

# Analiza i modeliranje fotorazgradnje neonikotinoidnog insekticida pod utjecajem UVA-LED zračenja

---

**Kurt, Filip**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:298885>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



**FKITMCMXIX**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Filip Kurt

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Filip Kurt

**ANALIZA I MODELIRANJE  
FOTORAZGRADNJE NEONIKOTINOIDNOG  
INSEKTICIDA POD UTJECAJEM UVA-LED  
ZRAČENJA**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2020.

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

## SAŽETAK

U današnje vrijeme zbog naglog rasta populacije raste potreba za hranom što je dovelo do povećanja proizvodnje i primjene pesticida u svijetu. Pesticidi su postojana organska onečišćivala koja uzrokuju značajne probleme u okolišu, pogotovo u vodama. S obzirom da ih je teško ukloniti iz voda konvencionalnim tehnikama obrade, prednost se daje naprednim oksidacijskim procesima s naglaskom na heterogenu fotokatalizu.

U ovom radu ispitivana je fotokatalitička razgradnja neonikotinoidnog insekticida acetamiprida u kotlastom reaktoru volumena 250 mL primjenom UVA-LED izvora zračenja uz TiO<sub>2</sub> fotokatalizator. Svi eksperimenti su provedeni uz jednaku početnu koncentraciju acetamiprida, masu TiO<sub>2</sub> i pH otopine. Ispitivan je utjecaj brzine miješanja (200, 400 i 600 okr min<sup>-1</sup>), intenziteta zračenja preko napona izvora (30,5, 31 i 31,5 V) i koncentracije vodikovog peroksida (0, 3 i 6 ppm). Prije provedbe eksperimenata napravljen je plan eksperimenata pomoću programskog paketa *Design-Expert*. Nakon svakog eksperimenta mjerena je pH vrijednost reakcijske smjese. Stupanj razgradnje acetamiprida određen je iz razlika koncentracija acetamiprida na početku i kraju reakcije primjenom tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti. Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su na kinetički model za reakciju pseudo-prvog reda.

Eksperimentalni rezultati pokazali su da intenzitet zračenja najviše utječe na brzinu i učinkovitost fotokatalitičke razgradnje acetamiprida. Brzina reakcije i konverzija rastu porastom intenziteta zračenja i koncentracije vodikovog peroksida te smanjenjem brzine miješanja.

**Ključne riječi:** heterogena fotokataliza, acetamiprid, TiO<sub>2</sub>, DOE, UVA-LED modul

## **SUMMARY**

Nowadays, due to the rapid population growth, the need for food is growing, which has led to an increase in the production and use of pesticides in the world. Pesticides are persistent organic pollutants that cause significant environmental problems, especially in water. Since they are difficult to remove from water by conventional treatment techniques, advanced oxidation processes are preferred, with an emphasis on heterogeneous photocatalysis.

In this work, the photocatalytic degradation of the neonicotinoid insecticide acetamiprid in a 250 mL bulk reactor was investigated using a UVA-LED radiation source with a TiO<sub>2</sub> photocatalyst. All experiments were performed with the same initial acetamiprid concentration, amount of TiO<sub>2</sub> and pH value of solution. The influence of three parameters was examined: mixing speed (200, 400 and 600 rpm), radiation intensity using the applied voltage (30,5, 31 and 31,5 V) and hydrogen peroxide concentration (0, 3 and 6 ppm). Before performing the experiment, a plan of experiments was made using the Design-Expert software package. After each experiment, the pH of the reaction mixture was measured. The degree of degradation of acetamiprid was determined by measuring the concentration of acetamiprid at the beginning and end of the reaction using high performance liquid chromatography. The obtained experimental results were tested with the kinetic model for the pseudo-first order reaction. Experimental results showed that the radiation intensity had the greatest effect on the rate and efficiency of photocatalytic degradation of acetamiprid. Reaction speed and conversion rates increase with increasing radiation intensity and hydrogen peroxide concentration and with decreasing mixing rate.

**Keywords:** heterogeneous photocatalysis, acetamiprid, TiO<sub>2</sub>, DOE, UVA-LED module

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO.....   | 3  |
| 2.1. Napredni oksidacijski procesi.....                                       | 3  |
| 2.2. Heterogena fotokataliza .....  | 4  |
| 2.2.1. Karakteristike i upotreba TiO <sub>2</sub> u fotokatalizi .....        | 7  |
| 2.2.2. Fotokatalitički reaktori.....  | 11 |
| 2.2.3. Izvori zračenja.....   | 13 |
| 2.2.4. Kinetika heterogene fotokatalize .....                                 | 15 |
| 2.3. Utjecaj procesnih varijabli na odvijanje fotokatalitičkih reakcija ..... | 17 |
| 2.4. Pesticidi .....  | 20 |
| 2.4.1. Neonikotinoidni insekticidi.....                                       | 22 |
| 2.4.2. Negativan utjecaj neonikotinoida .....                                 | 23 |
| 2.5. Planiranje eksperimenta.....   | 25 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 26 |
| 3.1. Opis eksperimentalnog sustava .....                                      | 26 |
| 3.2. Provedba eksperimenta.....   | 28 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 30 |
| 4.1. Rezultati statističkog planiranja eksperimenta .....                     | 35 |
| 5. ZAKLJUČAK .....  | 38 |
| 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....   | 39 |
| 7. LITERATURA .....   | 40 |
| 8. PRILOZI .....  | 44 |
| 9. ŽIVOTOPIS.....   | 51 |

## 1. UVOD

Jedan od najvećih izazova današnjice je osigurati opskrbu vode odgovarajuće kvalitete u dovoljnim količinama da zadovolji potrebe ljudi diljem svijeta. Sve brži rast populacije, razvoj industrije i sve veći broj suša i poplava uzrokovanih klimatskim promjenama uzrokuju sve veću potražnju čiste vode, dok istovremeno smanjuju količinu dostupnih izvora vode i načina opskrbe[1]. Procjenjuje se da jedna trećina ljudske populacije nema nikakav pristup pitkoj vodi, dok milijuni ljudi godišnje umiru zbog kroničnih bolesti koje se prenose vodom[2].

Onečišćenje voda je veliki problem u današnje vrijeme zbog sve većih količina komunalnih i industrijskih otpadnih voda koje se ispuštaju u okoliš. Otpadne vode iz raznih industrija poput farmaceutske, tekstilne, prehrambene i petrokemijske sadrže velike količine štetnih tvari koje mogu uzrokovati veliku štetu živim organizmima i ljudskom zdravlju[3]. U svrhu uklanjanja takvih štetnih spojeva pri ispuštanju industrijskih otpadnih voda u okoliš provodi se njihova detaljna obrada. Upravo zato najveći problem predstavljaju tzv. nova organska onečišćivača koje su u otpadnim vodama prisutne u vrlo malim količinama i ne mogu se ukloniti konvencionalnim metodama obrade vode. U takve tvari spadaju različiti farmaceutici, pesticidi, insekticidi, fenoli, umjetne boje, policiklički aromatski ugljikovodici i proizvodi za osobnu njegu[4,5]. Zbog svoje visoke stabilnosti pod utjecajem svjetla, temperature i različitih oksidansa dugo se zadržavaju u okolišu i lako se akumuliraju. Pokazali su i sposobnost bioakumulacije u živim organizmima, uključujući i ljude, gdje mogu djelovati kancerogeno i uzrokovati hormonske poremećaje[5].

U nove organske onečišćujuće tvari ubrajaju se i agrokemikalije, odnosno kemijski proizvodi koji se koriste u poljoprivredi kako bi se poboljšala produktivnost. Agrokemikalijama se smatraju različiti promotori rasta biljaka i životinja, gnojiva i različiti pesticidi (insekticidi, herbicidi, fungicidi)[6]. Zbog ubrzanog rasta svjetske populacije povećava se potreba za hranom, a samim time i učinkovitijim poljoprivrednim djelatnostima. S obzirom da prisutnost nametnika smanjuje količinu dobivenih poljoprivrednih proizvoda javlja se potreba za upotrebom pesticida u svrhu kontrole nametnika i njihovog uklanjanja. Diljem svijeta ubrzano raste proizvodnja i potrošnja pesticida, što dovodi do povećanog onečišćenja okoliša, pogotovo voda. Štetni učinci pesticida na okoliš proizlaze iz njihove toksičnosti, visoke pokretljivosti i stabilnosti u vodenom mediju. Do problema dolazi zato što poljoprivrednici često koriste vrlo visoke doze pesticida kako bi povećali dobit, no samo mali postotak



primijenjene doze je u stanju zaštititi poljoprivredni proizvod, dok se većina gubi u okoliš hlapljenjem, hidrolizom, fotolizom ili djelovanjem mikroorganizama[7].

Prema podacima Eurostata, oko 115 milijuna hektara poljoprivrednog zemljišta u Europskoj uniji godišnje se obrađuje se sa preko 400 tisuća tona pesticida[8]. Prema tome potrebno je umanjiti rizik od upotrebe pesticida što je više moguće i provoditi adekvatnu obradu poljoprivrednih otpadnih voda. S obzirom da se pokazalo da konvencionalne tehnike obrade voda nisu sposobne u potpunosti ukloniti pesticide, treba se poraditi na razvoju novih učinkovitijih tehnika obrade. Napredni oksidacijski procesi ističu se kao učinkovito rješenje za razgradnju organskih tvari u otpadnim vodama. Među njima se ističe fotokataliza kao ekološki prihvatljiva tehnika u kojoj se pomoću energije svjetla i poluvodičkog fotokatalizatora generiraju reaktivni radikali koji mogu potpuno mineralizirati organsku tvar[8,9].

U ovom radu ispitivana je fotokatalitička razgradnja neonikotinoidnog insekticida acetamiprida u vodi. Eksperimenti su provedeni u kotlastom reaktoru uz  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator i UVA-LED modul kao izvor fotoinducirane aktivacije fotokatalizatora. Proučavan je utjecaj intenziteta zračenja, brzine miješanja i koncentracije dodanog oksidansa  $\text{H}_2\text{O}_2$  na razgradnju acetamiprida.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Napredni oksidacijski procesi

Tradicionalni postupci obrade voda poput koagulacije, adsorpcije, kloriranja, filtracije, sedimentacije i obrade aktivnim muljem nisu dovoljni za potpuno uklanjanje onečišćujućih tvari iz voda te u njima može doći do nastanka štetnih nusprodukata i problema zbrinjavanja dodatnog otpada[1]. Ni biološka obrada nije uvijek adekvatno rješenje zato što neke od onečišćujućih tvari nisu biorazgradive, a mikrobnost aktivnost može dovesti do nastajanja još toksičnijih spojeva[10]. Upravo zato se javlja sve veća potreba i interes za razvojem naprednih oksidacijskih procesa.

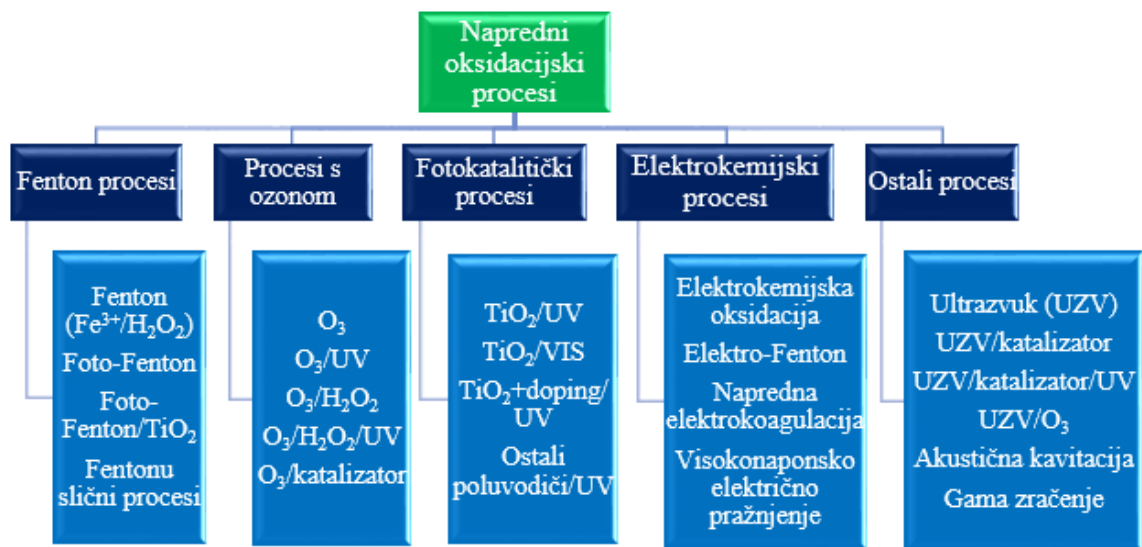
Napredni oksidacijski procesi su postupci u kojima se kompleksni spojevi u vodi razgrađuju pomoću visoko reaktivnih radikalskih vrsta pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Najčešće se koriste hidroksilni radikali  $\text{OH}^{\bullet}$  koji posjeduju visok oksidacijski potencijal[11]. U tablici 1. uspoređeni su potencijali nekih od najčešće korištenih oksidacijskih sredstava.

