da se pesticidi prenose zrakom na udaljenija mjesta. [6] Učinci pesticida na okolinu mogu varirati od manjih odstupanja u normalnom funkcioniranju do gubitka raznolikosti vrsta. [16] Onečišćenje okoliša pesticidima dovodi se u vezu s razvojnim i reproduktivnim učincima kod divljih životinja poput ptica, gmazova i vodozemaca, klasificirajući neke pesticide kao potencijalne endokrine disruptore. [4]



Slika 1. Prijenos i razgradnja pesticida u okolišu [19]

Ovisno o topivosti, pesticidi dopijevaju u okolinu na dva načina. Vodotopivi pesticidi nanose štetu neciljanim organizmima, tako što se otapaju u vodi te ulaze u podzemne vode, rijeke i jezera. Pesticidi topivi u mastima dopijevaju u tijela životinja procesom bioamplifikacije. [20] Naime, pesticidi se adsorbiraju u masna tkiva životinja što dovodi do njihovog zadržavanja u hranidbenim lancima dulje vrijeme. Gledajući uzlazno u hranidbenom lancu, manji živi organizmi su hrana velikim organizmima. Zbog toga koncentracija pesticida raste što je životinja više razine u lancu te se kod viših grabežljivaca (uključujući ljude) primjećuje veća koncentracija pesticida. [21]

Pesticidi zaostaju u okolišu zbog toga što ne dolazi do njihove biorazgradnje, odnosno zbog neprisutnosti mikroorganizama koji ih mogu razgraditi. Međutim, čak i ako su mikroorganizmi prisutni, ograničavajući faktori od kojih je najvažniji nedostatak potrebnih sastojaka mogu stvoriti nepovoljne uvjete za biorazgradnju organskih tvari. Također, spojevi mogu biti otporni na biorazgradnju. Kod tih slučajeva molekule nije moguće transportirati kroz staničnu membranu te ih enzimi ne mogu hidrolizirati. U nekoliko desetljeća koliko su ovi spojevi prisutni u okolišu, mikroorganizmi nisu još imali dovoljno vremena da razviju mehanizam detoksikacije i metaboliziranja istih. [22]

Pesticidi su poboljšali opće zdravlje ljudi. No, dugotrajna i prekomjerna uporaba tih kemikalija rezultirala je ozbiljnim zdravstvenim posljedicama. Osobito su osjetljive skupine poput dojenčadi i djece, budući da su pesticidi neselektivni i mogu imati štetne učinke zbog

nepravilne primjene. Kako se upotreba pesticida povećavala proteklih desetljeća, tako se i vjerojatnost izlaganja tim kemikalijama znatno povećala. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije, zemlje u razvoju bilježe godišnje oko 3 milijuna slučajeva trovanja pesticidima i 220 000 smrtnih slučajeva. Približno 2,2 milijuna ljudi, uglavnom iz zemalja u razvoju, suočava se s povećanim rizikom od izlaganja pesticidima. [20]

U ljudsko tijelo, pesticidi mogu dospjeti ingestijom (hranom i vodom), inhalacijom (udisanjem) ili prodiranjem kroz kožu (dermalno). [6] Međutim, najčešći način izloženosti većine ljudi je konzumacija hrane koja je kontaminirana pesticidima. Nakon što prođu nekoliko zaštitnih barijera, pesticidi na kraju dopijaju do ljudskih tkiva ili organa za pohranu. Iako ljudsko tijelo posjeduje mehanizme za eliminaciju toksina, u nekim slučajevima ih zadržava apsorpiranjem u krvotok. Toksični učinci se javljaju kada se koncentracija pesticida u tijelu poveća znatno više nego što je početna koncentracija u okolišu. [20]

Posljedice unosa pesticida mogu biti trenutne, odnosno pojaviti se unutar nekoliko dana ili kronične, zahtijevaju dulje vremensko razdoblje, mjesece ili godine da se pokažu. Akutni učinci izlaganja pesticidima mogu uključivati glavobolju, vrtoglavicu, iritaciju nosa i grla, mučninu i povraćanje, peckanje očiju i kože, svrbež kože, pojavu osipa na koži, bol u trbuhu, dijareju, zamagljen vid, sljepoću te vrlo rijetko smrt. U većini slučajeva, ovi učinci nisu toliko ozbiljni da bi osoba morala potražiti medicinsku pomoć. S druge strane, kronični učinci pesticida često su smrtonosni te mogu uzrokovati oštećenja raznih organa u tijelu. Naime, dugotrajna izloženost pesticidima posljedično dovodi do pojave mnogih bolesti živčanog, kardiovaskularnog, bubrežnog i reproduktivnog sustava, ali isto tako do problema s plodnošću, hormonalnih poremećaja, oštećenja imunološkog sustava, različitih oblika raka i urođenih defekata. [20]

2.1.2. Insekticidi

Insekticidi su otrovne tvari koja se koriste za ubijanje insekata. Ponajprije se upotrebljavaju za suzbijanje štetnika koji napadaju uzgojene biljke ili za eliminaciju insekata koji prenose bolesti u specifičnim područjima. [23] Insekticidi su ključna vrsta pesticida, posebno značajna u zemljama u razvoju. [5] Najčešća su i najšire korištena vrsta pesticida zbog njihove sposobnosti uništavanja najbrojnijih i najopasnijih štetnika. Postoje dvije glavne grupe insekticida prema načinu na koji djeluju na insekte. Jedna skupina ubija insekte izravno, dok druga skupina proizvodi sredstva koja ih uklanjaju ili potiču njihovo uništavanje, ali ih ne ubijaju izravno. [24] Insekticidi se mogu klasificirati s obzirom na kemijski sastav, toksikološko

djelovanje ili način prodiranja. Kada se klasificiraju prema načinu prodiranja, razvrstavaju se prema tome prodiru li udisanjem (fumiganti), gutanjem (želučani otrovi) ili kroz tjelesni pokrov (kontaktni otrovi). Međutim, većina sintetskih insekticida djeluje kombinirano kroz sva tri navedena načina, pa ih je bolje razlikovati prema njihovom osnovnom kemijskom sastavu. Osim sintetskih spojeva, postoje i organski spojevi koji se prirodno pojavljuju u biljkama i djeluju kao insekticidi, kao i određeni anorganski spojevi. [23] Insekticidi pokazuju veću akutnu toksičnost prema neželjenim organizmima u usporedbi s ostalim pesticidima, a neki od njih, kao što su organofosfati (OP), povezani su s brojnim slučajevima trovanja i smrti ljudi svake godine. Svi insekticidi su neurotoksični, oštećujući živčani sustav kako ciljanih tako i neciljanih organizama na sličan način. Stariji spojevi (poput organofosfata) obično imaju nisku selektivnost prema vrstama, dok su noviji spojevi više usmjereni prema ciljanim organizmima zbog razlika u načinu detoksikacije (kao što su piretroidi) ili različitih interakcija s njihovim metama (kao što su neonikotinoidi). [5] Većina insekticida se primjenjuje prskanjem ili nanošenjem na biljke i druge površine koje insekti koriste ili na kojima se hrane. [23]

2.1.3. Neonikotinoidni insekticidi

Neonikotinoidi su relativno nova klasa insekticida koja se razvila 1970-ih godina, a koja se široko primjenjuje u veterini i biljnoj proizvodnji. [25] Način na koji djeluju neonikotinoidni pesticidi modeliran je prema prirodnom insekticidu, nikotinu. Ovi pesticidi djeluju na središnji živčani sustav insekata, izazivajući ekscitaciju živaca i uzrokujući konačnu paralizu koja dovodi do smrti insekata. [26] Slično nikotinu, neonikotinoidi utječu na živčani sustav insekata, ciljajući na nikotinski acetilkolinški receptor (nAChR), ionski kanal koji ima ključnu ulogu u živčanoj signalizaciji. Svi neonikotinoidi su visoko specifični za nAChR kukaca i imaju nisku toksičnost za kralježnjake. Neonikotinoidi su topljivi u vodi te ih biljke mogu preuzeti i distribuirati u sva tkiva. Ta svojstva omogućuju primjenu neonikotinoida na sjeme prije sadnje, čime se osigurava zaštita usjeva bez potrebe za ponovnim prskanjem. Međutim, prenošenje neonikotinoida u pelud i nektar znači da oprašivači mogu, prilikom traženja hrane, biti izloženi koncentracijama ovih spojeva koje su dovoljno visoke da izazove štetu organizmu ili njegovim funkcijama, ali nisu dovoljno visoke da izazovu smrt. [27]

Neonikotinoidi su sintetski insekticidi koji se široko primjenjuje u poljoprivredi radi zaštite različitih usjeva od napada insekata. Posebno su efikasni u suzbijanju insekata koji se hrane biljnim sokom poput lisnih uši, bijelih mušica i tripsa, kao i onih koji grizu biljno tkivo poput kukaca i ličinki određenih vrsta moljaca (Slika 2). Osim u poljoprivredi, neonikotinoide se koristi i za kontrolu parazita kod ljudi i životinja kao što su stjenice i buhe. [27]



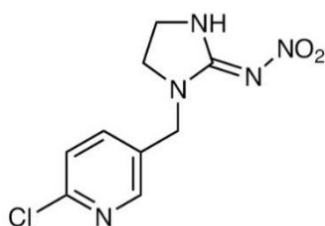
Slika 2. Primjeri insekata štetnika usjeva kontroliranih neonicotinoidnim insekticidima; gore lijevo: krumpirova lisna uš, gore desno: smeđi skakavac, dolje lijevo: srebrnolisna mušica, dolje desno: krumpirova zlatica [27]

Trenutno najzastupljeniji neonicotinoidi su imidaklopid, acetamiprid, tiametoksam dinotefuran i klotianidin. Neonicotinoidi se karakteriziraju relativno niskim rizikom za ne ciljane organizme i okoliš, istovremeno pokazujući visoku specifičnost prema ciljanim insektima te pružajući raznolike metode primjene. [25] Iako posjeduju izvrsna svojstva kao insekticidi, nedavno je javnost postala zabrinuta zbog mogućih štetnih učinaka korištenja ovih spojeva. Smatra se da predstavljaju opasnost za pčele, što je rezultiralo zabranom upotrebe neonicotinoidima tretiranog sjemena u nekim zemljama poput Slovenije, Njemačke i Francuske. Osim što utječu na pčele, neonicotinoidi su također pokazali potencijalnu opasnost za vodeni ekosustav zbog njihovog utjecaja na beskralježnjake kao što su školjke. Općenito, neumjeren i neprekidan unos neonicotinoida zbog njihove visoke sposobnosti otapanja u vodi, fotostabilnosti i topljivosti, predstavlja prijetnju za cjelokupni ekosustav. Zbog toga je Europska unija stavila pet neonicotinoidnih insekticida (imidaklopid, acetamiprid, tiaklopid, klotianidin i tiametoksam) na "Watch" listu, označavajući ih kao potencijalno opasne supstance. [28]

2.1.4. Imidaklopid

Imidaklopid [1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamin] je neonicotinoidni insekticid poznat po svojom izvrsnom sustavnom i kontaktnom djelovanju, što ga čini korisnim za tretiranje različitih prehrambenih usjeva, travnjaka, ukrasnih biljaka te za kontrolu buha i termita. [29] On je najistaknutiji i najrasprostranjeniji predstavnik neonicotinoidnih insekticida, koji se ističe svojom niskom postojanošću u tlu, visokom insekticidnom aktivnošću te niskom toksičnošću za sisavce. Neurofiziološka istraživanja su potvrdila da djeluje kao agonist receptora za nikotin i acetilkolin na postsinaptičkoj razini,

pokazujući inicijalnu stimulaciju postsinaptičkih membrana i naknadnu blokadu prijenosa živčanih impulsa. [19] Strukturna formula imidakloprida prikazana je na slici 3. [30]



Slika 3. Strukturna formula imidakloprida [30]

Imidakloprid (IMI) je bio prvi neonikotinoid odobren od strane Agencije za zaštitu okoliša u SAD-u (eng. *United States Environmental Protection Agency*, USEPA) za upotrebu kao pesticid. Fizičko-kemijske karakteristike IMI-ja su detaljno prikazane u tablici 1. Zbog snažnog insekticidnog djelovanja i sposobnosti kretanja kroz tlo, postoji mnogo načina primjene IMI-ja u poljoprivredi. To uključuje zaštitu sjemena, tretman tla i lišća raznih usjeva, kao i upotrebu u veterini kao aktivnog sastojka u tretmanu mačaka i pasa protiv parazita. [19] Proizvodi su dostupni u prahu, topljivim koncentratima, koncentratima suspenzije, granulama i prašcima. Stope primjene neonikotinoidnih insekticida mnogo su niže od starijih, tradicionalno korištenih insekticida. [26]