**Tablica 1.** Oksidacijski potencijali često korištenih oksidansa

| Oksidans                     | Oksidacijski potencijal (V) |
|------------------------------|-----------------------------|
| $\text{OH}^{\bullet}$        | 2,80                        |
| $\text{O}_3$                 | 2,07                        |
| $\text{SO}_4^{2-}$           | 2,01                        |
| $\text{MnO}_4^{2-}$          | 1,77                        |
| $\text{H}_2\text{O}_2$       | 1,77                        |
| $\text{ClO}_2$               | 1,57                        |
| $\text{Cl}_2$                | 1,36                        |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 1,23                        |
| $\text{O}_2$                 | 1,23                        |

Velika prednost ovih procesa je što njihovom primjenom dolazi do potpune mineralizacije organskih spojeva, odnosno u potpunosti se prevode u  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  i ne zaostaju u vodi[12]. Prednost im je i sigurnost uz manji utrošak energije zbog provođenja na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, a uz to su i vrlo fleksibilni pa se mogu koristiti uz konvencionalne fizikalno-kemijske i biološke tehnike obrade u svrhu poboljšanja njihove učinkovitosti. Uz primjenu u obradi otpadnih voda, remedijaciji tla i detoksifikaciji opasnih tvari, napredni oksidacijski procesi nalaze svu širu primjenu i u medicinskim postupcima, organskoj sintezi, proizvodnji energije, u bioenergetskom sektoru za predobradu, poboljšanje transesterifikacije

u proizvodnji biodizela i općenito povećanje efikasnosti postupaka za dobivanje bioenergije[11]. Podjela naprednih oksidacijskih procesa prikazana je na slici 1.



**Slika 1.** Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa

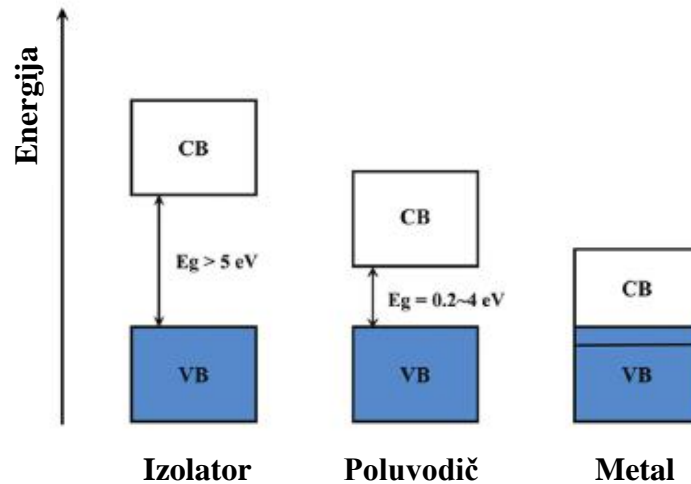
## 2.2. Heterogena fotokataliza

Heterogena fotokataliza je napredni oksidacijski proces koji uključuje apsorpciju energije svjetlosti od strane fotokatalizatora (najčešće poluvodiča) što dovodi do generiranja reaktivnih radikala koji u potpunosti oksidiraju kompleksne organske spojeve. U današnje vrijeme se intenzivno radi na proučavanju i poboljšavanju fotokatalitičkih procesa zato što posjeduju mnoge karakteristike koje ih čine poželjnima za široku upotrebu u obradi voda: potpuna mineralizacija organskih molekula do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , izbjegavanje nastanka sekundarnog otpada, rad pri sobnoj temperaturi i niski operativni troškovi[13].

Istraživanje mogućnosti fotokatalize počelo je već u 20-im godinama prošlog stoljeća, kada se pokazalo da su se neki oksidi, među kojima i  $\text{TiO}_2$ , djelomično reducirali nakon što su osvijetljeni sunčevom svjetlosti u prisutnosti organskih spojeva. Značajan napredak u proučavanju fotokatalize dogodio se početkom 70-ih godina kada su Fujishima i Honda objavili rad o fotoelektrokemijskoj ćeliji za elektrolizu vode pomoću energije sunčeve svjetlosti[14]. Otada interes za fotokatalizu i savladavanje njenih ograničenja za široku upotrebu postaje sve veći.

Kao fotokatalizatori se koriste poluvodički materijali poput  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_2$ , no najširu upotrebu ima  $\text{TiO}_2$ . Poluvodički materijali su karakterizirani elektronskom strukturom koja se

sastoji od potpuno ispunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB). Između te dvije vrpce nalazi se energetska područje koje se naziva zabranjena zona[13]. Energija zabranjene zone  $E_g$  je energija koju je potrebno dovesti elektronu u valentnoj vrpci za njegovo pobuđivanje i prijelaz u vodljivu vrpcu. O širini zabranjene zone ovisi vodljivost određenog materijala, kao što je prikazano na slici 2.



**Slika 2.** Prikaz elektronskih struktura izolatora, poluvodiča i vodiča[13]

Fotokatalitička svojstva poluvodičkih materijala temelje se na nastanku parova elektrona  $e^-$  i elektronskih šupljina  $h^+$  djelovanjem energije svjetla. Ukoliko se površina poluvodiča osvjetli svjetlom energije jednake ili veće od energije zabranjene zone materijala dolazi do pobuđivanja elektrona (jed. 1) pri čemu oni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu. U valentnoj vrpci zaostaje pozitivno nabijena „šupljina“, dok u vodljivoj vrpci dolazi do suviška negativnog naboja[15,16].

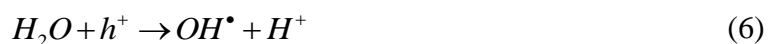


Elektronske šupljine djeluju kao jaka oksidacijska sredstva, dok su elektroni u vodljivoj vrpci snažna redukcijska sredstva[16]. Nakon formiranja parovi elektron-šupljina difundiraju na površinu čestice poluvodiča ili dolazi do njihove rekombinacije unutar čestice. Njihovom rekombinacijom se oslobađa toplina i dolazi do gubitka fotokatalitičke aktivnosti pa ju je poželjno izbjeći.

Na površini čestice poluvodiča elektroni iz valentne vrpce sudjeluju u redukciji prisutnog kisika u superoksidni radikal ( $O_2^{\cdot-}$ ), koji daljnjim reakcijama prelazi u hidroperoksidni radikal ( $HOO^{\cdot}$ ) i konačno u vodikov peroksid. Redukcijom vodikovog peroksida nastaju hidroksilni radikali:



Hidroksilni radikali nastaju i reakcijom šupljina s vodom i hidroksilnim anionima:

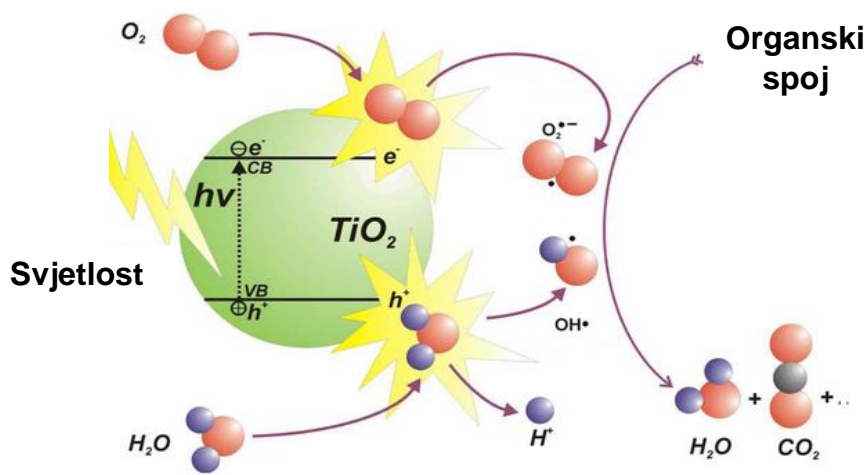


Nastali hidroksilni radikali su u najvećoj mjeri odgovorni za potpunu oksidaciju organskih spojeva (R), no jedan dio se oksidira i direktnom interakcijom sa elektronskim šupljinama:



Konačni produkti fotokatalitičke razgradnje organskih molekula su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Cjeloviti mehanizam uz TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizator prikazan je na slici 3. Sveukupno gledajući mehanizam heterogene fotokatalize može se prikazati pomoću u nekoliko koraka:

1. Difuzija organskih molekula iz otopine na površinu fotokatalizatora.
2. Adsorpcija organske molekula na aktiviranu površinu fotokatalizatora.
3. Fotokatalitičke reakcije adsorbiranih organskih molekula.
4. Desorpcija produkata s površine fotokatalizatora.
5. Prijelaz produkata iz međufazne površine u okolnu kapljevину (vodu)[15].



Slika 3. Mehanizam heterogene fotokatalize[17]

### 2.2.1. Karakteristike i upotreba $\text{TiO}_2$ u fotokatalizi

U obradi voda heterogenom fotokatalizom koristi se veliki broj čvrstih poluvodičkih materijala, uglavnom metalnih oksida poput  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . Njihova otpornost na koroziju i vrijednosti energije zabranjene zone čine ih najučinkovitijima i najlakšim za upotrebu. Vrijednosti energije zabranjene zone  $E_g$  i pripadajuće valne duljine potrebne za pobuđivanje elektrona prikazane su u tablici 2.

**Tablica 2.** Vrijednosti energije zabranjene zone i pripadajuće valne duljine svjetlosti za neke poluvodičke materijale

| Poluvodič               | $E_g$ (eV) | Valna duljina (nm) |
|-------------------------|------------|--------------------|
| $\text{TiO}_2$ (rutil)  | 3.0        | 413                |
| $\text{TiO}_2$ (anataz) | 3.2        | 388                |
| ZnO                     | 3.2        | 388                |
| ZnS                     | 3.6        | 335                |
| CdS                     | 2.4        | 516                |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2.3        | 539                |
| $\text{WO}_3$           | 2.8        | 443                |

$\text{TiO}_2$  se od svih njih pokazao kao najučinkovitiji fotokatalizator i najčešće se koristi još od 70-ih godina prošlog stoljeća. Pokazao se učinkovitim za uklanjanje velikog broja različitih spojeva iz otpadnih voda, poput pesticida, dioksina, polikloriranih bifenila, fenola, raznih surfaktanata, za dezinfekciju voda od organizama otpornih na kloriranje, za obradu otpadnih voda iz bolnica, tekstilne, farmaceutske i prehrambene industrije[18]. Uz to koristi se i kao

bijeli pigment u velikom broju proizvoda poput papira, boja, guma, plastika i u kozmetičkim proizvodima.

TiO<sub>2</sub> se pojavljuje u 3 kristalne strukture: rutil, anataz i brukit. Rutil i anataz su najčešći i najstabilniji oblici, pri čemu je rutil stabilan pri višim temperaturama, a anataz na nižim. Brukit je rjeđi oblik, nestabilan je i ne pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost. Energije zabranjene zone iznose 3.0 za rutil i 3.2 za anataz, što odgovara valnim duljinama u UV-spektru[19]. U praksi se TiO<sub>2</sub> najčešće koristi kao P-25, praškasta mješavina anataza (80%) i rutila (20%) s prosječnom veličinom čestica između 35 i 65 nm. Pokazalo se da P-25 ima veću fotokatalitičku aktivnost nego čista rutilna ili anatazna faza[20].

TiO<sub>2</sub> posjeduje mnoge karakteristike koje ga čine najšire korištenim fotokatalizatorom. Odlikuju ga niska cijena, termička i kemijska stabilnost, niska toksičnost i velika fotoaktivnost. No njegov veliki nedostatak je činjenica da je ,zbog velike širine zabranjene zone, pobuđivanje TiO<sub>2</sub> moguće samo apsorpcijom svjetlosti iz UV dijela spektra (do 400 nm). S obzirom da se Sunčeva svjetlost sastoji od samo 5% UV zračenja i oko 43% vidljivog zračenja valne duljine 400-700 nm, upotreba i aktivnost TiO<sub>2</sub> je značajno ograničena[21]. Zato se intenzivno radi na razvoju oblika TiO<sub>2</sub> koji bi bio fotokatalitički aktivan i u vidljivom dijelu spektra. Njegova aktivnost se može poboljšati različitim strukturnim i kemijskim modifikacijama.

Pod strukturnim modifikacijama podrazumijevaju se različite promjene na površini katalizatora, poput modifikacije veličina čestica, povećanja specifične površine i poroznosti čestica, te upotreba različitih morfoloških oblika. TiO<sub>2</sub> se najčešće koristi u obliku praškastih sferičnih nanočestica promjera 5-50 nm. Veličina čestica je bitan faktor, jer manje čestice formiraju veću specifičnu površinu i samim time više fotoaktivnih mjesta, što povećava fotokatalitičku aktivnost[10]. Ukoliko se poveća udio čestica poliedarskog oblika učinkovitost fotokatalize će rasti, kao što je pokazano na primjeru razgradnje fenola. Smatra se da veći broj poliedarskih čestica povećava gustoću tzv. strukturnih defekata, odnosno odstupanja od sferičnog oblika. Ti defekti utječu na aktivnost tako što privlače nosioce naboja (elektronske šupljine i elektrone) i tako poboljšavaju adsorpciju na čestice TiO<sub>2</sub>[22]. Osim nanočestica, TiO<sub>2</sub> se može oblikovati i u cijevi, tzv. TiO<sub>2</sub> nanocijevi (TNT). Pokazalo se da upotrebom nanocijevi može doći do smanjene rekombinacije nosioca naboja što povoljno djeluje na fotoaktivnost. No upotreba nanocijevi, kao i drugih složenijih oblika poput nanoplahti i kompleksnijih trodimenzionalnih struktura nije još dovoljno istražena u kontekstu fotokatalitičke aktivnosti pri obradi voda[23].

Kemijske modifikacije  $\text{TiO}_2$  uključuju stvaranje nanokompozita s drugim poluvodičima manje energije zabranjene zone (npr. CdS) ili dopiranjem različitim ionima metala i nemetala. Svrha dopiranja je stvaranje dodatnih elektronskih stanja unutar zabranjene zone  $\text{TiO}_2$  kako bi se širina zabranjene zone smanjila, čime bi se omogućila apsorpcija viših valnih duljina svjetlosti, poput onih u vidljivom dijelu spektra. Također, dopiranje nemetalima (najčešće N, O S) ne samo da smanjuje  $E_g$  već umanjuje i rekombinaciju parova šupljina-elektron, što dodatno povećava fotokatalitičku aktivnost[24].

Drugi veliki nedostatak  $\text{TiO}_2$  je problem njegovog uklanjanja iz vode nakon provedene fotokatalize. Naime, s obzirom da se  $\text{TiO}_2$  najčešće koristi kao prašak nano dimenzija, te nanočestice zaostaju nakon obrade i lako dospijevaju u pročišćenu vodu, što dovodi do narušavanja kvalitete vode i ekonomskih gubitaka[25]. Kako se odvajanje nanočestica  $\text{TiO}_2$  i recikliranje katalizatora pokazalo kao težak i neisplativ proces, imobilizacija  $\text{TiO}_2$  na inertne čvrste nosače se pokazala kao vrlo praktičan postupak jer umanjuje potrebu za uklanjanjem nanočestica katalizatora iz vode.  $\text{TiO}_2$  se nanese na nosač u obliku tankog filma, te se nakon završene fotokatalize izvadi iz vode, bez ikakvih zaostalih čestica. Uz to se olakšava i recikliranje fotokatalizatora, odnosno njegova upotreba u više ciklusa, s obzirom da su čestice čvrsto vezane za nosač i ne gube se u vodi.

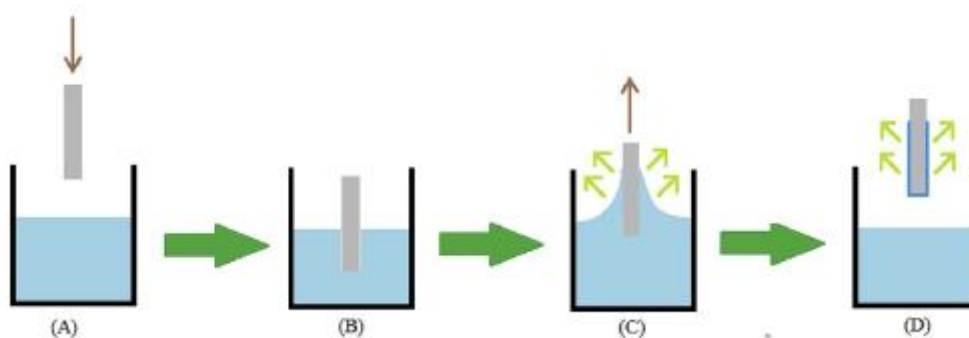
Materijali koji se koriste kao nosači imobiliziranog fotokatalizatora moraju posjedovati neka bitna svojstva:

1. Fotokatalizator mora biti snažno i trajno imobiliziran na materijalu (tj. mora biti stabilan).
2. Ne smije doći do smanjenja aktivnosti fotokatalizatora prilikom imobilizacije.
3. Nakon imobilizacije katalizator mora posjedovati veliku specifičnu površinu.
4. Materijal za imobilizaciju mora biti sposoban adsorbirati i onečišćujuće tvari na svojoj površini kako bi fotokatalitička razgradnja bila učinkovita.
5. Materijal nosača mora biti stabilan, ne smije se razgraditi pod utjecajem radikala koji nastaju tijekom procesa.
6. Nosač fotokatalizatora mora osigurati veliku površinu za fotokatalitičku razgradnju[16].

Neki od često korištenih materijala za imobilizaciju uključuju staklo (kuglice, ploče), aktivni ugljen, silikati, zeoliti, minerali poput magnetita, kvarc, celuloza, keramika, silika, razni polimeri (PET, PVC, kuglice od polistirena, polietilenski film)[25,26].



Postupci imobilizacije fotokatalizatora uključuju: umakanje/uranjanje (*engl.* dip coating), prskanje, sol-gel metodu, elektroforezno taloženje, sprej pirolizu i druge postupke. Metoda umakanja/uranjanja najčešće se provodi u posebnom uređaju s motorom za podešavanje brzine izvlačenja. Čvrsti nosač se uroni u suspenziju  $\text{TiO}_2$  te se potom izvlači kontroliranom brzinom, čime se površini nosača nakon sušenja nastaje film ili tanak imobilizirani sloj. Koraci ove metode prikazani su na slici 4. Ova metoda omogućuje pripremu filmova homogene strukture i kontrolu debljine filma podešavanjem brzine izvlačenja[27].



**Slika 4.** Prikaz koraka imobilizacije metodom umakanja: (A) Nosači se temeljito očiste i priprema se otopina za umakanje; (B) Očišćeni nosači se urone u otopinu poznate viskoznosti i sastava; (C) Pomoću motora nosač se kontroliranom brzinom izvlači iz otopine; (D) Obloženi nosač se suši kako bi se uklonio višak vlage i zaostala otopina[16]

Sprej piroliza je još jedna često korištena tehnika za pripremu tankih filmova fotokatalizatora na čvrstim nosačima. Uključuje prolazak otopine fotokatalizatora kroz raspršivač kako bi se stvorile sitne kapljice raspršene u plinu. Otopina se teče unutar raspršivača pod visokim tlakom, te se raspršuje na čvrsti medij koji se cijelo vrijeme grije na visokim temperaturama. Raspršeni medij se zatim ohladi i žari prije daljnje upotrebe. Prednost ove metode je što se proizvode kapljice uske raspodjele veličine, što rezultira i uskom raspodjelom veličina čestica, odnosno uniformnom strukturom filma fotokatalizatora. Uz to metoda je jeftina, ekološki prihvatljiva i jednostavna za postavljanje i izvođenje[16].

Kemijsko taloženje pare (*engl.* *chemical vapor deposition*, CVD) obuhvaća nekoliko različitih procesa, kao što su kemijsko taloženje pare pri atmosferskom tlaku, plazmom pojačano kemijsko taloženje, metalorgansko kemijsko taloženje i elektroforetsko taloženje. Ti procesi se razlikuju s obzirom na vrstu fotokatalizatora i čvrstog nosača, reakcijske uvjete i potrebnu debljinu nastalog filma. CVD općenito podrazumijeva izlaganje čvrstog materijala fotokatalizatoru u hlapljivoj plinovitoj fazi, pri čemu dolazi do razgradnje na površini materijala i stvaranja filma. Metoda je pogodna za stvaranje čistih filmova uniformne

strukture u vrlo kratkom vremenu. No nedostatak joj je potreba za visokim temperaturama (iznad 600 °C) i visoka cijena ukoliko se koriste vakuumski sustavi[18].

Sol-gel metoda je dokazano stabilna, jeftina i učinkovita metoda pripreme imobiliziranog  $\text{TiO}_2$ . Temelji se na pretvaranju koloidne suspenzije čestica  $\text{TiO}_2$  u viskozni gel pomoću reakcija hidrolize i kondenzacije. Taj viskozni gel se zatim nanosi na čvrstu podlogu, najčešće pomoću tehnike umakanja. Prednosti ove metode su homogenost, čistoća i velika površina nastalog gela, te izvrsno prijanjanje gela za čvrsti nosač zbog jakog kemijskog vezanja. Uz to jeftina je, jednostavna za korištenje i ekološki prihvatljiva. Glavni nedostatak sol-gel postupka je dulje trajanje u usporedbi s CVD, te povremena potreba za višestrukim premazivanjem materijala ovisno o viskoznosti početne otopine[18].

### 2.2.2. Fotokatalitički reaktori

Odabir i dizajn fotokatalitičkog reaktora je vrlo važan korak za učinkovitost procesa fotokatalize. To može biti vrlo složen zadatak zbog činjenice da su sve komponente uključene u heterogenu fotokatalizu u različitim fazama: onečišćujuća tvar-tekuća faza, katalizator-kruta faza, fotoni svjetla-čestica bez mase. Heterogenost fotokatalize čini dizajn reaktora interdisciplinarnim postupkom i zahtijeva znanja iz područja kemije, mehanike i inženjerstva[28].

Dva glavna čimbenika na koja treba obratiti pažnju pri dizajnu fotoreaktora su: osiguranje učinkovitog osvjtljenja fotokatalizatora (za veliku fotokatalitičku aktivnost potrebno je osvijetliti veliku površinu) i prilagodba reaktora za korištenje različitih izvora svjetlosti (UV lampe, UV-LED, prirodno Sunčevo zračenje). Treba uzeti i obzir vrstu i veličinu čestica fotokatalizatora, izvedbu fotokatalizatora (suspendiran ili imobiliziran), vrstu i svojstva onečišćujuće tvari, temperatura, mehanizam prijenosa tvari, hidrodinamiku sustava, te mehanizam i kinetiku reakcije[22].

Najbitnije i često korištene izvedbe fotoreaktora uključuju: anularne reaktore, reaktore s rotirajućim diskom, mikroreaktore, reaktore s rotirajućim bubnjem, reaktore s tankim slojem, fotokatalitičke membranske reaktore, reaktore s fluidiziranim slojem, pločaste reaktore, te reaktore s recirkulacijom.

Obično se spominju 3 glavne podjele fotokatalitičkih reaktora s obzirom na:

1) *način primjene fotokatalizatora*

- reaktori sa suspendiranim katalizatorom,
- reaktori s imobiliziranim slojem fotokatalizatora,

2) *vrstu zračenja*

- solarni fotoreaktori,
- fotoreaktori s umjetnim izvorima svjetlosti,

3) *položaj izvora svjetlosti*

- reaktori s vanjskim izvorom svjetlosti,
- reaktori s uronjenim izvorom svjetlosti,
- reaktori s raspodijeljenim izvorima svjetlosti (reflektori, optička vlakna)[22].

Reaktori sa suspendiranim fotokatalizatorom su uglavnom jednostavnog dizajna, omogućuju odlično miješanje i veliki omjer osvijetljene površine fotokatalizatora i volumena reaktora, što znači i veliku fotokatalitičku aktivnost. Uz to su ekonomski isplativi, jer zahtijevaju manju masu fotokatalizatora u usporedbi s reaktorima u kojima je katalizator imobiliziran. Osiguravaju dobar prijenos topline i mali pad tlaka u reaktoru. No glavni nedostatak ovih reaktora je odvajanje fotokatalizatora iz pročišćenih voda, što uključuje skupe, naporene i često neučinkovite postupke. Pri većem opterećenju može doći do raspršenja ili agregacije čestica fotokatalizatora, što smanjuje brzinu reakcija. Dodatni problem predstavlja i smanjeni intenzitet zračenja zbog zamućenja radnog medija odnosno zbog disperzije i gubitka svjetlosne energije u uvjetima povećane koncentracije fotokatalizatora u suspenziji.

Kod reaktora s imobiliziranim slojem nema potrebe za uklanjanjem čestica fotokatalizatora iz vode jer su čvrsto vezane na nosač. Odvajanje fotokatalizatora iz pročišćene vode je iznimno jednostavno i brzo, dovoljno je samo izvaditi čvrsti nosač. Ovakvi reaktori osiguravaju kontinuiran rad, a adsorpcijska svojstva materijala korištenih za imobilizaciju mogu poboljšati učinkovitost uklanjanja organskih spojeva iz vode. Ograničenja ovih fotoreaktora su značajan pad tlaka, nizak omjer osvijetljene površine i volumena reaktora, te otežan prijenos tvari[16,22].