Tablica 1. Fizikalno-kemijske karakteristike imidakloprida [19]

Imidakloprid	
Kemijski naziv	[1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N- nitroimidazolidin-2 ilidenamin]
Sinonimi	BAY NTN 33893, Confidor, Gaucho, Admire, Provado
Molekulska formula	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂
Molarna masa	255,7 g/mol
Agregatno stanje, boja	čvrsto (prah), bijela
Točka vrelišta	144 °C
Konstanta disocijacije	Pokazuje vrlo slabo bazične osobine. Kompletno je protoniran samo u nevodenim otopinama kao vrlo jaka kiselina.
Topljivost u vodi	610 mg/L na 20°C
Relativna gustoća	1,41 g/cm ³ na 20°C
Brzina hidrolize	Stabilan u puferiranim otopinama na pH 5 i 7 na 25°C u mraku, polagana razgradnja na pH 9s vremenom poluraspada otprilike 1 godinu.
Fotokemijska razgradnja	Vrijeme poluraspada 57 min

2.2. Obrada otpadnih voda

Onečišćenje vode nastaje kada nepoželjni materijali uđu u vodene izvore, mijenjajući njihovu kvalitetu i imajući štetan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje. Voda je ključni prirodni resurs koji se koristi za piće i druge svrhe u svakodnevnom životu. Sigurna voda za piće je neophodna za očuvanje zdravlja ljudi diljem svijeta. Budući da voda djeluje kao univerzalno otapalo, ona često služi kao izvor infekcija. Prema informacijama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), čak 80% bolesti prenosi se putem vode. U mnogim zemljama voda koja se koristi za piće ne zadovoljava standarde propisane od strane WHO-a. Otprilike 3,1% smrtnih slučajeva povezano je s konzumiranjem nehigijenske i loše kvalitetne vode. [31]

Prema Zakonu o vodama Republike Hrvatske onečišćenje je: „izravno ili neizravno unošenje tvari ili topline u vodu i tlo izazvano ljudskom djelatnošću, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kakvoću vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima, koje dovodi do štete po materijalnu imovinu, remeti značajke okoliša, zaštićene prirodne vrijednosti ili utječe na druge pravovaljane oblike korištenja okoliša.“ [32]

Otpadne vode obuhvaćaju sve potencijalno onečišćene vode, uključujući oborinske, sanitarne i tehnološke vode. Oborinske onečišćene vode nastaju ispiranjem oborina s površina cesta, parkirališta ili drugih površina, postupnim otapanjem onečišćenja s tih površina te završavaju u sustavima javne odvodnje ili izravno u površinskim vodama. Sanitarne otpadne vode su vode koje se ispuštaju iz ugostiteljskih, stambenih, javnih objekata, vojnih prostora i drugih sličnih mjesta nakon uporabe. Većinom potječu od metabolizma kućanstava i ljudskih aktivnosti. Tehničke otpadne vode nastaju tijekom industrijskih procesa i ispuštaju se iz industrijskih postrojenja u sklopu različitih gospodarskih djelatnosti, osim sanitarnih i oborinskih onečišćenih voda. Komunalne otpadne vode predstavljaju vode iz sustava javne odvodnje koje sadrže oborinske vode, sanitarni otpad ili mješavinu sanitarnog otpada s tehničkim otpadom i/ili oborinskim vodama određenog naselja. [32]

Prema podrijetlu, otpadne vode se mogu klasificirati kao komunalne i industrijske, a prema razini onečišćenja kao slabo, umjereno i jako opterećene vode. Također, prema biološkoj razgradivosti, dijele se na lako, umjereno i teško razgradive, te toksične otpadne vode. Klasična obrada otpadnih voda ima za cilj smanjenje biokemijske potrošnje kisika (BPK5) te uklanjanje patogenih mikroorganizama i suspendiranih tvari. Dodatne metode obrade usmjerene su na eliminaciju toksičnih tvari, teško razgradivih spojeva i otopljenih tvari. Odabrani procesi obrade

otpadnih voda ovisi o količini, sastavu, potrebnoj namjeni obrađene vode ili ispuštanju u vodotok, te o ekonomskoj izvedivosti takvog postupka. [33]

Pročišćavanje otpadnih voda se provodi primjenom mehaničkih, fizikalnih, fizikalno-kemijskih i bioloških procesa kako bi se koncentracija onečišćenja smanjila na razinu koja nije štetna za život i zdravlje ljudi te kako bi se spriječile nepoželjne promjene u okolišu. Mehanički proces čišćenja predstavlja osnovni i najjednostavniji korak u postupku pročišćavanja. Njegova svrha je ukloniti krupnije nečistoće pomoću rešetki i/ili sita. Fizikalnim procesima pročišćavanja, taloženjem i flotacijom, uklanjaju se suspendirane tvari. Talženjem se uklanjaju krutine iz tekućine, dok je flotacija proces kojim se krute tvari iz tekućine izdvajaju podizanjem na površinu. Kemijskim procesima, neutralizacijom i koagulacijom, uklanjaju se koloidne tvari. Fizikalno-kemijskim procesima uklanjaju se otopljenje anorganske i organske tvari. Biološkim procesima se uklanjaju organske tvari na način da se u biološkom bazenu razvijaju mikroorganizmi (bakterije) koji za svoj rast koriste hranjive soli i organska onečišćenja iz otpadne vode. Proces obrade otpadnih voda obično se odvija kroz nekoliko faza, prilagođenih podrijetlu, vrsti i sastavu otpadnih voda. Također, ovisno o navedenim uvjetima biraju se uređaji za pročišćavanje. Klasifikacija procesa obrade otpadnih voda prikazana je u tablici 2. [7]

Tablica 2. Konvencionalni procesi obrade otpadnih voda [33]

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

2.2.1. Napredni oksidacijski procesi

Konvencionalni postupci koji se koriste za uklanjanje toksičnih organskih spojeva imaju nedostatke, poput visokih troškova kemikalija, potrebe za zbrinjavanjem viška aktivnog mulja ili odlaganjem organskih komponenti koje se ne mogu obnoviti i vratiti u proizvodni proces. Sve ovo zahtijeva dodatna ulaganja. Upravo zbog toga je prikladnije provoditi postupke kojima će se organske tvari potpuno oksidirati ili preoblikovati u neškodljiv oblik. [34]

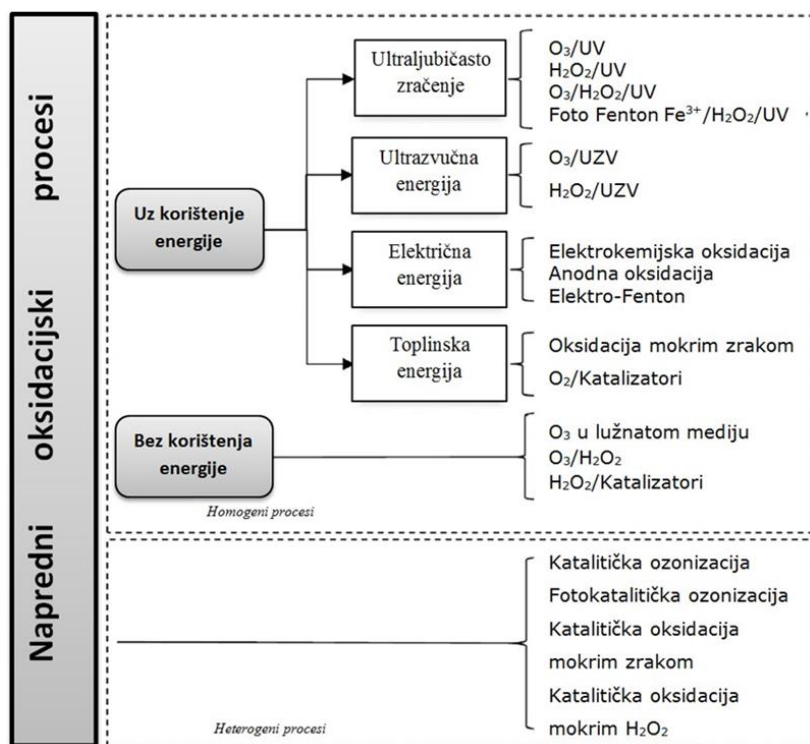
Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes* - AOPs) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade otpadne vode jer pokazuju veliki potencijal za uklanjanje brojnih onečišćivala, bilo u homogenim ili u heterogenim sustavima. [8]

Oksidacija je prijelaz jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva (elektron-donor) na oksidacijsko sredstvo (elektron-akceptor) koje ima veći afinitet prema elektronima. Ovi prijelazi elektrona dovode do kemijskih promjena oksidacijskog i redukcijskog sredstva (redoks-reakcija), a u nekim slučajevima mogu nastati i slobodni radikali odnosno kemijske vrste s neparnim brojem valentnih elektrona. Slobodni radikal je svaka kemijska vrsta (atom ili skupina) koja ima jedan ili više nesparenih elektrona što ih čini vrlo nestabilnim i vrlo reaktivnim. [35]

Zahvaljujući visokom standardnom redoks potencijalu od 2,80 V, hidroksilni radikali su znatno reaktivniji od ozona i klora, koji su često korišteni u procesima obrade pitke vode i otpadnih voda. Napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na:

- fotokemijske procese (UV/O₃, UV/H₂O₂)
- fotokatalitičke procese (UV/TiO₂, UV/ZnO)
- kemijske procese (O₃, O₃/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂)
- električne procese (visokonaponsko električno pražnjenje)
- mehaničke procese (ultrazvuk)

Ovi procesi mogu biti homogeni ili heterogeni te se mogu oslanjati na vanjski izvor energije ili ne (slika 4). [9]



Slika 4. Pregled naprednih oksidacijskih procesa [36]

Fotokemijski i fotokatalitički procesi podrazumijevaju stvaranje hidroksilnih radikala primjenom UV zračenja, uz prisutnost oksidansa poput ozona i/ili vodikovog peroksida ili katalizatora kao što su titanijev dioksid i cinkov oksid. OH radikali mogu također nastati zbog mehaničke energije poput ultrazvuka, kao i zbog upotrebe električne energije, kao što je visokonaponsko električno pražnjenje u kapljevitom mediju. [37]

Prednost ovih procesa je u njihovoj sposobnosti da brzo i efikasno mineraliziraju organske spojeve do vode i ugljikovog dioksida, uz minimalnu proizvodnju otpada, sve pri atmosferskom tlaku i pri sobnoj temperaturi. Ovi procesi mogu se koristiti samostalno ili kao dio sveobuhvatnog procesa obrade vode. [38] Međutim, nedostatak ovih tehnologija je u visokim troškovima te ponekad u potrebi za posebnim sigurnosnim mjerama zbog korištenja reaktivnih kemikalija i snažnih izvora zračenja. [9]

2.3. Heterogena fotokataliza

Fotokataliza je proces u kojem se elektromagnetsko zračenje (svjetlost) koristi za aktivaciju katalizatora. To je kombinacija kemijskih i katalitičkih reakcija koje se odvijaju u prisustvu svjetla. Proces je otkriven 1960-ih godina kada je japanski znanstvenik Fujishima otkrio da svjetlom ozračen metal titan može razgraditi molekulu vode na kisik i vodik. Tijekom istog perioda, mnoge istraživačke grupe proučavale su fotoinducirane fenomene na

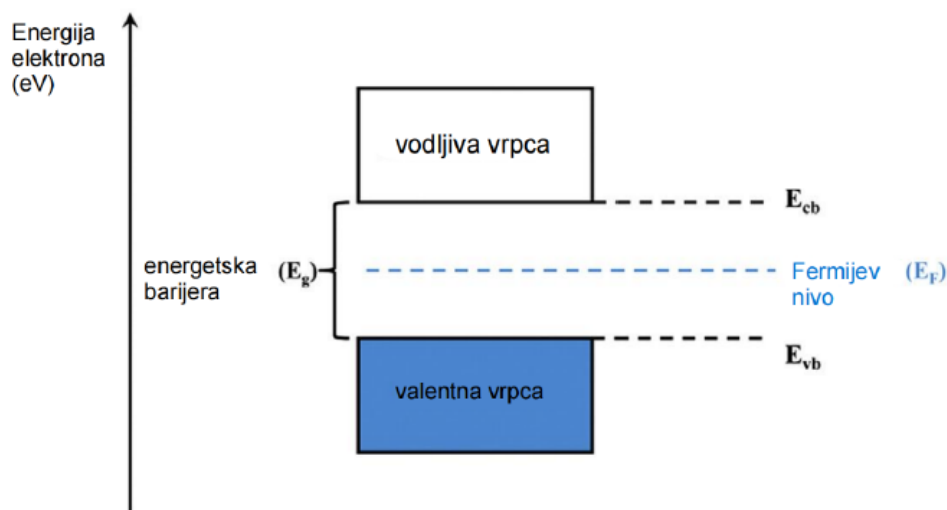
poluvodičkim čvrstim tvarima poput TiO_2 i ZnO , posebno pod UV zračenjem. [39] Fotokatalizator je tvar koja, nakon apsorpcije svjetlosnih kvanta, ulazi u pobuđeno stanje te aktivno sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, stvarajući reakcijske međuprodukte. [40]

Heterogena fotokataliza je podvrsta katalize koja se odnosi na kemijske procese katalizirane čvrstim poluvodičem uz djelovanje svjetlosti. Heterogenost proizlazi iz razlike u fazi između onečišćenja, koje se nalazi u vodenoj fazi, i fotokatalizatora, koji je u krutoj fazi. [10] Stoga, kao jedna od naprednih oksidacijskih procesa (AOPs), implicira stvaranje visoko reaktivnih privremenih oblika ili radikala na površini fotokatalizatora, obično poluvodiča, pod utjecajem svjetlosti visoke energije. S obzirom na ovu karakteristiku, heterogena fotokataliza pokazuje potencijal kao inovativna i obećavajuća tehnologija za obradu otpadnih voda koje sadrže organska onečišćivala. [11]

Prednosti poluvodičke fotokatalize u odnosu na druge oksidacijske procese ogledaju se u sljedećem:

- a) temelji se na uporabi niskoenergetskog ultraljubičastog zračenja za aktivaciju fotokatalizatora
- b) omogućava potpunu mineralizaciju različitih organskih spojeva, uključujući i spojeve s ograničenom biorazgradljivošću
- c) za razliku od mnogih katalitičkih procesa koji zahtijevaju visoke temperature i tlakove, fotokatalitički procesi odvijaju se pri blagim uvjetima, uglavnom pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku [41]

Elektronsku strukturu poluvodiča karakterizira potpuno popunjena vrpca, koja je blizu, ali odvojena od nepopunjene vrpce malim energetskim područjem. Valentna vrpca (eng. *valent band*, VB) je potpuno popunjena, dok je vodljiva vrpca (eng. *conductive band*, CB) prazna, a između njih postoji zabranjena zona (E_g) (slika 5). [11] Pri sobnoj temperaturi, rijetko se događa termičko pobuđivanje elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za takvo pobuđivanje ovisi o širini zabranjene zone te je karakteristična je za svaki poluvodički materijal. [40]



Slika 5. Prikaz strukture energetskeg pojasa poluvodičkog materijala [10]

2.3.1. Mehanizam heterogene fotokatalize

Fotokatalitička reakcija sastoji se od tri osnovna koraka:

- (1) ekscitacija nositelja naboja pod svjetlosnim osvjetljenjem
- (2) razdvajanje i difuziju nositelja naboja na površinu
- (3) fotokatalitička reakcija na površini fotokatalizatora

Mehanizam heterogene fotokatalize uključuje niz oksidacijskih i redukcijских reakcija na površini fotokatalizatora, obično poluvodiča. U prvom koraku, kada se poluvodički materijal izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, jednakom ili većom od energije zabranjene zone poluvodiča ($h\nu \geq E_g$), slobodni elektroni (e^-_{CB}) bit će pobuđeni iz valentne u vodljivu vrpca, pri čemu nastaje šupljina (h^+_{VB}). Kao rezultat, nastaje fotopobuđeni par elektron-šupljina. Prilikom upotrebe fotokatalizatora TiO_2 , koji obično ima energiju zabranjene zone od oko 3,2 eV (anatazna faza) ili 3,0 eV (rutilna faza), da bi se prevladala ta zona, svjetlosna valna duljina mora biti kraća od 400 nm (anatazna faza) ili 420 nm (rutilna faza). [11] Zbog prisutnosti pozitivno nabijenih šupljina u valentnoj vrpci i negativno nabijenih elektrona u vodljivoj vrpci, oksidacijsko-redukcijske reakcije događaju se na površini poluvodiča. Nakon nastanka para elektron-šupljina, oni zatim mogu migrirati na površinu katalizatora i biti zarobljeni na različitim mjestima. Točnije, fotogenerirani elektroni mogu dodatno reducirati adsorbirane molekule na površini katalizatora, kao što su O_2 ili organske molekule. Pritom se O_2 reducira u

superoksidni radikalni anion $O_2^{\bullet-}$. S druge strane, fotogenerirane šupljine mogu oksidirati molekule vode kako bi stvorile reaktivne vrste kisika poput hidroksilnih radikala (OH^{\bullet}) i vodikovog peroksida, kao i oksidirati organske onečišćivače. Parovi elektron-šupljina mogu se rekombinirati umjesto da sudjeluju u površinskim reakcijama, što smanjuje učinkovitost fotokatalitičke reakcije.

Mehanizam heterogene fotokatalize (slika 6) može se prikazati na sljedeći način:

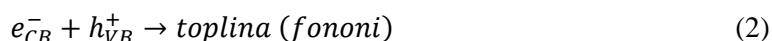
(1) Generiranje nositelja naboja:

Apsorpcija kvanta svjetlosti koji je jednak ili veći od širine zabranjene zone poluvodiča rezultira stvaranjem nositelja naboja, odnosno generiranjem elektrona (e^-_{CB}) i šupljina (h^+_{VB}), što se može postići unutar femtosekundi.



(2) Rekombinacija nositelja naboja:

Fotogenerirani elektroni mogu se rekombinirati u rasponu od mikrosekundi do nanosekundi, dok se šupljine se mogu rekombinirati brzo u nekoliko nanosekundi.



(3) Stvaranje reaktivnih spojeva kisika:

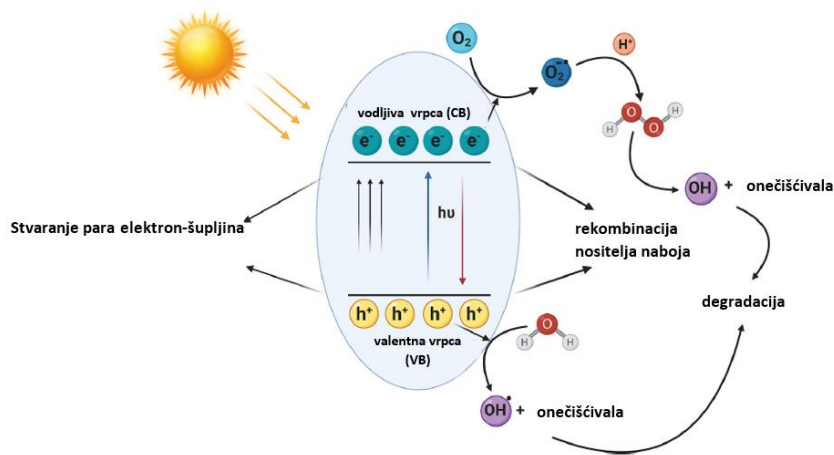
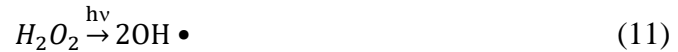
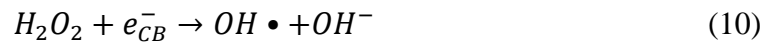
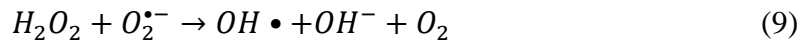
Hidroksilni radikali nastaju disocijativnom kemisorpcijom vode na površini katalizatora nakon čega slijedi oksidacija adsorbiranog OH^- .



Superoksid ($O_2^{\bullet-}$) i hidroperoksidni radikali (HO_2^{\bullet}) nastaju redukcijom adsorbiranih molekula O_2 .



HO_2^{\bullet} radikal djeluje kao akceptor elektrona koji može generirati vodikov peroksid (H_2O_2). H_2O_2 djeluje kao oksidacijsko sredstvo i smanjuje brzinu rekombinacije elektrona i šupljina hvatanjem fotoinduciranih elektrona, što povećava učinkovitost procesa fotokatalitičke oksidacije. Nastali H_2O_2 oksidira adsorbirani kisik i reagira s dostupnim nositeljima naboja, ali također može reagirati s fotonima, što dovodi do stvaranja OH^{\bullet} radikala. [42]



Slika 6. Osnovni mehanizam razgradnje organskih onečišćivala poluvodičima. [43]

2.3.2. Kinetika fotokatalitičke razgradnje

Pravilno proučavanje kemijske kinetike heterogene fotokatalize izuzetno je značajno jer pruža uvid u brzinu reakcije i protoka, odnosno ključne kriterije za procjenu fotokatalitičke aktivnosti. To nam omogućuje da optimiziramo fotokatalitičku reakciju primjenom odgovarajućeg kinetičkog modela za tumačenje eksperimentalnih podataka. [11]

Prilikom proučavanja kinetike u heterogenih fotokatalitičkim sustavima, polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator odnosno fotokatalizator, gotovo ne mijenja tijekom reakcije, a pojava kemisorpcije je nužan proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Shodno tome, eksperimentalno istraživanje kinetike takvih reakcija uključuje određivanje reakcijske površine, brzine reakcije na površini fotokatalizatora i ukupne brzine koja predstavlja rezultantu svih sudjelujućih procesa, što obuhvaća reakciju na površini fotokatalizatora te odgovarajuće fizičke procese prijenosa. [40]

Proces fotokatalitičke razgradnje organskih onečišćivala sastoji se od pet koraka:

- (1) Prijenos mase organskih onečišćivala iz mase fluida do površine fotokatalizatora.
- (2) Adsorpcija onečišćivala na fotonom pobuđenu površinu fotokatalizatora.
- (3) Fotokatalitička reakcija na površini fotokatalizatora.
- (4) Desorpcija međuprodukata ili produkata razgradnje s površine katalizatora.
- (5) Prijenos nastalih međuprodukata i produkata s površine katalizatora u masu fluida.

Najsporiji korak određuje ukupnu brzinu reakcija koje se izvode tijekom razgradnje organskih tvari. Koraci prijenosa mase (1) i (5) vrlo su brzi u usporedbi s reakcijskim koracima (2), (3) i (4). Stoga koraci (2), (3) i (4) ne ograničavaju odnosno ne utječu na ukupnu brzinu fotokatalitičkih reakcija. [44]

Postoje dva uobičajena pristupa tumačenju kinetike fotokatalitičkih reakcija: Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički model i Eley-Ridealov mehanistički model. Većina istraživača prihvaća Langmuir-Hinshelwoodov (L-H) model, koji se temelji na pretpostavci da se fotokatalitička oksidacija događa na površini poluvodiča. Drugi model, s druge strane, pretpostavlja difuziju hidroksilnih radikala u masu fluida, gdje dolazi do reakcije sa spojevima koji se razgrađuju. [40]

Za primjenu Langmuir-Hinshelwoodova modela u fotokatalitičkoj reakciji potrebno je ispunjavati jedan od sljedećih uvjeta:

- Reakcija se odvija između dvije adsorbirane komponente radikala i organskih tvari.
- Reakcija se odvija između radikala u vodi i adsorbiranih organskih tvari.
- Reakcija se odvija između radikala na površini i organskih tvari u vodi.
- Reakcija se odvija i s radikalima i s organskim tvarima u vodi.

Prema Langmuir-Hinshelwoodovom modelu brzina fotokatalitičke reakcije, r_A ($\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$), proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine katalizatora molekulama organskog spoja, θ_A (izraz 12).

$$r_A = k\theta_A = \frac{kKc_A}{(1+Kc_A)} \quad (12)$$

Pri čemu je konstanta brzine reakcije označena s k ($\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$), koncentracija organske spoja s c_A (mol dm^{-3}), a Langmuirova adsorpcijska konstanta s K ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Uvrštavanjem izraza (12) u reaktorski model kotlastog reaktora i integriranjem, dobiva se izraz (13).