### 2.2.3. Izvori zračenja

Odabir odgovarajućeg tipa i izvora zračenja od presudne je važnosti za fotokatalitičke procese i njihovu učinkovitost. Većina najčešće korištenih fotokatalizatora poput  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  imaju energije zabranjene zone koja odgovara valnim duljinama UV dijela spektra. To znači da mogu apsorbirati samo UV svjetlost i tako postići fotoaktivaciju. Jedna od značajnih iznimki je  $\text{CdS}$  čija  $E_g$  odgovara energiji fotona u vidljivom dijelu spektra, što ga čini pogodnim za upotrebu u heterogenoj fotokatalizi vidljivom svjetlošću. Ostali fotokatalizatori također mogu adsorbirati fotone vidljivog dijela spektra, no tek uz određene kemijske ili strukturne modifikacije[29]. Kao što je već spomenuto, izvori svjetlosti za heterogenu fotokatalizu mogu se podijeliti u dvije kategorije: prirodni (Sunčevo zračenje) i umjetni (UV lampe, LED izvori odnosno svjetlosne diode).

#### ***Sunčevo zračenje***

Sunčeva svjetlost sastoji se većinom od vidljive svjetlosti ( $\lambda=400-700\text{nm}$ ) i infracrvenog zračenja IR ( $\lambda=700-1000\text{nm}$ ), dok oko 5% čini ultraljubičasto (UV) zračenje. Upotreba Sunčeve svjetlosti za fotokatalizu je isplativa u usporedbi sa upotrebom skupih umjetnih izvora koji uz to troše električnu energiju. No Sunce je nepouzdan izvor zračenja zbog promjenjivosti vremenskih prilika i Sunčevo zračenje nije jednako dostupno u svim dijelovima svijeta. Također je potreban velika površina i instalacija dosta skupe opreme kako bi bila učinkovita, pa se često više isplati koristiti umjetne izvore[30]. Solarna fotokataliza se najčešće koristi u dezinfekciji voda, te se pokazala vrlo učinkovitom u uklanjanju bakterija poput *Esherichia coli* i *Enterococcus faecalis* iz voda[22].

#### ***Umjetni izvori zračenja***

Umjetni izvori zračenja korišteni u heterogenoj fotokatalizi koriste UV zračenje za pobuđivanje fotokatalizatora, s obzirom da većina poluvodičkih materijala apsorbira svjetlost u UV dijelu spektra. Podjela, valne duljine i energije UV zračenja dane su u tablici 3. S obzirom na vrijednosti  $E_g$  fotokatalizatora, u svrhu fotokatalize primjenjuju se UV-A i UV-B zračenje. UV-C zračenje se vrlo rijetko koristi i najčešće je blokirano filterima ili materijalom od kojeg je napravljen fotokatalitički reaktor[31].

**Tablica 3.** Podjela i karakteristike UV zračenja

| Područje zračenja | Raspon valnih duljina, nm | Raspon energija, eV |
|-------------------|---------------------------|---------------------|
| UV-A              | 315-400                   | 3,10-3,94           |
| UV-B              | 280-315                   | 3,94-4,43           |
| UV-C              | 200-280                   | 4,43-6,20           |
| VUV (vakuumsko)   | 100-200                   | 6,20-12,40          |

#### *Konvencionalne UV lampe*

Od konvencionalnih izvora UV svjetlosti u praksi se najčešće primjenjuju komercijalno dostupne živine lampe. Možemo ih podijeliti na visokotlačne, srednjetlačne i visokotlačne. Tipična živina lampa sastoji se od zatvorene cijevi u kojoj se nalazi silika ili kvarc sa elektrodama od volframa na oba kraja. Cijev je ispunjena živom i inertnim plemenitim plinom, najčešće argonom ili ksenonom. Funkcija inertnog plina je zaštita lampe od vanjskih utjecaja, smanjivanje gubitaka topline i povećanje životnog vijeka elektroda. Primjenom napona na elektrode dolazi do ispuštanja plina, te se živine pare energetski pobude. UV svjetlost se emitira kad se elektroni živine pare krenu vraćati na niže energetska stanja[30]. Iako je njihova upotreba raširena, konvencionalne lampe imaju mnoge nedostatke: relativno su krhke, energetski neučinkovite, u sebi sadrže vrlo toksičnu živu, postoji opasnost od eksplozije srednjetlačnih i visokotlačnih lampi zbog visokih temperatura rada, a hlađenje zahtijeva dodatni utrošak energije. Uz to imaju kratak životni vijek (500-2000 sati), što njihovu upotrebu čini prilično neisplativom usprkos relativno niskoj cijeni[28,30]. Stoga je pozornost danas usmjerena na sigurnije i energetski isplativije izvore zračenja, poput LED izvora.

#### *Svjetleće diode (LED)*

LED (*engl.* light emitting diodes) se danas sve češće koriste u fotokatalizi umjesto konvencionalnih lampi. Temelje se na principu elektroluminiscencije poluvodiča. Unutar LED-a nalazi se poduprti poluvodički čip spojen na dvije žice. Poluvodički čip sastoji se od dva područja: tzv. n-područje u kojem dominira negativan naboj i p-područje u kojem prevladava pozitivan naboj. Tipični poluvodički materijali u LED-icama su galijev arsenid (GaAs), galijev arsenid fosfat (GaAsP) i galijev nitrid (GaN). Kada se primjeni dovoljan napon, struja preko žice dolazi do poluvodiča. Elektroni se unutar poluvodiča kreću samo u jednom smjeru, iz n-područja u p-područje. Elektron pri prelasku pada na nižu energetska razinu, a višak energije oslobađa se u obliku fotona energije jednake razmaku između energetska razina[29,30]. U svrhu heterogene fotokatalize najčešće se koriste UV LED izvori

zračenja, iako i LED izvori koji emitiraju svjetlost vidljivog dijela spektra (plava, crvena, zelena, bijela svjetlost) pronalaze svoju primjenu.

LED moduli imaju nekoliko ključnih prednosti pred konvencionalnim lampama, koji se očituju prvenstveno u njihovoj energetske isplativosti, odnosno učinkovitijem pretvaranju električne struje u svjetlosnu energiju. Životni vijek im je oko 100 000 sati, što je i do 100 puta više od nekih standardnih živinih svjetiljki. Njihova mala veličina čini ih praktičnima za uklapanje u gotovo svaku konfiguraciju fotoreaktora. Spektar dobivenog zračenja je relativno uzak, što podrazumijeva bolje iskorištenje dobivene energije zračenja. Nastajanje topline je značajno manje nego kod konvencionalnih lampi, a ne sadrže nikakve toksične tvari, što ih čini potpuno sigurnima za korištenje[30,32].

LED moduli su relativno nov izvor zračenja u heterogenoj fotokatalizi. Prva zabilježena upotreba za te svrhe potječe iz 2003. godine i odnosi se na primjenu za pročišćavanje zraka. Otada njihova primjena za fotokatalitičku razgradnju različitih spojeva značajno raste iz godine u godinu. LED moduli pokazali su se učinkovitima za razgradnju organskih spojeva poput formaldehida, bisfenola A, anilina, Cu-EDTA kompleksa, karbamazepina, različitih antibiotika (tetraciklin) te nekih intenzivno korištenih pesticida poput 2,4-diklorofenola[30]. Njihovo glavno ograničenje je niska snaga zračenja zbog čega se mogu primjenjivati samo pri nižim koncentracijama onečišćujućih tvari. Pri dizajnu fotoreaktora potrebno je obraditi posebnu pažnju na raspodjelu svjetlosti, odnosno osigurati da ona bude homogena. Pokazalo se da učinkovitost fotokatalitičke razgradnje nekih spojeva poput metanola može biti i niža nego upotrebom konvencionalnih živinih lampi ukoliko ozračivanje unutar reaktora nije jednoliko[33]. Unatoč manjim nedostacima, primjena LED izvora zračenja u fotokatalizi još je relativno novo i nedovoljno istraženo područje te će nakon nekog vremena i njihovog dodatnog razvoja vjerojatno zamijeniti konvencionalne lampe kao glavni izvor zračenja u praksi.

#### 2.2.4. Kinetika heterogene fotokatalize

Poznavanje kinetike heterogene fotokatalize je nužno za dizajn učinkovitog fotokatalitičkog procesa. Daje nam uvid u brzinu reakcije, što je jedan od najvažnijih kriterija za ocjenu fotokatalitičke aktivnosti. Odabir odgovarajućeg kinetičkog modela za interpretaciju eksperimentalnih podataka daje podlogu za optimiranje i daljnje poboljšanje procesa.

Pod pojmom kinetički model obično se podrazumijeva matematička funkcija koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim parametrima. Kinetika fotokatalitičke razgradnje u praksi se najčešće opisuje Langmuir–Hinshelwoodovim (L–H) kinetičkim modelom (jed. 10). Prema ovom modelu brzina fotokatalitičke razgradnje,  $r_A$  ( $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine katalizatora molekulama organskog spoja,  $\theta_A$ :

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kKC_A}{(1 + KC_A)} \quad (10)$$

gdje  $k$  predstavlja konstantu brzine reakcije ( $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ),  $C_A$  označava koncentraciju organskog spoja ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), a  $K$  je Langmuirova adsorpcijska konstanta ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )[1,13]. Ovaj model je primjenjiv samo u sljedećim situacijama:

- 1) Reakcija se provodi između adsorbiranih radikala i adsorbiranih organskih spojeva.
- 2) Reakcija se provodi između radikala prisutnih u vodenom mediju i adsorbiranih organskih spojeva.
- 3) Reakcija se provodi između radikala adsorbiranih na površini i organskih spojeva prisutnih vodi.
- 4) Reakcija se provodi između radikala i organskih spojeva suspendiranih u vodenom mediju[13].

Ukoliko je početna koncentracija organskog spoja vrlo niska, može se zanemariti, te jednačba (10) nakon integriranja poprima klasičan oblik kinetike pseudo-prvog reda:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = kKt \quad (11)$$

$$kK = K_{op} \quad (12)$$

iz čega proizlazi:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = K_{op}t \quad (13)$$

gdje  $K_{op}$  predstavlja konstantu pseudo-prvog reda, a  $C_{A0}$  i  $C_A$  koncentracije organskog spoja u vremenima 0 i  $t$ . Konstanta pseudo prvog reda koristi se za opisivanje brzine reakcije uz različite fotokatalizatore i eksperimentalne uvjete[13]. Iz jednačbe (13) antilogaritmiranjem proizlazi:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-K_{op}t} \quad (14)$$

### 2.3. Utjecaj procesnih varijabli na odvijanje fotokatalitičkih reakcija

Pri provođenju fotokatalitičke reakcije, uz svojstva fotokatalizatora i izvedbu fotoreaktora, potrebno je obratiti pažnju na različite parametre fotokatalitičkog procesa. Optimiranjem procesnih parametara može se poboljšati brzina i učinkovitost heterogene fotokatalize. Neki od procesnih parametara koji utječu na provođenje fotokatalitičkih reakcija su: pH, temperatura, količina fotokatalizatora, koncentracija onečišćujuće tvari, intenzitet zračenja i koncentracija oksidansa.

#### *pH vrijednost otopine*

pH vrijednost otopine ima veliki utjecaj na fotokatalitičku reakciju zato što o njoj ovise svojstva površinskog naboja na čestici fotokatalizatora te svojstva prisutnih organskih spojeva poput molarnog adsorpcijskog koeficijenta[6]. Sva ta svojstva ključna su za sposobnost fotokatalizatora da na svoju površinu adsorbira molekule organskih spojeva kako bi se fotokatalitički razgradile. Pri optimiranju pH vrijednosti potrebno je pronaći tzv. točku nultog naboja (*engl.* point of zero charge, PZC) fotokatalizatora. To je stanje u kojem je naboj na površini fotokatalizatora neutralan, odnosno jednak nuli. Za TiO<sub>2</sub> takvo stanje se postiže u rasponu pH vrijednosti 4,5-7, ovisno o primijenjenom tipu[1].

U točki nultog naboja interakcije između čestica fotokatalizatora i organskih molekula su minimalne zbog odsutnosti elektrostatskih sila. Kada je pH manji od vrijednosti PZC površina fotokatalizatora postaje pozitivno nabijena te privlači organske anione u vodi, čime se pospješuje njihova adsorpcija i fotokatalitička razgradnja. Pri pH>PZC doći će do smanjenja brzine fotokatalitičke reakcije jer površina fotokatalizatora postaje negativno nabijena te odbija organske anione[13,15].

Optimalnu vrijednost pH za fotokatalizu pomoću TiO<sub>2</sub> nije jednostavno odrediti. Prema nekim istraživanjima razgradnja imidakloprida pokazala se najboljom pri pH 4,5, a s daljnjim porastom pH razgradnja se smanjuje[34]. No razgradnja neonikotinoidnog insekticida acetamiprida pomoću komercijalnog fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>(P-25) je bila najveća pri nešto većem pH od 8,7, što se pripisuje većoj proizvodnji hidroksilnih radikala u alkalnim uvjetima[35]. Optimalan pH ovisi o raznim čimbenicima poput tipa korištenog TiO<sub>2</sub> i svojstava organskog spoja, no za TiO<sub>2</sub> se obično kreće u rasponu između 3-10[1].



## ***Temperatura***

U fotokatalitičkim procesima koristi se svjetlo za pobuđivanje fotokatalizatora, pa neizbježno dolazi do oslobađanja toplinske energije i do promjena temperature, no te male promjene ne utječu na brzinu fotokatalitičke reakcije. U praksi se pokazalo da pri visokim temperaturama (preko 80°C) dolazi do značajnog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti. Značajnim povišenjem temperature rekombinacija parova elektron-šupljina postaje naglašenija. Visoke temperature nisu povoljne ni za adsorpciju, koja je egzotermni proces, pa postaje ograničavajući stupanj reakcije[15]. Takav utjecaj temperature se može uočiti i pomoću Langmuir–Hinshelwoodovog kinetičkog modela. Povećanjem temperature iznad 80 °C adsorpcija postaje nepovoljna, pa član  $KC_A$  u jednadžbi (10) postaje jednak 1, što dovodi do pada brzine reakcije[1]. Pad temperature pogoduje adsorpciji čime se povećava fotokatalitička aktivnost, no preniska temperatura ju također može smanjiti. Kao optimalni raspon temperature obično se uzima 20-80°C[13].

## ***Količina fotokatalizatora***

Količina ili masa fotokatalizatora proporcionalna je s brzinom fotokatalitičke reakcije, no ta linearna ovisnost vrijedi samo do određene granice. Povećanjem mase korištenog fotokatalizatora raste i broj aktivnih mjesta na kojima se može provoditi reakcija. Kada masa katalizatora premaši optimalnu vrijednost dolazi do agregacije čestica što smanjuje mogućnost prodiranja svjetlosti, čime se smanjuje i osvijetljena/aktivirana površina, a time i aktivnost. Optimalna masa fotokatalizatora je različita za svaki reakcijski sustav, a najviše ovisi o tipu i geometriji reaktora te svojstvima i koncentraciji onečišćujućih tvari[13,15].

## ***Koncentracija organske onečišćujuće tvari***

Slično kao i s masom katalizatora, s porastom početne koncentracije organskog spoja rast će i brzina fotokatalitičke reakcije, ukoliko postoji dovoljan broj aktivnih centara na površini fotokatalizatora. Iz Langmuir–Hinshelwoodove jednadžbe (10) vidljivo je da brzina reakcije raste proporcionalno sa stupnjem pokrivenosti površine katalizatora molekulama organskog spoja  $\theta_A$  koji je proporcionalan njihovoj koncentraciji. Uz malu koncentraciju organske tvari ( $C_A$ ) član  $KC_A$  u jednadžbi (10) bit će zanemarivo malen, pa jednadžba poprima oblik kinetike pseudo-prvog reda. Pri visokim koncentracijama organskog spoja i vrijednost člana  $KC_A$  će biti velika što će rezultirati i velikom brzinom reakcije[13]. Kada se koncentracija organske tvari poveća iznad određene granice dolazi do zasićenja, pa će previše organskih

molekula biti u konkurenciji za adsorpciju na čestice fotokatalizatora i aktivnost će biti znatno usporena, odnosno smanjena.

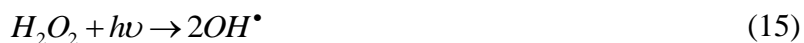
Međutim neki organski spojevi odstupaju od takvog trenda. U slučaju organskih bojila učinkovitost fotokatalitičkog obezbojenja vode smanjuje se s porastom početne koncentracije onečišćujuće tvari. Porastom koncentracije organskih bojila smanjuje se propusnost vode za UV zračenje, pa nastaje i manji broj hidroksilnih radikala potrebnih za oksidaciju[15]. Također, razgradnjom nekih spojeva poput antibiotika sulfometoksazola i 4-klorofenola nastaju međuprodukti koji se natječu s izvornim spojevima za OH-radikale i tako smanjuju fotokatalitičku aktivnost[1,6]. Povećanjem koncentracije tih spojeva nastajat će i više međuprodukata, pa će i inhibicija aktivnosti biti izraženija.

### ***Koncentracija oksidansa***

Dodatkom prikladnog oksidacijskog sredstva odnosno elektron akceptora u reakcijski sustav može se značajno poboljšati brzina i učinkovitost procesa. Prednosti dodavanja oksidansa u sustav uključuju:

1. smanjenje rekombinacije parova elektron-šupljina čime ne dolazi do gubitka aktivnosti,
2. povećano stvaranje hidroksilnih radikala i ostalih radikalskih vrsta,
3. povećana brzina oksidacije organskog spoja, ali i sporednih produkata njegove razgradnje,
4. izbjegavaju se problemi uzrokovani niskom koncentracijom kisika do kojih može doći zbog njegove velike potrošnje ili sporog prijenosa u otopini[36].

Kao oksidacijsko sredstvo u heterogenoj fotokatalizi najčešće se koristi lako dostupan, jeftin i stabilan vodikov peroksid,  $H_2O_2$ . Dodatkom  $H_2O_2$  u sustav nastaje velik broj dodatnih hidroksilnih radikala njegovom direktnom fotolizom:



Poboljšanje aktivnosti s dodatkom  $H_2O_2$  moguće je samo do određene granice. U uvjetima visokih koncentracija može djelovati kao tzv. „scavenger“ ili zamka radikala, odnosno može reagirati sa elektronskim šupljinama i prisutnim hidroksilnim radikalima u otopini, čime se smanjuje koncentracija radikala potrebnih za razgradnju organske tvari:





### ***Intenzitet zračenja***

Intenzitet zračenja izvora svjetlosti ovisi o vrsti primijenjenog izvora. Veći intenzitet svjetlosti znači i veću količinu energije adsorbiranu od strane fotokatalizatora, a samim time i veću aktivnost. Povećanjem intenziteta zračenja raste i broj nastalih hidroksilnih radikala što dodatno ubrzava razgradnju organskih spojeva. Međutim pri vrlo visokim intenzitetima njegov utjecaj na reakcijsku kinetiku postaje zanemariv. Pri nižim vrijednostima intenziteta (0-20 mW cm<sup>-2</sup>) brzina reakcije se povećava linearno s povećanjem intenziteta svjetlosti (kinetika prvog reda). Pri srednjim vrijednostima intenziteta od oko 25 mW cm<sup>-2</sup> ta ovisnost se smanjuje, pa je brzina reakcije ovisna o kvadratnom korijenu intenziteta. Daljnjim porastom intenziteta brzina reakcije je praktički neovisna o njegovoj vrijednosti. Takav fenomen može se objasniti činjenicom da je pri manjim intenzitetima rekombinacija parova elektron-šupljina zanemariva, a prevladavaju reakcije njihovog nastajanja. Uz vrlo visoke vrijednosti intenziteta dolazi do povećane rekombinacije i kompeticije između tih procesa što smanjuje brzinu reakcije[15].

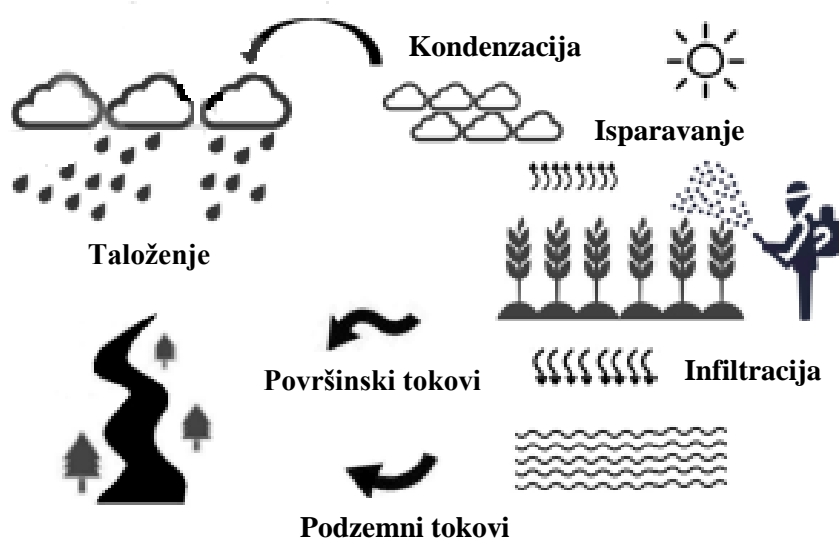
## **2.4. Pesticidi**

Poljoprivreda i proizvodnja hrane su aktivnosti nužne za opstanak ljudske vrste, pogotovo u današnje vrijeme kada je zbog ubrzanog rasta populacije potražnja za hranom veća nego ikada. U procesu povećanja intenziteta poljoprivredne proizvodnje dolazi i do porasta proizvodnje i upotrebe različitih pesticida kako bi se osigurala potrebna količina hrane. Pesticidi su kemijske tvari ili smjese tvari koje se koriste u poljoprivredi, šumarstvu, hortikulturi i javnom zdravstvu u svrhu sprečavanja, uništavanja, odbijanja ili ublažavanja različitih vrsta štetnika poput insekata, glodavaca, korova i mikroorganizama prijenosnika bolesti (gljivice, bakterije, virusi) [37]. Uz to mogu se koristiti i kao regulatori rasta biljaka, defolijanti (uzrokuju prijevremeno opadanje lišća), sredstvo za sušenje i dušični stabilizatori (za inhibiranje procesa nitrifikacije, denitrifikacije i hlapljenja amonijaka)[38]. U upotrebi su od 40-ih godina prošlog stoljeća kada su sintetizirani prvi organoklorni insekticidi za suzbijanje nametnika. Podjela pesticida s obzirom na ciljane organizme štetnika na koje djeluju dana je u tablici 4.

**Tablica 4.** Podjela pesticida s obzirom na ciljani organizam

| <b>Pesticid</b> | <b>Ciljani organizam</b> |
|-----------------|--------------------------|
| Herbucid        | Biljke                   |
| Insekticid      | Kukci                    |
| Fungicid        | Gljivice i plijesni      |
| Baktericid      | Bakterije                |
| Rodentacid      | Glodavci                 |
| Akaracid        | Grinje                   |
| Moluskocid      | Puževi                   |
| Algicid         | Alge                     |
| Nematocid       | Nematode                 |

Idealno bi bilo da su pesticidi toksični samo za ciljane organizme nametnika, da su biorazgradivi i ekološki prihvatljivi[39]. Međutim, to u praksi nije slučaj. Samo vrlo mala količina pesticida dođe do ciljanih organizama, dok se većina rasipa u okoliš. Pesticidi su vrlo slabo biorazgradivi, dugo se zadržavaju u okolišu i brzo se šire jednom kada u njega dospiju. Mehanizmi širenja pesticida u okolišu prikazani su na slici 5. Onečišćuju sve sastavnice okoliša (zrak, vodu i tlo), dospijevaju u prehrambeni lanac te se bioakumuliraju u neciljanim organizmima gdje mogu izazvati razne toksične učinke[39].



**Slika 5.** Načini širenja pesticida u okoliš[38]

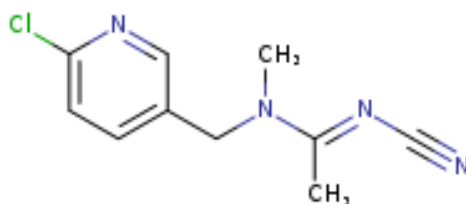
Stockholmska konvencija, održana 2001. godine, definirala je postojane organske onečišćujuće tvari (*engl.* Persistent organic pollutants, POPs) kao onečišćujuće tvari koje se dugo zadržavaju u okolišu, akumuliraju se u živim organizmima, toksične su i mogu se prenositi u okolišu na velikim udaljenostima[40]. U tu kategoriju spadaju i pesticidi, koji sadrže sva ta svojstva, što ih čini potencijalno vrlo opasnim onečišćujućim tvarima. Kroz niz istraživanja tijekom godina pokazani su njihovi brojni štetni učinci na sve sastavnice okoliša, organizme koji žive u vodi i tlu te na ljudsko zdravlje.