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) + K(c_{A0} - c_A) = kKt \quad (13)$$

Parametri c_{A0} i c_A označavaju koncentracije organskog spoja u vremenima 0 i t .

Izraz (13) opisuje kinetičku jednadžbu za reakcije prvog i nultog reda, pri čemu o početnoj koncentraciji reaktanata ovisi doprinos ukupnoj brzini. Pri vrlo niskim koncentracijama reaktanata, drugi član postaje zanemariv, pa vrijedi izraz (14).

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = k' t \quad (14)$$

k' predstavlja prividnu konstantu brzine reakcije pseudo prvog reda ($k'=kK$). Jednadžba (14) pokazuje linearnu ovisnost logaritamske vrijednosti koncentracije i vremena ozračivanja. Kod viših koncentracija reaktanta, odnosno kada se postigne zasićenje površine katalizatora molekulama reaktanta ($Kc_{A0} \gg 1$), prethodni izraz može biti pojednostavljen do izraza za kinetiku nultog reda (izraz 15). [11]

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

Pored karakteristika fotokatalizatora kao što su veličina čestica, struktura i morfologija, na brzinu i učinkovitost heterogenih fotokatalitičkih procesa utječe niz različitih parametara poput temperature, pH otopine, koncentracije i vrste fotokatalizatora, koncentracije i vrste reaktanata, adsorpcijskog kapaciteta fotokatalizatora, intenziteta i valne duljine izvora zračenja, koncentracije oksidansa, načina primjene fotokatalizatora (suspendirani/imobilizirani sustavi) te izvedbe reaktora. [45]

2.3.3. Fotokatalitički reaktori

Izvedba fotokatalitičkog reaktora vrlo je kompleksna, ovisno o procesu za koji se planira primijeniti. Od mnogih čimbenika koji značajno utječu na izvedbu, posebno se ističu:

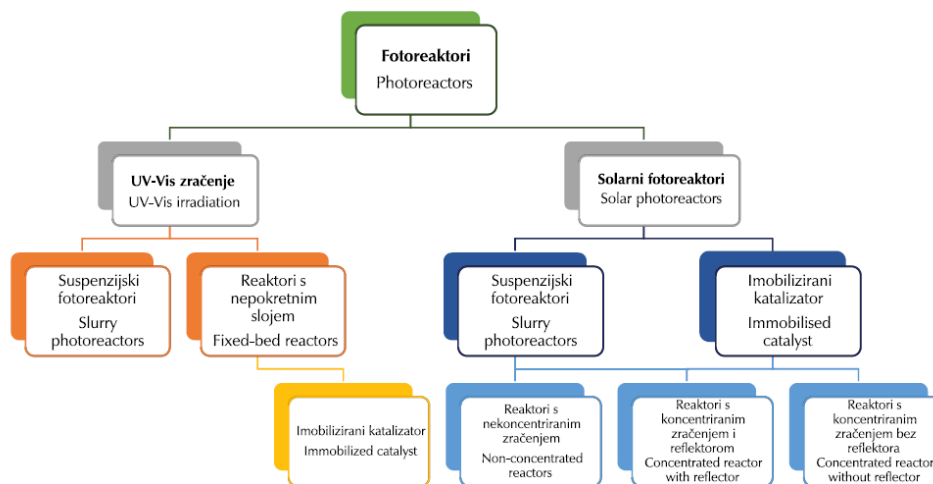
- (a) potreba za postizanjem odgovarajuće interakcije između zračenja, katalizatora i reakcijske smjese
- (b) izvor i položaj UV-zračenja
- (c) vrsta katalizatora, njegova raspodjela i način primjene unutar reaktora [40]

Osim toga, drugi važni parametri koji utječu na rad fotoreaktora su način rada, faze prisutne u reaktoru, hidrodinamičko ponašanje te sastav i radni uvjeti reakcijske smjese. [46] Na učinkovitost fotokatalitičkog reaktora utječu brzina prijenosa tvari, brzina reakcije i reakcijska površina na kojoj se odvija reakcija. Idealni fotoreaktor bi trebao imati veliku specifičnu površinu, optimalan izvor svjetlosti koji direktno obasjava reakcijsku površinu te veliku brzinu prijenosa tvari ili učinkovito miješanje/strujanje. [44]

Fotokatalitički reaktori za obradu voda mogu se, s obzirom na osnovne izvedbene značajke, podijeliti u tri karakteristične skupine prema:

- položaju fotokatalizatora unutar reaktora (suspenzijski i imobilizirani)
- položaju izvora zračenja u odnosu na reaktor (reaktori s vanjskim izvorom svjetlosti i reaktori s uronjenim izvorom svjetlosti)
- izvoru zračenja (UV ili Sunčevo zračenje)

Pojednostavljen prikaz različitih izvedbi fotokatalitičkih reaktora dan je na slici 7. [41] Također, fotokatalizatori se mogu podijeliti i prema geometriji (cijevni, anularni, pločasti) te načinu rada (šaržni i protočni). [47]



Slika 7. Potencijalna podjela fotokatalitičkih reaktora [41]

Fotokatalitički reaktori sa suspendiranim slojem katalizatora ili suspenzijski fotoreaktori često su predmet istraživanja u kontekstu obrade voda, posebice u laboratorijskim uvjetima u početnim fazama istraživanja. Ovaj tip reaktora pokazuje poboljšanu učinkovitost u usporedbi s reaktorima s imobiliziranim slojem katalizatora, zahvaljujući većoj dostupnosti aktivnih centara fotokatalizatora molekulama reaktanata. [41] Nadalje, reaktori sa suspendiranim fotokatalizatorom obično imaju jednostavan dizajn, omogućuju učinkovit prijenos tvari i visok omjer osvijetljene površine fotokatalizatora u odnosu na volumen reaktora. Također,

ekonomski su isplativiji, jer je potrebna manja masa fotokatalizatora za reakciju u usporedbi s reaktorima s imobiliziranim slojem. Osim toga, osiguravaju učinkovit prijenos topline i nizak pad tlaka u reaktoru. [48] Glavni nedostatak odnosno problem ovih reaktora leži u naknadnom procesu uklanjanja fotokatalizatora iz vodene suspenzije nakon provedene fotoreakcije, što proces čini složenijim te dovodi u pitanje njegovu ekonomsku isplativost. Jedno od mogućih rješenja za odvajanje fotokatalizatora iz reakcijskog medija obuhvaća korištenje fotokatalitičkog membranskog reaktora. Ovaj pristup donosi dodatne prednosti, uključujući kontinuirano izvođenje procesa te mogućnost rada pri različitim vremenima zadržavanja molekula onečišćivala unutar reaktora. [41]

Fotokatalitički reaktori s imobiliziranim slojem katalizatora imaju veliku mogućnost primjene za pročišćavanje voda i zraka. Naime, fotokatalizator se nanosi na prikladan nosač, obično u obliku tankog filma, zahvaljujući djelovanju fizičke površinske sile ili kemijske veze. U pojednostavljenim izvedbama ovih reaktora, fotokatalizator se nanosi na stijenke reaktora neposredno uz izvor zračenja ili na odgovarajući nosač fotokatalitičkog sloja. Ova vrsta fotoreaktora, koja se ubraja u protočne tipove, omogućava kontinuirani rad te se ističe jednostavnom izvedbom i odsutnošću potrebe za separacijom fotokatalizatora iz reakcijske smjese. Nedostaci fotoreaktora s imobiliziranim slojem su mala specifična površina fotokatalizatora s obzirom na ukupni volumen reaktora, izazovi vezani uz manje iskorištenje zračenja uslijed raspršenja zračenja u dodiru s imobiliziranim slojem fotokatalizatora, ograničenja povezana s otporom prijenosu tvari između faza te mogućnost deaktivacije fotokatalizatora. [41]

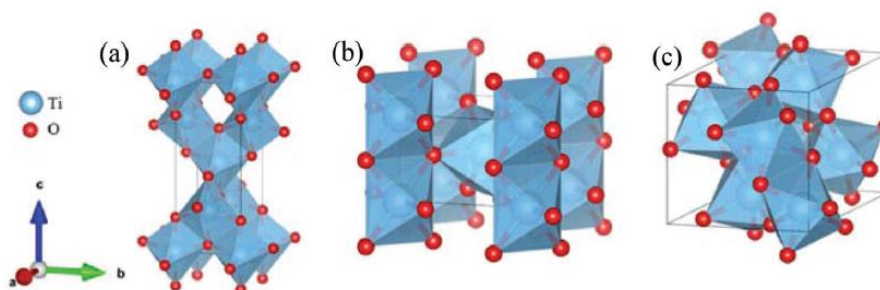
2.4. Značajke TiO₂ fotokatalizatora

Idealni poluvodički fotokatalizator za obradu otpadnih voda trebao bi biti fotokatalitički aktivan, kemijski i biološki inertan, jednostavno proizveden, pristupačan i sposoban aktivirati se Sunčevim svjetlom. Fotokatalitička učinkovitost poluvodičkog materijala određena je faktorima poput veličine čestica, specifične površine, stabilnosti, širine zabranjene zone, životnog vijeka parova elektron-šupljina te ostalih fizikalnih i kemijskih svojstava. [49] Kod procesa heterogene fotokatalize koriste se različite skupine čvrstih poluvodiča, uključujući okside (TiO₂, ZnO, CeO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZrO₂ i V₂O₅) i sulfide (CdS i ZnS). Ipak, mnogi od tih poluvodiča karakteriziraju široke zabranjene zone, što zahtijeva visoku energiju za pokretanje fotokatalitičkih kemijskih reakcija. [44]

Titanijev (IV) oksid (TiO₂) je izvrstan poluvodički materijal koji se najviše proučava i naširoko koristi u značajnim fotokatalitičkim reakcijama zbog visokog redoks potencijala,

visoke reaktivnosti, veće učinkovitosti, kemijske i toplinske stabilnosti, netoksičnosti, jednostavne sinteze i niske cijene. TiO_2 je n-tip poluvodičkog materijala, zbog nedostatka kisika. Navedena svojstva ga čine kandidatom za potencijalne široke primjene u kemijskim sensorima, fotokatalizatorima, litijevim baterijama i solarnim ćelijama. [12] Danas se TiO_2 fotokataliza koristi u različitim primjenama i proizvodima u područjima zaštite okoliša i energije, uključujući sterilizaciju, samočišćenje površine, sustave za pročišćavanje zraka i vode, razvijanje vodika i fotoelektro/kemijsku pretvorbu, a sve zahvaljujući njegovim izvanrednim fizikalnim i kemijskim svojstvima. [11]

TiO_2 se javlja u tri različite kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit (slika 8). Zabranjena zona brukita i anataza iznosi 3,2 eV, a rutila 3,0 eV. Na temelju svojstava koje poboljšavaju fotokatalitičku aktivnost kao što su značajan razmak pojasa, prisutnost hidroksilnih skupina, velika površina i visoka poroznost, anataz je najočekivaniji oblik među polimorfnim vrstama TiO_2 . Brukitna faza je rijetka, nestabilna i ne sadrži katalitičke materijale. Rutil je čest oblik TiO_2 stabilan pri visokim temperaturama, dok je anataz stabilan pri niskim temperaturama. Nadalje, anataz postaje stabilniji od rutila kada promjer čestice postane manji od 14 nm. Komercijalno dostupan TiO_2 naziva se Degussa P25 titanijev dioksid, koji sadrži 75% anataza i 25% rutila. [12]



Slika 8. Kristalne strukture anataza (a), rutila (b) i brukita (c) TiO_2 faze. [12]

Usprkos izvrsnim svojstvima i fotokatalitičkom učinku, TiO_2 kao katalizator još uvijek ima nedostatke. Prvenstveno, može se pobuditi samo UV svjetlom ($\lambda < 387$ nm), što ograničava njegovu primjenu pod sunčevim svjetlom, budući da solarni spektar sadrži samo 4 % UV svjetla. Nadalje, rekombinacija fotogeneriranih nositelja naboja (elektrona i šupljina) predstavlja glavno ograničenje u fotokatalizi poluvodiča. Kada dođe do rekombinacije, fotogenerirani elektroni i šupljine ne reagiraju s adsorbiranim vrstama, već se rekombiniraju na valentnoj vrpici (VB), smanjujući time ukupnu kvantnu učinkovitost. Kako bi se prevladali ovi

nedostaci, razvijene su različite strategije koje se mogu klasificirati u tri vrste: morfološke modifikacije, kemijske modifikacije i kompozitni sustav. [11]