#### 2.4.1. Neonikotinoidni insekticidi

Neonikotinoidi su skupina organskih spojeva koji se koriste kao insekticidi, odnosno pesticidi za uništavanje i odbijanje štetnih kukaca. U upotrebi su od 1990. godine kada je sintetiziran imidaklopid, prvi neonikotinoidni insekticid. Potreba za njihovim razvojem javila se kao odgovor na sve veću otpornost štetočina na dotad korištene pesticide, te zbog zabrinutosti oko velikih okolišnih koncentracija i štetnog djelovanja organofosfornih i karbamatnih insekticida[41]. Otada njihov razvoj i primjena ubrzano rastu zbog njihove velike selektivnosti za ciljane organizme, dugotrajnosti zaštite, jednostavnosti primjene, učinkovitosti u suzbijanju člankonožaca i relativno niske toksičnosti za ribe i sisavce. Neonikotinoidi danas čine oko 25% svjetskog tržišta insekticida i upotrebljavaju se u više od 120 država širom svijeta[42]. Uz imidaklopid, najviše se primjenjuju acetamiprid, tiaklopid, tiametoksam, klotianidin, dinotefuran i nitenpiram.

Neonikotinoidi su sistemski insekticidi što znači da ih biljka upija, prvenstveno kroz korijenje, nakon čega se oni šire u sve dijelove biljke ksilemskim i floemskim transportom[43]. Kukci zatim sisanjem biljnih sokova ili griženjem listova unose te spojeve u svoj organizam gdje djeluju neurotoksično. Utječu na nikotinske acetilkolinске receptore (nAChR) koji su odgovorni za brz prijenos neurona u središnjem živčanom sustavu i imaju veliku ulogu u učenju i pamćenju[44]. Uzrokuju inhibiciju prijenosa neurona što dovodi do neurobiheviornalnih poremećaja koji na kraju dovode do smrti nametnika.

Acetamiprid, odnosno N1-[(6-klor-3-piridil)-metil]-N2-cijano-N1-metilacetamidin je jedan od najčešće korištenih neonikotinoidnih insekticida. Komercijalno je dostupan na tržištu pod imenom Mospilan. Njegova strukturna formula prikazana je na slici 6.



**Slika 6.** Strukturna formula acetamiprida

Koristi se prvenstveno u suzbijanju nametnika koji sišu biljne sokove kao što su biljne uši, tripsi i bijele muhe. Primjenjuje se u zaštiti lisnatog povrća, pamuka, agruma, duhana, pšenica, grožđa, a vrlo je istaknuta njegova uloga u komercijalnom uzgoju trešnji[37]. Topljiv je u većini organskih otapala i vrlo topljiv u vodi. Apsorbira svjetlost valnih duljina manjih od 290 nm što ga čini stabilnim pod utjecajem Sunčevog zračenja[12].

#### 2.4.2. Negativan utjecaj neonikotinoida

Neonikotinoidi posjeduju mnoga svojstva koja ih čine učinkovitim insekticidima, no ta ista svojstva ih čine i opasnim onečišćujućim tvarima. Nakon upotrebe jako se dugo zadržavaju u biljkama i tlu što pruža dugotrajnu zaštitu, ali i omogućuje njihovo bolje širenje u okolišu i ulazak u hranidbeni lanac. Čak 6 godina nakon samo jedne primjene imidakloprida u uzorcima grmlja detektirane su njegove koncentracije od  $19 \mu\text{g kg}^{-1}$ [43]. Vremena poluraspada u tlu imidakloprida i klotianidina kreću se između 3 i 20 godina. Njihova dugotrajna prisutnost narušava ravnotežu mikroorganizama u tlu i dovodi do smanjenja njihove biomase[39].

Djelovanje neonikotinoida posebno ugrožava populacije kukaca oprašivača, pčela i bumbara. Iako oprašivači nisu nametnici i nužni su za normalnu funkciju ekosustava, neonikotinoidi na njih imaju jednak neurotoksični učinak kao na ciljane nametnike. S obzirom da se dugo zadržavaju u tlu i tkivu biljaka, velik broj oprašivača tijekom vremena dolazi u kontakt s neonikotinoidima. Kod pčela dolazi do poremećaja ponašanja i prikupljanja hrane, javljaju se problemi s pamćenjem i učenjem. Pčele postaju dezorijentirane i manje aktivne. Pokazalo se da pri koncentracijama imidakloprida od  $0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$  pčele lete na mnogo manje udaljenosti i uglavnom se zadržavaju u košnici u prostoru za hranjenje, a manje su i interakcije između pčela u koloniji[43]. Iako ne uzrokuju direktno smrt pčela, promjene u ponašanju im otežavaju pronalazak hrane i održavanje košnice, što s vremenom dovodi do raspada kolonija.

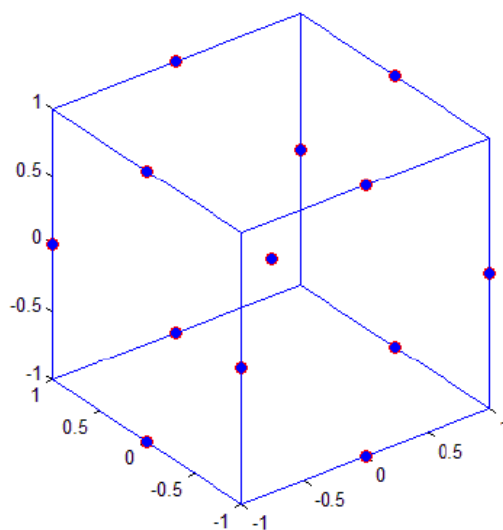
Istraživanja su pokazala i da se broj infekcija mikrosporidijima u probavnom sustavu pčela povećao kad su košnice tretirane neonikotinooidima, te se već dugo smatra da su interakcije između pesticida i uzročnika bolesti glavni razlog izumiranja pčela širom svijeta[9].

Neonikotinoidi se iz tla lako ispiru kišom i dospijevaju u površinske i podzemne vode. Iako je dokazano da su manje toksični za ribe, ptice i kralježnjake, na vodene beskralježnjake mogu imati isti neurotoksični učinak kao na ciljane nametnike. Najugroženiji su rakovi i vodeni kukci. Sveobuhvatnom analizom testova toksičnosti na 48 vrsta utvrđeno je da dugoročno izlaganje koncentracijama neonikotinoida u vodi većim od  $0.035 \mu\text{g L}^{-1}$  ili kratkotrajno izlaganje koncentracijama iznad  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  može imati negativan utjecaj na osjetljive populacije vodenih beskralježnjaka[41].

Čovjek uglavnom unosi neonikotinoide u organizam putem hrane i vode. S obzirom na njihovu stabilnost u vodi i tlu neonikotinoidi se brzo šire u okolišu i ulaze u prehrambeni lanac. U istraživanju provedenom u Japanu neonikotinoidi tiometoksam i dinotefuran pronađeni su u 100% uzetih uzoraka ljudskog urina, dok je imidakloprid detektiran u 96% uzoraka. Također, količine neonikotinoida u urinu pokazuju stabilan rast u posljednjih 20 godina[42]. Iako su njihove koncentracije vrlo male, dugotrajno izlaganje može dovesti do štetnih posljedica. Pogotovo je izražena njihova embriotoksičnost te je pronađena povezanost između izloženosti trudnica neonikotinooidima i pojave anencefalije (nedostatak dijelova mozga i lubanje u embrionalnom razvoju) i razvoja poremećaja autističnog spektra kod novorođenčadi[42].

## 2.5. Planiranje eksperimenta

Planiranje eksperimenta (*engl.* design of experiments, DoE) je tehnika koja pomoću različitih matematičkih i statističkih metoda omogućuje bolje razumijevanje procesa na čije provođenje utječe više varijabli[45]. Omogućuje nam identifikaciju procesnih varijabli koje su najvažnije za provedbu procesa, te određivanje njihovih optimalnih vrijednosti. S obzirom da na brzinu fotokatalitičke reakcije utječe niz čimbenika (pH, temperatura, intenzitet zračenja, količina katalizatora i organskih spojeva, dodatak oksidansa...) dizajn eksperimenta i izrada statističkog plana eksperimenta su izuzetno korisni alati za optimiranje takvih procesa. Za eksperimente u kojima se istražuje učinak više čimbenika na određeni odgovor ili odziv procesa (npr. brzina reakcije, konverzija...) obično se koristi puni faktorski plan. Puni faktorski plan obuhvaća utjecaj  $k$  broja varijabli te svaka varijabla ima određeni broj razina[46]. U faktorskom planu s 3 razine svaka varijabla ima 3 nivoa: -1 i 1 označavaju najnižu i najvišu vrijednost varijable, a 0 srednju vrijednost između te dvije (slika 7). Kao rezultat se dobiva statistički plan sa  $2^k$  eksperimenata uz različite kombinacije vrijednosti čimbenika.



**Slika 7.** Faktorski plan s tri varijable na tri razine

U svrhu ovog rada korišten je programski paket *Design-Expert* kako bi se dobio optimalan plan eksperimenata. Varijable čiji se utjecaj ispitivao su bili: brzina miješanja reakcijskog sustava, intenzitet zračenja, odnosno napon doveden LED izvoru svjetlosti te koncentracija dodanog oksidansa  $H_2O_2$ . Kao odziv, odnosno zavisna varijabla, uzeta je konverzija neonikotinoidnog insekticida acetamiprida. Nakon što je pomoću programa dobivena tablica s planom eksperimenata, s obzirom na podatke iz literature i mogućnosti aparature dogovorene su točne vrijednosti granica i medijana za svaku varijablu.



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

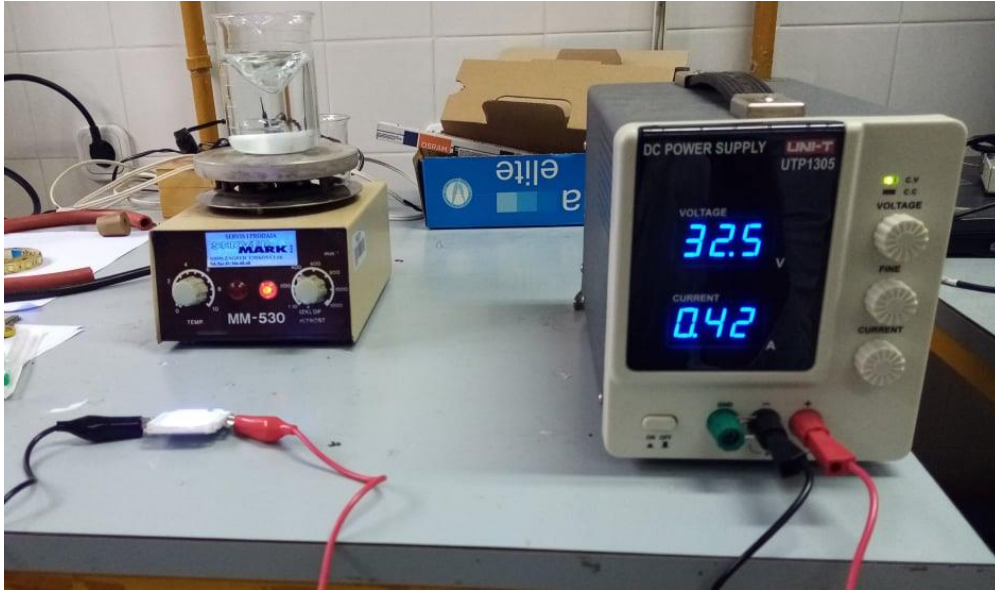
U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj triju varijabli (brzine miješanja, intenziteta zračenja i koncentracije dodanog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje acetamiprida. Vrijednosti promatranih varijabli u pojedinim eksperimentima su dobivene pomoću statističkog planiranja eksperimenta. Kao fotokatalizator korišten je TiO<sub>2</sub> (P-25) modificiran izlaganje UV-C zračenju od 3h, a kao izvor zračenja UVA-LED modul postavljen iznad reaktora. Neki eksperimenti su provedeni uz dodatak odgovarajućih volumena 30%-tne otopine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Fotokatalitičke reakcije su se provodile u procesnoj posudi (čaši) koja je predstavljala jednostavnu izvedbu kotlastog reaktora uz miješanje ostvareno pomoću magnetskog mješala. U tablici 5. prikazan je korišteni plan eksperimenata.

**Tablica 5.** Plan eksperimenata

| <b>Eksperiment</b> | <b>Miješanje/ okr min<sup>-1</sup></b> | <b>U/ V</b> | <b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/ ppm</b> |
|--------------------|--|-------------|---|
| <b>1</b>           | 200                                    | 31          | 0   |
| <b>2</b>           | 600                                    | 31,5        | 3   |
| <b>3</b>           | 600                                    | 30,5        | 3   |
| <b>4</b>           | 400                                    | 30,5        | 6   |
| <b>5</b>           | 200                                    | 30,5        | 3   |
| <b>6</b>           | 600                                    | 31          | 6   |
| <b>7</b>           | 400                                    | 30,5        | 0   |
| <b>8</b>           | 400                                    | 31,5        | 6   |
| <b>9</b>           | 200                                    | 31          | 6   |
| <b>10</b>          | 200                                    | 31,5        | 3   |
| <b>11</b>          | 600                                    | 31          | 0   |
| <b>12</b>          | 400                                    | 31          | 3   |
| <b>13</b>          | 400                                    | 31,5        | 0   |

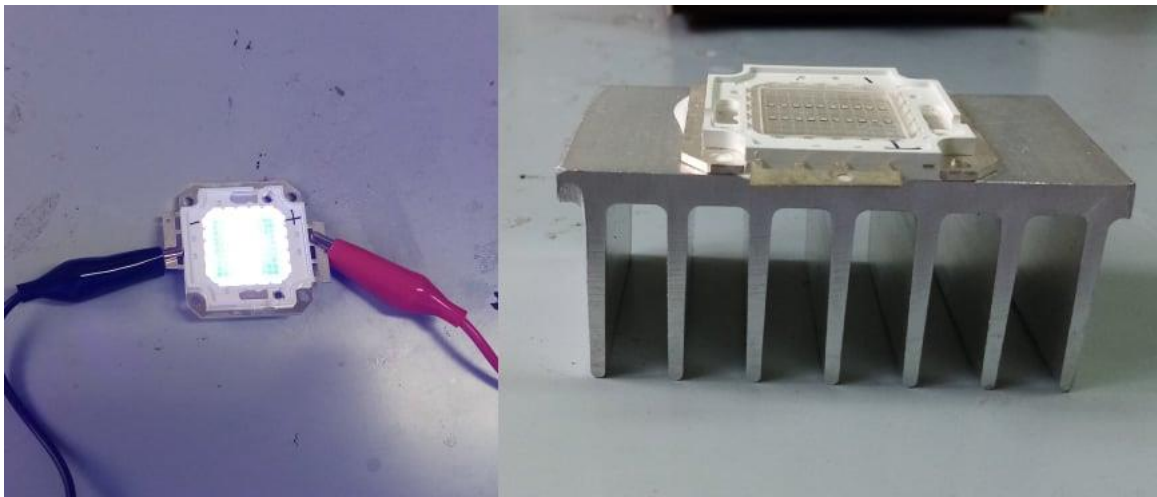
#### 3.1. Opis eksperimentalnog sustava

Eksperimentalna mjerenja su provedena u procesnoj posudi (čaši) volumena 250 mL koja predstavlja kotlasti reaktor. Magnet i magnetsko miješalo(MM-530) korišteni su za postizanje uvjeta dobrog miješanja radnog medija tijekom mjerenja i ravnomjernog osvjetljavanja svih dijelova suspendirane otopine. Kao izvor zračenja korišten je UVA-LED modul koji je bio spojen na izvor napona (DC Power Supply, UNI-T UTP 1305). Podešavanjem napona koji se dovodi modulu kontrolira se i intenzitet zračenja. Kompletna eksperimentalna aparatura je prikazana na slici 8.



**Slika 8.** Fotografija eksperimentalnog sustava

Pri provedbi prvog eksperimenta dolazilo je do oscilacija napona na izvoru, što je uzrokovalo „treperenje“ LED- modula, odnosno stalno paljenje i gašenje izvora svjetlosti. Smanjenjem napona na nižu vrijednost problem je riješen, ali samo kratkotrajno. Procijenjeno je da je mogući uzrok problema pretjerano zagrijavanje LED modula tijekom njegovog duljeg rada. Zbog toga je nabavljen hladnjak na koji je pričvršćen LED-modul kako bi se smanjilo njegovo grijanje (slika 9). To se pokazalo kao učinkovito rješenje te nakon toga nije dolazilo do oscilacija napona i zračenja ni pri najvećem radnom naponu.



**Slika 9.** UVA-LED modul sa i bez hladnjaka

### 3.2. Provedba eksperimenta

Svi eksperimenti provedeni su u reakcijskoj smjesi volumena 200 mL uz početnu koncentraciju acetamiprida od 10 ppm. Nakon pripreme reakcijske smjese trebalo je podesiti pH vrijednost otopine pomoću otopina HCl i NaOH te zatim dodati TiO<sub>2</sub> i po potrebi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Svi eksperimenti su provedeni uz isti početni pH i masu fotokatalizatora, a mijenjani su brzina miješanja, napon doveden izvoru svjetlosti i koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uvjeti reakcije navedeni su u tablici 6. Uzorak se zatim stavlja na miješanje 30 minuta bez primijenjenog izvora svjetlosti kako bi nastali uvjeti za ravnotežnu adsorpciju acetamiprida na površinu fotokatalizatora. Nakon toga postavlja se izvor svjetlosti uz očekivani intenzitet zračenja i počinje fotokatalitička reakcija u trajanju od 4 sata. U definiranim vremenskim intervalima pomoću šprice se iz reaktora uzimaju uzorci volumena 0,1 mL koji se prije unošenja u vijale propuštaju kroz filter radi uklanjanja zaostalih suspendiranih čestica fotokatalizatora. Na početku reakcije očekuje se najveći pad koncentracije acetamiprida, pa su u tom periodu vremenski intervali uzimanja uzoraka manji, 5 do 15 minuta. Nakon prvih sat vremena uzorci se uzimaju svakih 30 minuta da bi se promjena ukupnog volumena radnog medija zbog uzimanja uzoraka za analizu svela na najmanju moguću mjeru. Prije uzimanja svakog sljedećeg uzorka šprica se ispiru reakcijskom smjesom. Prije i nakon provođenja reakcija mjeri se intenzitet zračenja pomoću radiometra. Nakon završetka reakcije pomoću pH-metra se određuje promjena pH vrijednosti u odnosu na početnu.

**Tablica 6.** Reakcijski uvjeti

|   |         |     |      |
|---|---------|-----|------|
| <b>Volumen reakcijske smjese</b>                      | 200 mL  |     |      |
| <b>Koncentracija acetamiprida</b>                     | 10 ppm  |     |      |
| <b>Početna pH vrijednost otopine</b>                  | 6       |     |      |
| <b>Masa fotokatalizatora TiO<sub>2</sub></b>          | 0,027 g |     |      |
| <b>Vrijeme trajanja reakcije</b>                      | 240 min |     |      |
| <b>Brzina miješanja (okr min<sup>-1</sup>)</b>        | 200     | 400 | 600  |
| <b>Napon doveden izvoru zračenja (V)</b>              | 30,5    | 31  | 31,5 |
| <b>Koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ppm)</b> | 0       | 3   | 6    |

Vijale s uzetim uzorcima idu na analizu u uređaj za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (slika 10.) kako bi se pratila promjena koncentracije acetamiprida u reakcijskoj smjesi s vremenom. Uvjeti kromatografske analize navedeni su u tablici 7. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) se zasniva na razdvajanju komponenti smjese na temelju njihovih različitih topljivosti u mobilnoj fazi (otapalu) i stacionarnoj fazi. Analizirana smjesa tvari prolazi kroz kromatografsku kolonu pumpanjem mobilne faze pod visokim

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

**Tablica 7.** Uvjeti kromatografske analize

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



**Slika 10.** Uređaj za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC)

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon analize uzoraka na HPLC-u pomoću računalnog programa dobivene su kromatografske krivulje s karakterističnim pikom analizirane modelne komponente, tj. acetamiprida. Program daje podatke o površini i visini pika, vremenu zadržavanja i koncentraciji acetamiprida u svakom uzetom uzorku. Koncentracija acetamiprida u određenom vremenskom intervalu direktno je proporcionalna površini ispod dobivenog pika. U tablicama 12.-24. (Prilozi) navedeni su rezultati dobiveni u svim provedenim eksperimentima. Provedena je kinetička analiza dobivenih rezultata uz pretpostavku da se reakcije mogu opisati kinetikom pseudo-prvog reda. Prema jednadžbi (14) izvedenoj iz Langmuir-Hinshelwoodovog kinetičkog modela (jednadžba (10)) dobivena je konstanta brzine reakcije  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Za svaki eksperiment izračunate su ukupna konverzija acetamiprida (%) i normalizirano srednje kvadratno odstupanje (RMSD). Korijen RMSD služi kao kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom. Računa se pomoću jednadžbe (19), gdje su  $y_e$  i  $y_t$  eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable  $y$ , a  $N$  je broj eksperimentalnih točaka.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (19)$$

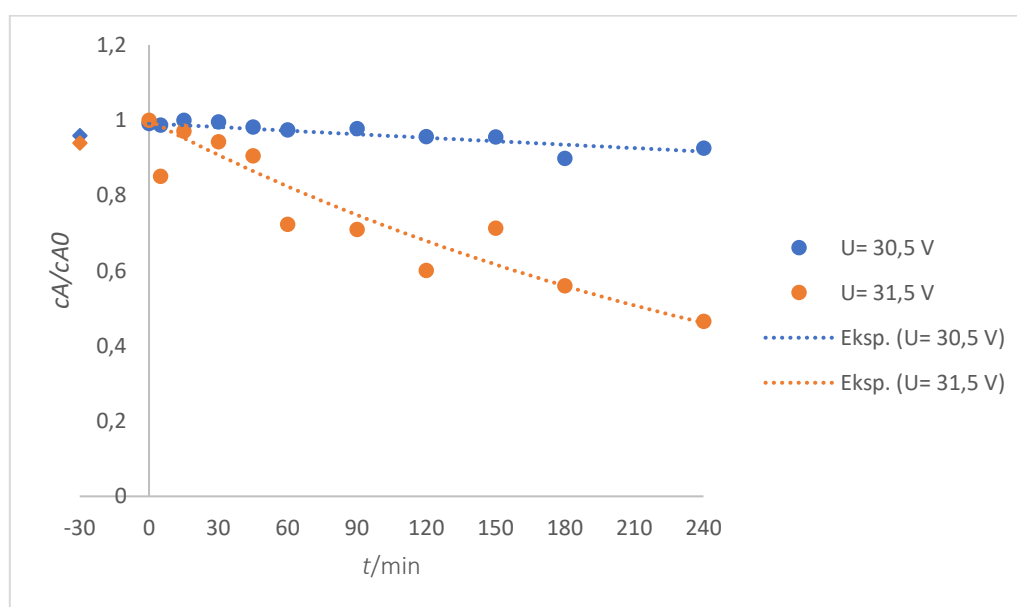
Uz to je praćena i promjena pH vrijednosti na kraju svakog eksperimenta u usporedbi s početnih pH=6. Dobiveni rezultati eksperimenata prikazani su u tablici 8.

Rezultati su grafički prikazani kao ovisnost promjene koncentracije acetamiprida o vremenu uz uzimanje u obzir adsorpcijskog perioda od 30 minuta. Treba naglasiti da je model testiran samo od trenutka  $t=0$ , odnosno od trenutka paljenja izvora svjetlosti (tj. nakon postizanja ravnotežne adsorpcije).

**Tablica 8.** Izračunate vrijednosti  $k$ , ukupne konverzije i RMSD te konačne pH vrijednosti za svaki eksperiment

| U/V  | Miješanje/<br>okr min <sup>-1</sup> | c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/ ppm | pH   | Konverzija/% | k/min <sup>-1</sup> | RMSD   |
|------|-------------------------------------|--|------|--------------|---------------------|--------|
| 31   | 200                                 | 0                                      | 5,76 | 55,85        | 0,002               | 0,0619 |
| 31,5 | 600                                 | 3                                      | 5,10 | 39,42        | 0,002               | 0,0308 |
| 30,5 | 600                                 | 3                                      | 5,90 | 5,71         | 0,0001              | 0,0219 |
| 30,5 | 400                                 | 6                                      | 5,70 | 8,39         | 0,0004              | 0,0152 |
| 30,5 | 200                                 | 3                                      | 5,69 | 7,37         | 0,0003              | 0,0210 |
| 31   | 600                                 | 6                                      | 5,68 | 15,66        | 0,0006              | 0,0123 |
| 30,5 | 400                                 | 0                                      | 5,70 | 0,99         | 3*10 <sup>-6</sup>  | 0,0065 |
| 31,5 | 400                                 | 6                                      | 5,15 | 38,36        | 0,002               | 0,0315 |
| 31   | 200                                 | 6                                      | 5,68 | 16,56        | 0,0007              | 0,0205 |
| 31,5 | 200                                 | 3                                      | 5,00 | 53,41        | 0,003               | 0,0793 |
| 31   | 600                                 | 0                                      | 5,74 | 3,77         | 0,0002              | 0,0175 |
| 31   | 400                                 | 3                                      | 5,70 | 18,93        | 0,0007              | 0,0552 |
| 31,5 | 400                                 | 0                                      | 5,51 | 23,01        | 0,0009              | 0,0189 |

### Utjecaj intenziteta zračenja na razgradnju acetamiprida



**Slika 11.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu uz različite intenzitete zračenja pri brzini miješanja 200 okr min<sup>-1</sup> i koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 ppm