U kontekstu morfološke modifikacije, veličina čestica i poroznost TiO_2 fotokatalizatora, kao i njegova mikrostruktura (sfera, vlakno, cijev i ploča), mogu se precizno kontrolirati prilagodbom sintetskih uvjeta odgovarajućom metodom. Titanijev dioksid s prilagođenom morfologijom pruža prednosti velike površine i smanjenja rekombinacije nositelja naboja, što rezultira poboljšanom fotokatalitičkom izvedbom. Premda je morfološka modifikacija značajno poboljšala fotokatalitičku izvedbu, kemijska modifikacija i dalje je potrebna kako bi se razvio TiO_2 fotokatalizator koji je aktivan na vidljivom svjetlu. Jedna od najčešće korištenih kemijskih modifikacija je doping. Doprinos nemetalnog ili metalnog elementa nanomaterijalu TiO_2 može učinkovito suziti njegovu zabranjenu zonu, što rezultira apsorpcijom vidljive svjetlosti. Pored toga, još jedna široko korištena kemijska modifikacija je spajanje različitih poluvodiča u kompozitni sustav. [11] Dopiranje obično uključuje prijelazne metale, rijetke metale, plemenite metale i nemetale. Metalni ioni uključujući V, Zn, Cr, Mn, Al, Co, Fe, Ni, Ag, Au, Pt, Pd, Bi uglavnom su korišteni za dopiranje s TiO_2 kako bi se smanjila energija zabranjene zone te kako bi došlo do pomicanja apsorbiranih valnih duljina prema vidljivom spektru što rezultira velikim povećanjem učinkovitosti fotokatalize. No, ukoliko se za dopiranje koriste prevelike koncentracije metala, može doći do smanjenja učinkovitosti procesa zbog pojave novih mjesta za rekombinaciju. Kvantna učinkovitost može se poboljšati nemetalnim (N, S, C, F i Cl) dopiranjem tako što se spriječi rekombinacija elektrona i šupljina te poveća redoks potencijal $\text{OH}\cdot$. Dopiranjem TiO_2 s dušikom može se smanjiti energija zabranjene zone na 2,20 eV. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 dopiranog dušikom povećava se zbog popunjavanja TiO_2 rešetke dušikovim atomima i pomicanja apsorpcije prema vidljivom spektru. Ugljik i sumpor kao dopanti također pomiču apsorpciju TiO_2 prema vidljivom području. [44]

S ciljem prevladavanja nedostataka, razvila se i modifikacija koja uključuje uparivanje različitih poluvodiča u kompozitni sustav. Sinteza poluvodičkih kompozita provodi se različitim tehnikama poput sol-gel metode, precipitacije, anionske izmjene, mokre i kemijske depozicije, mokre impregnacije, hidrotermalne sinteze i drugim. Nastanak ovakvih kompozita postiže se kombiniranjem dva poluvodička materijala koji imaju različite energije valentnih i vodljivih vrpca. Nadalje, glavni uvjet je da poluvodiči imaju različite zabranjene zone, te da onaj s užom zabranjenom zonom apsorbira u vidljivom području spektra. Optimalna kombinacija postiže se kada se najviša energetska razina valentne vrpce podudara s najnižom energetskom razinom vodljive vrpce. [50] Sintetizirani kompozitni sustavi smatraju se

obećavajućim materijalima za razvoj visokoučinkovitog fotokatalizatora aktiviranog vidljivim svjetlom, jer mogu kompenzirati nedostatke pojedinih komponenti i inducirati sinergistički učinak, smanjujući stope rekombinacije fotogeneriranih parova elektrona i šupljina te značajno pojačavajući fotokatalitičku aktivnost. [11]

2.5. Nosači fotokatalizatora

Nosači su materijali koji služe za potporu i pojačavanje svojstava aktivnih tvari, kao što su katalizatori, u ovom slučaju TiO_2 . Oni doprinose boljoj disperziji katalizatora, povećaju površinu te unaprjeđuju kontakt između katalizatora i reaktanata. Za imobilizaciju TiO_2 , koriste se dvije glavne vrste nosača: porozni i keramički nosači. Porozni nosači se odlikuju velikom specifičnom površinom i poroznom strukturom, čime se omogućava učinkovita adsorpcija TiO_2 i potiču učinkovite reakcije. Porozni nosači u materijali poput perlita, zeolita, aktivnog ugljena i alumosilikata. Keramički nosači, poput aluminijevog oksida (alumina) i cirkonijevog oksida (cirkonija), također se često koriste za fiksiranje TiO_2 zahvaljujući svojoj visokoj stabilnosti na povišenim temperaturama, što ih čini idealnima za industrijsku upotrebu. [51]

2.5.1. Perlitni nosač

Perlit je staklasta vulkanska stijena koja se većinom sastoji od amornog silicijevog dioksida, SiO_2 (70-76 %) te drugih metalnih oksida u manjem udjelu (Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3). U svojoj strukturi sadrži 2-6 % kemijski vezane vode. Zahvaljujući vezanoj vodi u njegovoj strukturi, uslijed zagrijavanja zrnca perlita na temperaturu iznad točke omekšavanja ($\sim 700^\circ\text{C}$), prvobitni volumen povećava za od 4 do 20 puta, dok voda isparava, stvarajući put iz zrna. Nakon ekspanzije, zrnca perlita postaju bijela, pjenasta i lomljiva, s izuzetno niskom gustoćom zbog formiranja velike mreže zračnih mjehurića. Ekspandirani perlit predstavlja lagani materijal s izuzetno niskom nasipnom gustoćom. Posjeduje vrhunska toplinska i zvučna izolacijska svojstva, vatrootporan je, porozan, kemijski inertan, a njegova svojstva ostaju nepromijenjena tijekom vremena. [52]

Glavni poznati svjetski izvori perlita (oko 70 %) nalaze se duž obale Egejskog mora u Turskoj. Komercijalni perlit se proizvodi zagrijavanjem mljevenog i prosijanog materijala na 760°C - 1100°C . Često se koristi kao sastojak u mješavinama tla te kao samostalan medij za rast. Proizvodi se u različitim granulacijama, pri čemu su najčešće dostupne veličine promjera zrna 0-2,0 mm i 1,5-3,0 mm. Različite granulacije perlita razlikuju se po svojim fizičkim karakteristikama. Zbog zatvorenih zračnih džepova, ekspandirani perlit je vrlo lagan te ima nasipnu gustoću od $0,1 \text{ g/cm}^3$. Vrlo je porozan i može zadržati 3-4 puta veću težinu u vodi.

Perlit je neutralan s vrijednosti pH od 7,0 do 7,5, ali nema kapacitet puferiranja i ne sadrži mineralne hranjive tvari. Neutralnost i inertnost perlita čine ga pogodnim medijem za procjenu učinkovitosti različitih oblika i razina hranjivih tvari. Također, s obzirom da je inertan, recikliranje perlita ne uzrokuje ekološke poteškoće. [52]

Zbog svoje niske toplinske vodljivosti, visoke apsorpcije zvuka, male gustoće i otpornosti na vatru, žbuke s perlitnim agregatom donose brojne prednosti u usporedbi s konvencionalnim žbukama. Više od polovice proizvedenog perlita nalazi primjenu u građevinskoj industriji, posebice kao agregat u izolacijskim pločama, žbukama i betonu. U kriogenim primjenama (na izuzetno niskim temperaturama), perlit se koristi za izolaciju spremnika za ukapljeni plin. Ekspandirani perlit ima ulogu medija za ukorjenjivanje, kondicioniranje tla, kao nosača za herbicide, insekticide i kemijska gnojiva. Perlit određenih veličina koristi se kao pomoćno sredstvo u filtriranju vode i drugih tekućina, u preradi hrane te u farmaceutskoj proizvodnji. Također, ekspandirani perlit se upotrebljava kao punilo u bojama, emajlima, glazurama, plastici, smolama i gumi, katalizator u kemijskim reakcijama, abraziv te sredstvo u smjesama za cementiranje naftnih bušotina. [53]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada istražiti je fotokatalitičku razgradnju neonikotinoidnog insekticida imidakloprida u vodenoj otopini primjenom TiO₂ fotokatalizatora vezanih za perlitni nosač. Kao modelna komponenta korišten je imidaklopid, a eksperiment je proveden u čaši koja simulira kotlasti (šaržni) reaktor s recirkulacijom reakcijske smjese. U eksperimentima je korišten heterogeni fotokatalizator, a radi se o UV-C modificiranom TiO₂ koji je imobiliziran na granulama perlita. Statistički plan eksperimenta (tablica 4), dobiven pomoću softverskog paketa *Design Expert*, a ispitan je utjecaj pH (3, 6, 9), intenziteta zračenja (6, 12, 18 mW/cm²) i tipa katalizatora (-1, 0, 1) na učinkovitost reakcije.

U eksperimentu su istraživani sljedeći katalizatori:

- heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm, koji je podvrgnut metodi impregnacije dvaput (1)
- heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm, koji je podvrgnut metodi impregnacije jedanput (0)
- heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličina čestica 1 mm, koji je podvrgnut metodi impregnacije jedanput (-1)

Svi eksperimenti provedeni su koncentraciji imidakloprida od 10 ppm. Kemikalije koje su se koristile prilikom izvođenja eksperimenta prikazane su u tablici 3

Tablica 3. Kemikalije korištene u eksperimentu

Kemikalija	Proizvođač
Ultračista voda	-
TiO ₂ – titanijev dioksid, P25 (75% anataz, 25% rutil)	Degussa/Evonik
Etanol, EtOH [w = 96%]	Gram-mol
Dušična kiselina, HNO ₃ , konc.	Gram-mol
w (imidaklopid) = 20%]	Boxer 200 SL, Chromos Agro d.d.
Perlit	Agro

Tablica 4. Plan eksperimenta

Eksperiment	Tip katalizatora	Intenzitet zračenja[mW/cm²]	pH vrijednost
1	-1	6	6
2	0	18	9
3	-1	12	3
4	0	12	6
5	1	12	3
6	0	6	9
7	-1	12	9
8	-1	18	6
9	0	18	3
10	1	18	6
11	0	6	3
12	1	12	9
13	1	6	6

3.1. Imobilizacija fotokatalizatora metodom impregnacije

Fotokatalizator TiO₂, prehodno izložen djelovanju UV-C svjetla, imobiliziran je na granule perlita metodom impregnacije. Analizom sita utvrđen je granulometrijski sastav perlita. Korištena su okrugla metalna sita promjera očica 1,0 mm, 1,60 mm i 2,50 mm. Dobivene su 3 frakcije veličina čestica 1 mm, 1,6 mm i 2,5 mm. Nakon toga, odvagano je po 2 g od svake frakcije, te je svaka frakcija isprana u deioniziranoj vodi uz propuhivanje zrakom (slika 9) i stavljena na sušenje u sušionik. Za impregnaciju fotokatalizatorom TiO₂ korištene su odvage perlita mase 2 g.

U prvom koraku se dodaje 0,5 g praha TiO₂ u 18 mL etanola, pri čemu nastane disperzija, kojoj se potom doda 1,5 mL razrijeđene dušične kiseline. Tako dobivena suspenzija podvrgava se ultrazvučnom djelovanju odnosno sonikaciji (Elmasonic S, bez grijanja) u trajanju od 5 min kako bi se razdvojile flokulirane čestice (slika 10).



Slika 9. Frakcije perlita korištene za pripremu heterogenog fotokatalizatora

Potom se suspenziji dodaje 2 g granula perlita koje su prethodno isprane u deioniziranoj vodi uz propuhivanje zrakom nekoliko minuta, kako bi se uklonila prašina i zdrobljene perlitne granule. Dobivena smjesa miješa se 30 minuta, pri čemu miješanje treba biti blago kako bi se izbjegla mehanička oštećenja. U završnoj fazi impregnacije, granule perlita se filtriraju i važu. Nakon toga se stavljaju u sušionik te na kalciniranje na temperaturi od 450 °C kao zadnji postupak obrade pri dobivanju katalizatora. Sve 3 frakcije perlita podvrgnute su ovom postupku. Na frakciju perlita reda veličine 1 mm, nanesen je 1 sloj TiO_2 , dok su na frakcije reda veličine 1,6 mm i 2,5 mm nanesena 2 sloja TiO_2 . No, fotokatalizatori s perlitnim nosačem veličine čestica 1,6 mm i 2,5 mm, vizualno su bili dosta slični, pa su prilikom provedbe eksperimenta korišteni fotokatalizatori s perlitnim nosačem veličine čestica 1 mm s jednim slojem TiO_2 (-1), 2,5 mm s jednim slojem TiO_2 (0) i 2,5 mm s dva 2 sloja TiO_2 (1) (slika 11).



Slika 10. Prikaz sonikacije uzorka i uređaja za sonikaciju (Elmasonic S)



Slika 11. Dobiveni katalizatori na bazi perlita

3.2. Opis eksperimentalnog sustava i izvedbe mjerenja

Eksperimenti su provedeni u kristalizerki od 250 mL, koja predstavlja jednostavnu izvedbu kotlastog reaktora. Prilikom provođenja eksperimenta, reakcijska smjesa se pomoću peristaltičke pumpe kontinuirano recirkulirala. Kao izvor zračenja korišteni su UVA-LED moduli snage 20W i valne duljine 365 nm, koji su bili spojeni na izvor napona (DC Power Supply, UNI-T UTP3303). Intenzitet zračenja se kontrolirao pomoću napona. LED-modul bio je pričvršćen na hladnjak, kako bi se smanjilo njegovo pregrijavanje. Cjelokupni eksperimentalni sustav prikazan je na slici 12. Svi eksperimenti su provedeni prema planu eksperimenta navedenom u tablici 4, uz istu početnu koncentraciju imidakloprida od 10 ppm, a mijenjani su tip katalizatora, početni pH i intenzitet zračenja.



Slika 12. Eksperimentalni sustav korišten za proces fotokatalize

U prvom koraku se pripremi otopina imidakloprida koncentracije 10 ppm u tikvici od 500 mL te se podesi pH otopine na traženu vrijednost. Otopini imidakloprida doda se fotokatalizator mase 1,5 g te ona potom ide 30 minuta na recirkulaciju bez primijenjenog izvora svjetlosti kako bi nastali uvjeti za ravnotežnu adsorpciju imidakloprida na površini fotokatalizatora. Nakon 30 minuta postavlja se izvor svjetlosti (UVA-LED) uz intenzitete zračenja od 31,5, 31,8 i 32 V te time započinje fotokatalitička reakcija u trajanju od 4 sata. Uzorkovanje se vrši prema određenim vremenskim intervalima. Prvi uzorak se uzima neposredno nakon dodavanja katalizatora, a sljedeći uzorak se uzima nakon 30 minuta, pri čemu nije primijenjen izvor svjetlosti. Nakon započinjanja fotokatalitičke reakcije, kroz iduća 2 sata, uzimaju se 4 uzorka svakih 30 minuta te potom još 2 uzorka svakih sat vremena. Uzorci se uzimaju pomoću šprice tako što se iz reaktora uzmu uzorci volumena 1 mL, koji se prije ispuštanja u viala, propuštaju kroz filter radi uklanjanja zaostalih suspendiranih čestica fotokatalizatora. Prije svakog sljedećeg uzorkovanja šprica se ispiru reakcijskom smjesom.

Analiza uzoraka se provodi pomoću uređaja za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti, HPLC (eng. *High-Performance Liquid Chromatography*). Praćena je promjena koncentracije imidakloprida unutar reakcijske smjese tijekom vremena. HPLC metoda se zasniva se na separaciji komponenata smjese, s obzirom na njihove različite afinitete prema stacionarnoj i mobilnoj fazi (otopini), kako bi se traženi analit mogao detektirati. Prolaskom mobilne faze pod visokim tlakom, kroz kromatografsku kolonu prolazi analizirana smjesa. Interakcije između stacionarne faze unutar kolone i mješavine komponenti rezultiraju njihovim različitim vremenima zadržavanja na koloni, što omogućava njihovu separaciju. Specifično vrijeme zadržavanja za svaku tvar ovisi o odabiru mobilne i stacionarne faze. Uvjeti kromatografske analize specificirani su u tablici 5.

Tablica 5. Uvjeti kromatografske analize

Kolona	Inertsil ODS 3
Dimenzije kolone	46 x 250 mm
Valna duljina detektora	260 nm
Mobilna faza	acetonitril/voda (5:95)
Radna temperatura kolone	40 °C
Volumen injektiranja	20 µL
Trajanje analize	20 min
Tlak u koloni	76 bar

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci reakcijske smjese analizirani su pomoću HPLC uređaja te je određena koncentracija imidakloprida u reakcijskoj smjesi upotrebom baždarnog dijagrama koji prikazuje ovisnost površine kromatografskih pikova o koncentraciji standardne otopine imidakloprida. Na temelju dobivenih koncentracija izračunate su vrijednosti $\frac{c_A}{c_{A0}}$ te konverzija prema formuli

$$X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (16)$$

Rezultati analize grafički su prikazani kao ovisnost promjene koncentracije s vremenom (slike 13-15). Period adsorpcije od 30 minuta nije uzet u obzir, a testiranje modela je započelo od trenutka $t=0$, što odgovara početku osvjetljavanja, nakon što je postignuta ravnotežna adsorpcija. Ispitivan je kinetički model pretpostavljajući reakciju pseudo-prvog reda.

Antilogaritmiranjem jednadžbe (14) dobivena je jednadžba:

$$\frac{c_{A0}}{c_A} = e^{-k't} \quad (17)$$

Primjenom jednadžbe (17) izračunate su konstante brzine reakcije k (min^{-1}) te su za svaki eksperiment izračunate ukupne konverzije imidakloprida (%). Modelom se nastoji predvidjeti kinetika reakcije, dok se njegova prikladnost određuje odstupanjem teorijski predviđenih vrijednosti od eksperimentalnih. Kao kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom uglavnom se uzima normalizirano srednje kvadratno odstupanje (eng. *root-mean-square deviation*, *RMSD*):

$$RMSD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{exp,i} - y_{teor,i})^2} \quad (18)$$

pri čemu je:

$$y_i = \frac{c_{A0}}{c_A} \quad (19)$$

y_e i y_t predstavljaju eksperimentalno i teorijski izračunate vrijednosti koncentracije imidakloprida, a N je broj eksperimentalnih točaka (7 bez adsorpcije).

Dobiveni rezultati su zajedno s eksperimentalnim podacima prikazani za svaki katalizator zasebno (tablice 6-8). Na taj način su uspoređeni tipovi katalizatora, odnosno njihova učinkovitost. Pojedinačni eksperimenti za isti katalizator razlikuju se prema vrijednosti pH otopine (3,6,9) i intenzitetu zračenja (31,5, 31,8, 32 V).

Hipoteze istraživanja:

- Heterogeni fotokatalizator na bazi većeg ili manjem perlita, trebao bi imati drugačije ponašanje.
- Uspoređujući perlit na koje su metodom impregnacije nanoseni jedan ili dva sloja TiO_2 , više TiO_2 vezano je na perlitu koji je podvrgnut metodi impregnacije dvaput, te je shodno tome veća i konverzija.
- Najmanje konverzije dobivaju se pri najmanjem intenzitetu zračenja, a najveće pri najvećem intenzitetu zračenja.

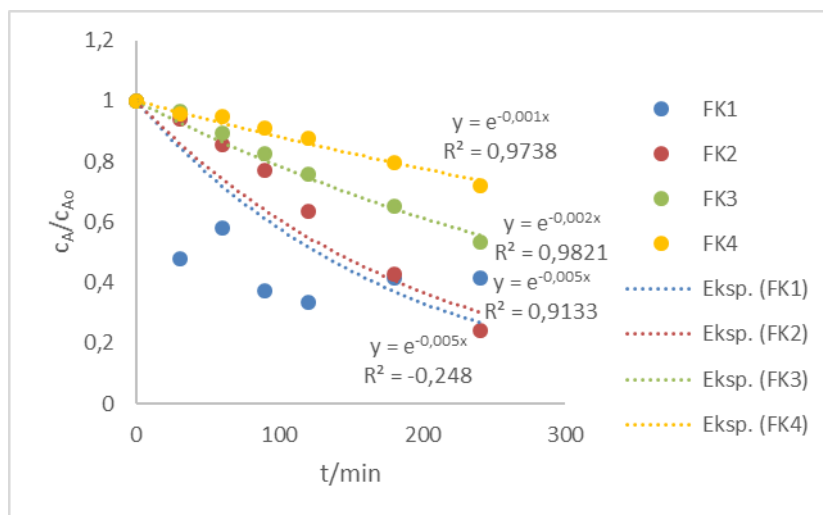
Za svaki provedeni eksperiment, izračunate su vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (k) te RMSD (*eng. Root Mean Square Deviation*) za reakcije pseudo-prvog reda, pri različitom intenzitetu zračenja i pH vrijednosti.

4.1. Heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije dvaput (1)

U tablici 6 prikazani su eksperimentalni podaci i izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment. Za ovaj tip katalizatora planirana su i provedena četiri eksperimenta.

Tablica 6. Eksperimentalni podaci i izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (k) i RMSD za eksperimente u kojima je korišten heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije dvaput (1)

Datum	Eksperiment	Intenzitet zračenja/V	pH vrijednost	masa/g	Konverzija/%	k/min ⁻¹	RMSD
23.5.2023.	FK1	31,8	3	1,5002	58,45	0,005	0,2070
21.11.2023.	FK2	32,0	6	1,4838	75,86	0,005	0,0831
23.11.2023.	FK3	31,8	9	1,4516	46,56	0,002	0,0391
24.11.2023.	FK4	31,5	6	1,4285	27,99	0,001	0,0298



Slika 13. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu

Na temelju grafičkog prikaza promjene koncentracije imidakloprida s vremenom osvjetljavanja za katalizator 1 (slika 13), kao i iz podataka navedenih u tablici 6, vidljivo je da je najveća konverzija, u iznosu od 75,86 %, postignuta kod eksperimenta FK1, odnosno pri naponu od 32 V i pH 6. Uspoređujući svih 13 provedenih eksperimenata, to je ujedno i najveća postignuta konverzija. Najmanja konverzija postignuta je kod eksperimenta FK4, pri naponu 31,5 V i pH vrijednosti 6, te iznosi 27,99 %. Usporede li se ta dva eksperimenta koja su provedena pri teorijski najoptimalnijoj vrijednosti pH 6, vidljivo je da uz veći intenzitet zračenja, reakcija postiže veću konverziju. FK1 je proveden pri pH 3 uz napon od 31,8 V te je dobivena konverzija od 58,45 %, a nešto manja konverzija od 46,56 % postignuta je kod FK3, uz napon 31,8 V i pH 9.

Na slici 13 prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju pseudo-prvog reda. Prema vrijednostima RMSD-a te grafičkom prikazu, kod eksperimenata FK2, FK3 i FK4 se uočava dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i pretpostavljenog modela, dok je kod eksperimenta FK1 vrijednost RMSD-a znatno veća u odnosu na ostala tri eksperimenta, te iznosi 0,2070. Konstanta brzine reakcije najveća je za FK1 i FK2 te iznosi $0,005 \text{ min}^{-1}$, a najmanja je za FK4 i iznosi $0,001 \text{ min}^{-1}$, što ujedno odražava najveću odnosno najmanju postignutu konverziju. Također, prije prvog eksperimenta se izvagao uzorak mase 1,5 g, te se nakon svakog sljedećeg eksperimenta isti vagao kako bi se pratila promjena u masi. Iz dobivenih odvaga vidljivo je kako kod ovog tipa katalizatora dolazi do smanjenja mase nakon svakog provedenog eksperimenta. Promjena u masi je očekivana, jer se svakim ponovnim korištenjem katalizatora

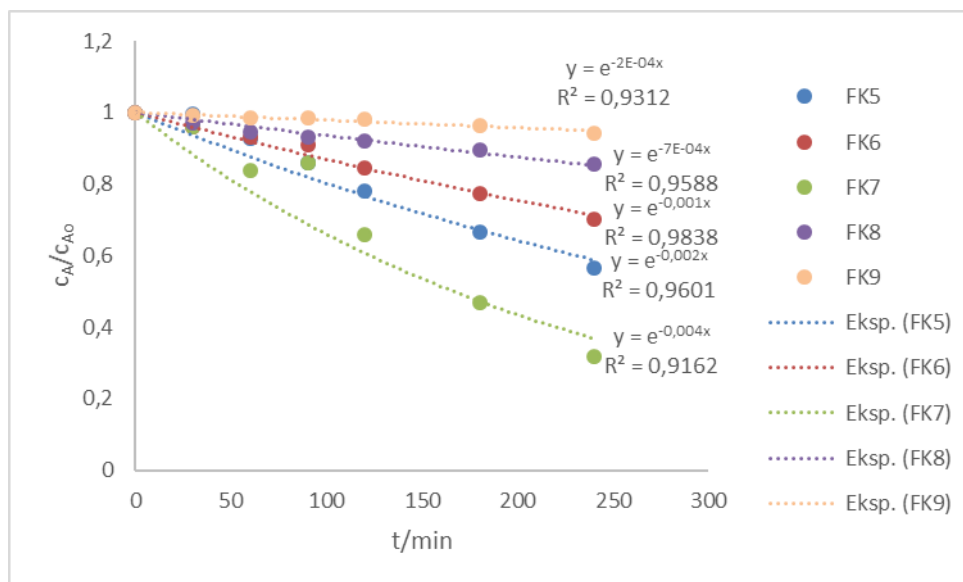
smanjuje količina TiO₂, što se također odražava na iznos konverzije te konstante brzine reakcije.

4.2. Heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput (0)

U tablici 7 prikazani su eksperimentalni podaci i izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (k) i RMSD za svaki eksperiment. Za ovaj tip katalizatora planirano je i provedeno pet eksperimenata.

Tablica 7. Eksperimentalni podaci i izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (k) i RMSD za eksperimente u kojima je korišten heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput (0)

Datum	Eksperiment	Intenzitet zračenja/V	pH vrijednost	masa/g	Konverzija/%	k/min ⁻¹	RMSD
16.5.2023.	FK5	31,8	6	1,5004	43,55	0,002	0,0357
23.5.2023.	FK6	31,5	9	1,4943	29,72	0,001	0,0427
14.11.2023.	FK7	32	9	1,4961	68,24	0,004	0,0760
17.11.2023.	FK8	32	3	1,4842	14,32	0,0007	0,0096
21.11.2023.	FK9	31,5	3	1,4758	5,83	0,0002	0,0053



Slika 14. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu

Prema podacima navedenim u tablici 7, vidljivo je da je najveća konverzija, u iznosu od 68,24 % postignuta kod FK7, pri intenzitetu zračenja od 32 V i pH 9. FK6 je proveden uz intenzitet zračenja od 31,5 V pri istom pH kao i FK7 te je postignuta konverzija od 29,72%.

FK5 je proveden pri pH 6 uz napon od 31,8 V te je dobivena konverzija od 43,55%. Najmanja konverzija postignuta je kod eksperimenta FK9 pri naponu 31,5 V i pH 3 te iznosi 5,83 %, a nešto veća konverzija od 14,32 % je postignuta kod FK8 pri istom pH i uz napon od 32 V. S vremenom se količina TiO₂ na perlitu smanjuje, stoga se može zaključiti da je glavni razlog za ovako malu konverziju kod eksperimenta FK9 taj što je eksperiment proveden zadnji, odnosno zato što je katalizator prethodno ispiran, prosijavan i sušen 4 puta.

Na slici 14 prikazana je usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu za reakciju pseudo-prvog reda. Gledajući vrijednosti RMSD, kod FK8 i FK9 se uočava dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i pretpostavljenog modela dok je kod FK5, FK6 i FK7 ta vrijednost nešto veća. Najveća brzina od 0,004 min⁻¹ postignuta je pri najvećem intenzitetu zračenja i pH 9 (FK7), a najmanja brzina od 0,0002 min⁻¹ postignuta je pri najmanjem intenzitetu zračenja i pH 3 (FK9).

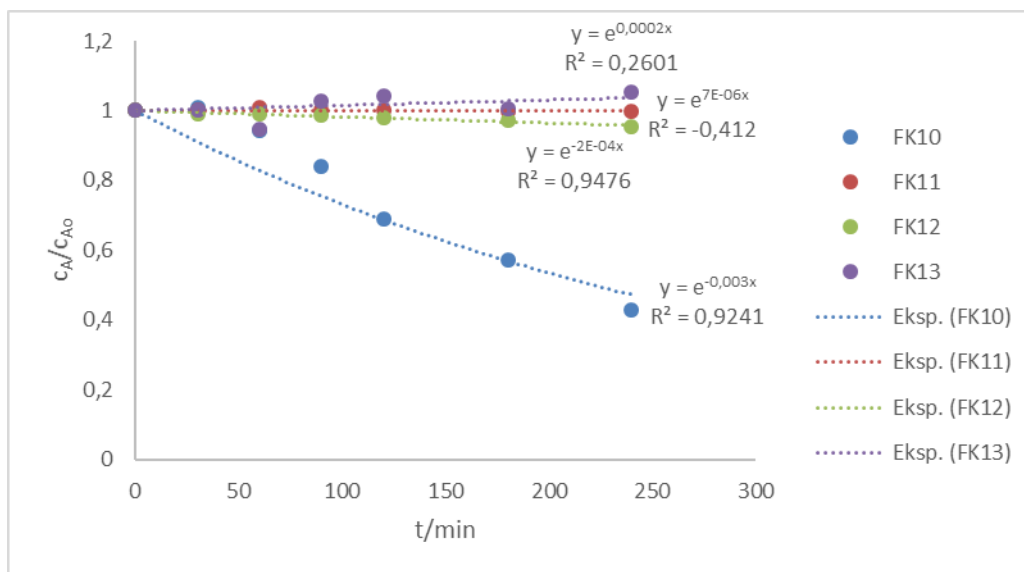
Iz dobivenih odavaga vidljivo je kako kod ovog tipa katalizatora dolazi do smanjenja mase nakon svakog provedenog eksperimenta, jer se svakim ponovnim korištenjem katalizatora smanjuje količina TiO₂, što se također odražava na iznos konverzije te konstante brzine reakcije.

4.3. Heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 1,0 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput (-1)

U tablici 8 prikazani su eksperimentalni podaci i izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (*k*) i RMSD za svaki eksperiment. Za ovaj tip katalizatora planirana su i provedena četiri eksperimenta.

Tablica 8. Eksperimentalni podaci i izračunate vrijednosti ukupne konverzije, konstanti brzine (*k*) i RMSD za eksperimente u kojima je korišten heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 1,0 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput (-1)

Datum	Eksperiment	Intenzitet zračenja/V	pH vrijednost	masa/g	Konverzija/%	k/min ⁻¹	RMSD
16.5.2023.	FK10	31,5	6	1,5001	56,97	0,003	0,0652
15.11.2023.	FK11	31,8	3	2,0398	0,10	7*10 ⁻⁶	0,0036
17.11.2023.	FK12	32	6	1,8849	4,76	2*10 ⁻⁴	0,0041
23.11.2023.	FK13	31,8	9	1,8465	5,18	2*10 ⁻⁴	0,0279



Slika 15. Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu

Rezultati prikazani u tablici 8 pokazuju da je najveća konverzija od 56,97 % postignuta kod FK10, pri intenzitetu zračenja od 31,5 V i pH 6. Kod FK11, FK12 i FK13 konverzije su vrlo male, odnosno gotovo ih nema. Može se pretpostaviti da su nakon prvog eksperimenta konverzije vrlo male jer se sav TiO_2 koji je bio vezan na perlit otkinuo te su svi ostali eksperimenti rađeni isključivo s perlitom, bez TiO_2 . Shodno tome, može se zaključiti da su FK11, FK12 i FK13 eksperimenti fotolize, gdje je organsko onečišćenje bilo izloženo utjecaju UV zraka, ali bez prisustva fotokatalizatora. Naime, mala zrnca perlita, zbog svoje male relativne specifične površine nisu mogla zadržati TiO_2 na sebi. Otopina se zamutila čim se krenula miješati s fotokatalizatorom -1 kod FK10, jer su zrnca TiO_2 počela padati s perlita. To nije utjecalo na fotokatalizu kod FK10 jer je TiO_2 bio suspendiran u otopini, no nakon što se poslije provedbe FK10 fotokatalizator prosijao, isprao i osušio, on više nije sadržavao TiO_2 .

Iz dobivenih odnosa vidljivo je kako se nakon prvog eksperimenta masa povećava, a zatim se smanjuje. U usporedbi s fotokatalizatorima 1 i 0, kod fotokatalizatora -1 perlitni nosač čine vrlo sitne čestice koje je teže osušiti. Eksperimenti provedeni s katalizatorom -1 se po svim kriterijima mogu svrstati u kategoriju eksperimentalne pogreške.

4.4. Predloženi model na osnovu DOE

Statističko planiranje procesa provodi se u svrhu pronalaska najznačajnijeg faktora, odnosno faktora koji najviše utječe na eksperimentalne rezultate. Koristeći ovu metodu, analiziran je utjecaj svakog od tri parametra, kao i njihove međusobne interakcije, čime je omogućeno definiranje optimalnog modela za opis procesa. Analiza varijance (*engl. Analysis*

of Variance, ANOVA) primjenjuje se s ciljem utvrđivanja postojanja značajnih razlika između aritmetičkih sredina različitih eksperimentalnih skupina. Rezultati odziva, odnosno konverzije, unijeti su u program Design-Expert, nakon čega je, kroz primjenu metode ANOVA, predložen model.

Tablica 9. Rezultati ANOVA analize

ANOVA for 2FI model

Response 1: Konverzija

	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Model	0.6092	6	0.1015	3.00	0.1038	not significant
	A-Tip katalizatora	0.2284	1	0.2284	6.74	0.0409	
	B-Intezitet zračenja	0.0213	1	0.0213	0.6290	0.4579	
	C-pH vrijednost	0.0699	1	0.0699	2.06	0.2011	
	AB	0.2560	1	0.2560	7.55	0.0334	
	AC	0.0109	1	0.0109	0.3203	0.5919	
	BC	0.0227	1	0.0227	0.6705	0.4442	
	Residual	0.2034	6	0.0339			
	Cor Total	0.8126	12				

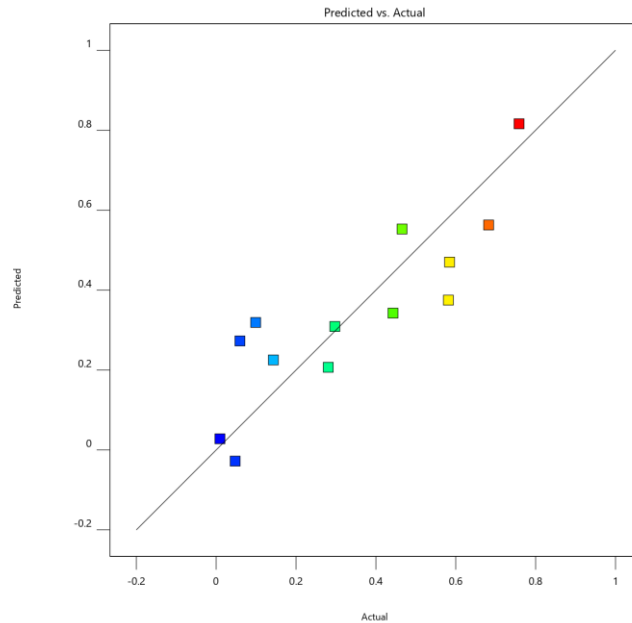
Factor coding is **Coded**.

Sum of squares is **Type III - Partial**

The **Model F-value** of 3.00 implies the model is not significant relative to the noise. There is a 10.38% chance that an F-value this large could occur due to noise.

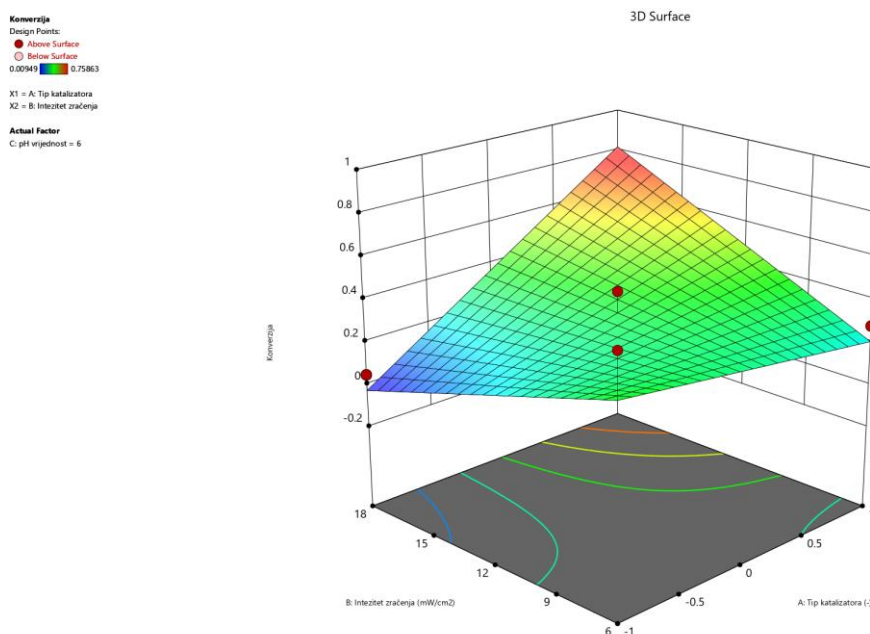
P-values less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, AB are significant model terms. Values greater than 0.1000

U tablici 9, *p*-vrijednost ukazuje na 'signifikantnost' modela i parametara. Ona mora biti manja od 0,05 da bi model i/ili parametri značajno utjecali, u ovom slučaju, na konverziju imidakloprida. Od tri korištena parametra procesa (tip katalizatora, intenzitet zračenja i pH vrijednost) jedino je tip katalizatora značajan za uklanjanje imidakloprida. To je naravno neželjeno svojstvo i ukazuje na pogreške prilikom mjerenja. Jedna od njih je svakako bila priprava 10 ppm otopine imidakloprida, gdje su početne vrijednosti varirale od 8 do 15 ppm. Isto tako zbog eksperimenata s malim granulama perlita koji su dali vrlo male konverzije na lažni način je prikazan značajan utjecaj priprave odnosno metode sinteze heterogenog fotokatalizatora odnosno veličine nosača fotokatalitičke aktivne tvari (TiO₂).



Slika 16. Grafički prikaz odnosa eksperimentalne i procijenjene konverzije

Na slikama 16 i 17 dani su grafički prikazi slaganja eksperimenta i statističkog modela. Odzivna površina koja daje funkcijsku zavisnost konverzije o 2 parametra (tip katalizatora i intenzitet zračenja) pri pH 6 ukazuje da tijekom eksperimenta nije pronađeno područje 'optimalnih' vrijednosti ulaznih parametara koji bi rezultirali maksimalnom konverzijom imidakloprida.



Slika 17. Odzivna površina (X_A vs A&B)

U budućem radu na sličnim sustavima treba posebnu pažnju posvetiti preciznom određivanju pH te pripravi početnih otopina neonikotinoidnih onečišćivala.

5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog rada ispitana je fotokatalitička razgradnja neonikotinoida imidakloprida u kotlastom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese, primjenom UVA-LED izvora svjetlosti i modificiranog TiO₂ fotokatalizatora imobiliziranog na granulama perlita.

Na temelju dobivenih rezultata i rasprave doneseni su sljedeći zaključci:

- ❖ Najveća konverzija postignuta je koristeći heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnut metodi impregnacije dvaput, uz najveći intenzitet zračenja i pH vrijednost 6 za fotokatalitičke reakcije.
- ❖ Najmanja konverzija postignuta je koristeći heterogeni katalizator s perlitnim nosačem veličine čestica 1,0 mm podvrgnut metodi impregnacije jedanput, jer se TiO₂ nije mogao vezati na mala zrnca perlita, zbog njihove male relativne specifične površine.
- ❖ Izračunate vrijednosti konstanti brzine fotokatalitičke razgradnje i vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja (RMSD) za heterogene katalizatore s perlitnim nosačem veličine čestica 2,5 mm podvrgnute metodi impregnacije jedanput i dvaput, ukazuju na visoki stupanj podudaranja između eksperimentalnih rezultata i vrijednosti dobivenih prema modelu pseudo-prvog reda.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis simbola

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

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

e^- - elektron

E_g - energija zabranjene zone (eV)

h^+ - elektronska šupljina

$h\nu$ - energija zračenja (eV)

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

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

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

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

U - napon (V)

θ - stupanj pokrivenosti površine (%)

λ - valna duljina zračenja (nm)

Popis kratica

AOP - napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Process*)

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

DDT - diklor-difenil-trikloretan

DOE – dizajn eksperimenata (eng. *Design of Experiments*)

EPAUSA - agencija za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*)

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

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

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

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

nAChR - nikotinski acetilkolinski receptor

USEPA - Agencije za zaštitu okoliša u SAD-u (eng. *United States Environmental Protection Agency*)

UV - ultraljubičasto (eng. *Ultraviolet*)

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

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

7. LITERATURA

1. Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., Huo, P., A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2) (2022) 178-214.
2. Frazar, C., The Bioremediation and Phytoremediation of Pesticide-contaminated Sites, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2000., str. 1.
3. Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., Solar-TiO₂ immobilized photocatalytic reactors performance assessment in the degradation of methyl orange dye in aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16 (2021) 100514.
4. Karasali, H., Maragou, N., Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide, BenakiPhytopathological Institute, Elsevier Ltd., Athens, Greece, 2016.
5. Costa, L.G., Aschner, M., Toxicology of Pesticides, University of Washington, Elsevier Inc., Seattle, WA, USA, 2014.
6. Mendaš Starčević, G., Pesticidi u okolišu, *Priroda*, 1057 (2017) 30-33.
7. Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
8. Suty, H., C. De Traversay, and M. Cost, Applications of advanced oxidation processes: present and future, *Water Science and Technology*, 49(4) (2004) 227-233.
9. Centi, G., Perathoner, S., Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, u: *Handb. Adv. Methods Process. Oxid. Catal.*, Imperial College Press, (2014) 251–290.
10. Muñoz-Batista, M. J., Luque, R., Heterogeneous photocatalysis, *ChemEngineering*, 5(2) (2021) 26.
11. Zhang, Y., Sillanpää, M., Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, *Adv. Water Treat.*, Elsevier, 2020, str. 289–366.
12. Peiris, S., de Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R., Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5) (2021) 738-769.
13. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (pristup 3.11. 2023)
14. <https://ourworldindata.org/pesticides> (pristup 3.11. 2023)
15. Zhang, W.J., Jiang, F.B., Ou, J.F, Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus, *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1(2) (2011) 125-144.

16. Yadav, I. C., Devi, N. L.. Pesticides classification and its impact on human and environment. *Environmental science and engineering*, 6 (2017), 140-158.
17. M. Akashe, M., V. Pawade, U., V. Nikam, A., Classification of pesticides: A review, *International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy*, 9 (4) (2018) 144-150.
18. G. Rosell, C. Quero, J. Coll, A. Guerrero, Biorational insecticides in pest management, *J. Pestic. Sci.*, 33 (2008) 103–121.
19. Broznić, D., Milin, Č., Imidaklorpid- „čuvar“ maslinika, *Medicina Fluminensis*, 45 (2) (2009) 119-126.
20. Mahmood, I., Imadi, S.R., Shazadi, K., Gul, A., Hakeem, K.R., Effects of Pesticides on Environment, Springer International Publishing Switzerland, 1 (2016) 254-266.
21. Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2020). Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 46(3), 207-220.
22. Đokić, M., Bilandžić, N., Briški, F., Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kemija u industriji*, 61 (2012) 341-348.
23. <https://www.britannica.com/technology/insecticide> (pristup 10.11.2023)
24. Požar, H., Tehnička enciklopedija, Miroslav Krleža, Zagreb, 1986., str. 237- 249.
25. Ensley, S.M., Veterinary Toxicology, Academic Press, 2018, str. 521-524
26. Fishel, F. M., Pesticide toxicity profile: neonicotinoid pesticides. University of Florida, IFAS, 2005.
27. Bass, C., & Field, L. M. (2018), Neonicotinoids, *Current Biology*, 28 (14), R772-R773
28. Serrano, E., Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A. (2020). Fast oxidation of the neonicotinoid pesticides listed in the EU Decision 2018/840 from aqueous solutions,. *Separation and Purification Technology*, 235 (2020) 116-168.
29. Sheets, L. P., Imidacloprid: a neonicotinoid insecticide, Academic Press, (2010) 2055-2064.
30. <https://www.tcichemicals.com/CH/en/p/I1145> (pristup 21.11.2023.)
31. Haseena, M., Malik, M. F., Javed, A., Arshad, S., Asif, N., Zulfiqar, S., & Hanif, J., Water pollution and human health, *Environmental Risk Assessment and Remediation*, 1(3) (2017).
32. Zakon o vodama NN 153/2009, n.d.
33. Briški, F., Zaštita okoliša, 1st ed., Element, Zagreb, 2016.

34. Maduna Valkaj, K., Wittine, O., Katović, A., Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5: 1. dio: Priprava i karakterizacija katalizatora, *Kem. Ind.*, 64 (2015) 1-10.
35. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering*, 9(4) (1987) 335-352.
36. Mrakovčić, N., Ispitivanje efikasnosti PEDOT/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora pri različitim koncentracijama katalizatora tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila Nascimento, Undergraduate thesis / Završni rad, Zagreb, 2017.
37. S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, London, 2004.
38. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, *Catalysis Today*, 53 (1) (1999) 51-59.
39. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D., *Understanding TiO₂ Photocatalysis, Mechanisms and Materials*, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9919–9986.
40. Jović, F., Tomašić, V., *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka*, *Kem. U Ind.*, 60 (2011) 387–403.
41. Zelić, I. E., Gilja, V., Grčić, I., Tomašić, V., *Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda*, *Kem. Ind.* 70 (5-6) (2021) 275–292.
42. Tulebekov, Y., Orazov, Z., Satybaldiyev, B., Snow, D. D., Schneider, R., Uralbekov, B., *Reaction Steps in Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Toluene in Gas Phase—A Review*. *Molecules*, 28(18) (2023), 6451.
43. Zare, E. N., Iftekhar, S., Park, Y., Joseph, J., Srivastava, V., Khan, M. A., Varma, R. S., *An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants*. *Chemosphere*, 280 (2021) 130907.
44. Al-Mamun, M.R., Kader, S., Islam, M.S., Khan, M.Z.H., *Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 103248.
45. Zeghioud, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., Bouhelassa, M., *Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design – A Review*, *Chemical Engineering Communications*, 203 (11) (2016) 1415–1431.

46. Sacco, O., Vaiano, V., Sannino, D., Main parameters influencing the design of photocatalytic reactors for wastewater treatment: A mini review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(10) (2020) 2608-2618.
47. K.P. Sundar, S. Kanmani, Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, *Chem. Eng. Res. Des.*, 154 (2020) 135–150.
48. Minero, C., Pelizzatti, E., Sega, M., Friberg, S. E., Sjoblom, J., The role of humic substances in photocatalytic degradation of water contaminants, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 20 (1999) 643–661.
49. Aazam, E. S., Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag-TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6705-6711.
50. Parul, K. Kaur, R. Badru, P.P. Singh, S. Kaushal, Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (2020) 103666.
51. Zhang J., Tian B., Wang L., Xing M., Lei J., ,, Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications“, Springer; 1st edition ,2018.,Shanghai , str. 1-13, 334-406.
52. Angelopoulos, P. M., Maliachova, C., Papakonstantinou, K., Taxiarchou, M., Diplas, S., Structural and physical characteristics of fine perlite expanded with a novel method in a vertical electric furnace. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 125(2) (2016) 71-80.
53. Alkan, M., Doğan, M., Adsorption of copper (II) onto perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243(2) (2001) 280-291.

8. ŽIVOTOPIS

Tamara Kopunić, [REDACTED] pohađala je osnovnu školu Vilima Korajca u Kaptolu. Maturirala je 2017. godine u Prirodoslovno-matematičkoj Gimnaziji u Požegi. Iste godine upisuje prvu godinu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila je tijekom 2. godine preddiplomskog studija u tvrtki Velički kamen d.o.o. u Tvornici suhих mješavina. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završila je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije 2021. godine, nakon obrane završnog rada na temu „Ujednačenost sadržaja djelatne tvari u granulama” pod vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Krunoslava Žižeka. Diplomski studij upisala je 2021. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Kemija i inženjerstvo materijala.