**Tablica 9.** Izračunate vrijednosti  $k$ , konverzije i RMSD te promjena pH vrijednosti za eksperimente s različitim intenzitetima zračenja

| Eksp | U/V  | $k/\text{min}^{-1}$ | Konverzija/% | pH   | RMSD   |
|------|------|---------------------|--------------|------|--------|
| 5    | 30,5 | 0,0003              | 7,37         | 5,69 | 0,0210 |
| 10   | 31,5 | 0,003               | 53,41        | 5,00 | 0,0793 |

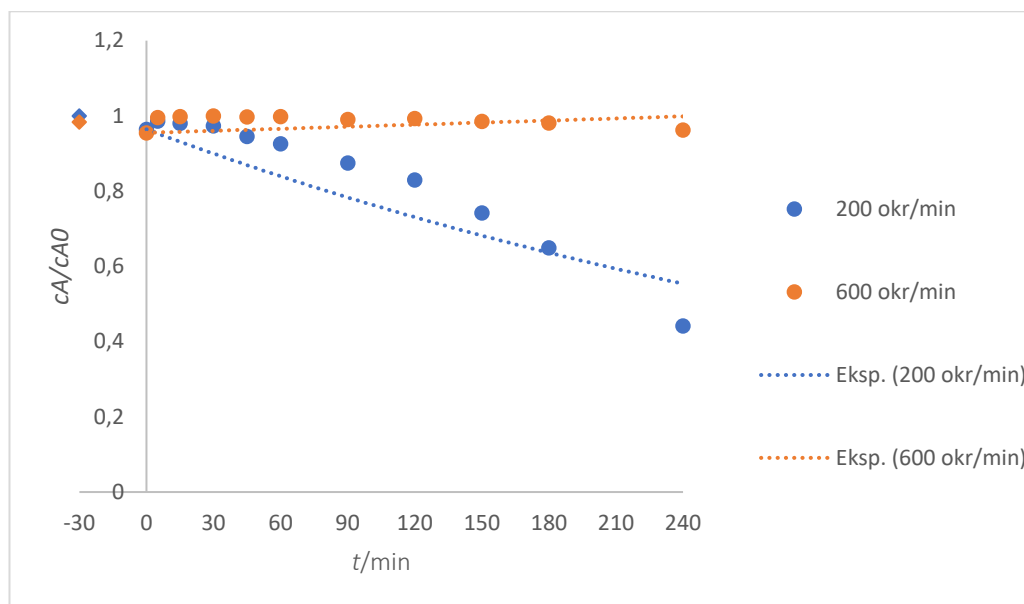
Nekoliko eksperimenata je provedeno s jednakim brzinama miješanja reakcijske smjese i dodanim koncentracijama vodikova peroksida uz različite vrijednosti napona na izvoru. Veći napon doveden UVA-LED modulu znači i veći intenzitet zračenja. Na slici 11. prikazana je usporedba rezultata eksperimenata provedenih s najnižom vrijednosti dovedenog napona (30,5 V), te s najvišom (31,5 V). Iz grafa je vidljivo da je uz veći napon odnosno veći intenzitet zračenja pad koncentracije acetamiprida tijekom 4 sata bio značajno veći. To potvrđuju i velike razlike u konverzijama prikazane u tablici 9. Uz veći intenzitet UVA zračenja razgradilo se preko 50% acetamiprida, dok je uz niži intenzitet razgrađeno 7 puta manje modelne komponente.

Pad pH vrijednosti također odražava razliku u stupnju razgradnje. S obzirom da je u eksperimentu 10 (tablica 5) došlo do veće razgradnje acetamiprida, pH se značajno smanjio sa početnih  $\text{pH}=6$  na  $\text{pH}=?$ . Pri manjoj razgradnji acetamiprida pad pH je bio niži, jer razgradnjom nastaje manje produkata koji bi doveli do promjene pH vrijednosti.

Konstanta brzine reakcije je za jedan red veličine veća kod eksperimenta s većim intenzitetom. Veća konstanta brzine znači i veću brzinu razgradnje acetamiprida (jednadžba (14)), a samim time i veću konverziju u promatranom vremenu, što je u skladu s dobivenim rezultatima. Eksperimentalne vrijednosti se relativno dobro slažu s pretpostavljenim modelom, tako da se fotokatalitička razgradnja acetamiprida može opisati kao reakcija pseudo-prvog reda.

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 8. može se uočiti da su u sva četiri eksperimenta provedena sa najvećim intenzitetom ( $U=31,5$  V) postignute velike konverzije acetamiprida (53,41%, 39,42%, 38,36% i 23,01%), dok pri najnižem intenzitetu konverzije ne prelaze 10%. Iz toga se može zaključiti da je intenzitet zračenja najznačajniji od ispitivanih triju varijabli odnosno da ima najveći utjecaj na brzinu i učinkovitost fotokatalitičke razgradnje.

## Utjecaj brzine miješanja reakcijskog sustava na razgradnju acetamiprida



**Slika 12.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu uz različite brzine miješanja pri jednakom radnom naponu 31 V i bez dodatka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tablica 10.** Izračunate vrijednosti  $k$ , konverzije i RMSD te promjena pH vrijednosti za eksperimente s različitim brzinama miješanja

| Eksp      | Miješanje (okr min <sup>-1</sup> ) | $k$ /min <sup>-1</sup> | Konverzija/% | pH   | RMSD   |
|-----------|------------------------------------|------------------------|--------------|------|--------|
| <b>1</b>  | 200                                | 0,002                  | 55,85        | 5,76 | 0,0619 |
| <b>11</b> | 600                                | 0,0002                 | 3,77         | 5,74 | 0,0175 |

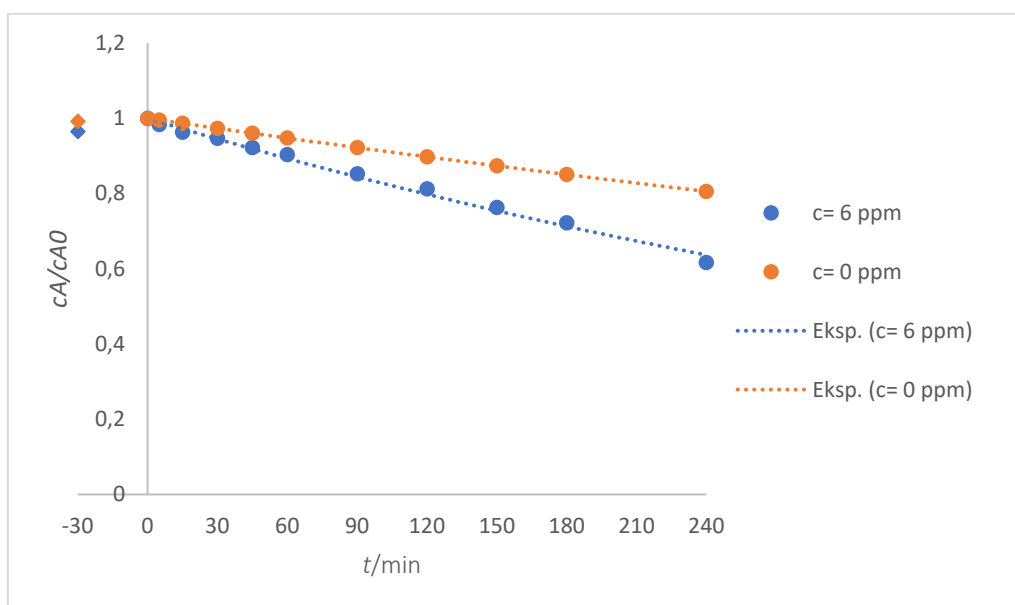
Reakcijska smjesa je miješana pomoću magneta i magnetskog miješala kako bi se osiguralo dobro miješanja i ravnomjerna osvjetljenost otopine. Na slici 12. Uspoređeni su rezultati za dva eksperimenta provedena pri najmanjoj (200 okr min<sup>-1</sup>) i najvećoj (600 okr min<sup>-1</sup>) brzini miješanja uz jednak intenzitet zračenja i koncentraciju vodikovog peroksida. Na temelju rezultata prikazanih u tablici 10. vidljivo je da manje miješanje pogoduje fotokatalitičkoj razgradnji acetamiprida, što je pomalo iznenađujuće jer je za očekivati da će uz intenzivnije miješanje biti manje izražen utjecaj međufazne difuzije. Uz najmanje miješanje postignuta je najveća konverzija acetamiprida (55,85%), a konstanta brzine reakcije je 10 puta veća u odnosu na eksperiment s najvećim miješanjem. Iz toga slijedi da u promatranom sustavu međufazna difuzija nije ograničavajući stupanj koji može utjecati na ukupnu brzinu fotorazgradnje. Iz rezultata prikazanih u tablici 10. vidljivo je da su pH vrijednosti nakon



provedenih reakcija približno jednake, unatoč velikoj razlici u stupnju razgradnje, što se može pripisati mogućoj pogrešci u mjerenju.

Iz tablice 8. vidljivo je da je u svim eksperimentima provedenim sa najvećim miješanjem ( $600 \text{ okr min}^{-1}$ ) dobivena vrlo mala konverzija, oko 5%. Negativan utjecaj velike brzine miješanja na razgradnju acetamiprida može se pripisati nastanku velikog vrtloga u reakcijskoj smjesi što rezultira različitom debljinom vodenog sloja kroz koji mora proći ulazna zraka svjetlosti koja inicira nastajanje aktivnih centara na površini fotokatalizatora. S obzirom na malu veličinu reaktora (čaha volumena 250 mL) nastali vrtlog zauzima većinu njegovog volumena. To može dovesti do smanjene osvjetljenosti pojedinih dijelova otopine, što smanjuje fotokatalitičku aktivnost i umanjuje broj nastalih reaktivnih hidroksilnih radikala. Pri manjim brzinama miješanja ne dolazi do velikog vrtloženja, pa je i površina otopine bolje i ravnomjernije osvjetljena. Može se zaključiti da, iako je svrha miješanja da osigura ravnomjernu raspodjelu zračenja u svim dijelovima otopine, prejako miješanje može imati suprotan učinak, pa treba posvetiti pažnju pronalasku optimalne brzine miješanja. Također se može pretpostaviti da bi u reaktoru većeg ukupnog volumena (i promjera) odnosno u reaktorima s velikom ozračenom površinom rezultati mogli biti nešto drugačiji.

### *Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida na razgradnju acetamiprida*



**Slika 13.** Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu uz različite koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri brzini miješanja  $600 \text{ okr min}^{-1}$  i radnom naponu 31 V

**Tablica 11.** Izračunate vrijednosti  $k$ , konverzije i RMSD te promjena pH vrijednosti za eksperimente s različitim koncentracijama  $H_2O_2$

| Eksp | c ( $H_2O_2$ )<br>ppm | $k/min^{-1}$ | Konverzija/% | pH   | RMSD   |
|------|-----------------------|--------------|--------------|------|--------|
| 8    | 6                     | 0,002        | 38,36        | 5,15 | 0,0315 |
| 13   | 0                     | 0,0009       | 23,01        | 5,51 | 0,0189 |

Dodatkom jakog oksidansa  $H_2O_2$  u reakcijsku smjesu može se povećati broj nastalih hidroksilnih radikala (jednadžba (15)) i poboljšati fotokatalitička razgradnja acetamiprida. Na slici 13. uspoređeni su eksperimenti provedeni pri jednakim reakcijskim uvjetima sa i bez dodatka  $H_2O_2$ . Vidljivo je da se uz dodatak peroksida postiže bolja razgradnja acetamiprida, no poboljšanje razgradnje imidakloprida uspijed dodatka  $H_2O_2$  nije toliko izraženo, kao u uesperimentima u kojima se ispitivao utjecaj intenziteta zračenja i brzine miješanja. Uz prisutnost  $H_2O_2$  dobivene su veće vrijednosti konstante brzine reakcije i konverzije te je postignuta veća promjena pH u odnosu na početnih pH=6 (tablica 11).

Prema podacima iz tablice 8. najveće konverzije acetamiprida dobivene su u eksperimentima bez dodatka vodikovog peroksida ili uz manju koncentraciju od 3 ppm. Iako dodatak peroksida u nekoj mjeri poboljšava učinkovitost razgradnje, njegov utjecaj u ovim eksperimentima nije bio toliko izražen kao utjecaj ostalih dvaju parametara. Mogući uzrok toga je da su dodane koncentracije  $H_2O_2$  (3 ppm i 6 ppm) preniske da bi imale značajniji utjecaj na učinkovitost reakcije. S obzirom da je dodatkom prevelikih količina peroksida moguće inhibirati reakciju uslijed „scavenger“ učinka (jednadžbe (16) do (18)) potrebno je provoditi daljnja istraživanja kako bi se našla prikladna koncentracija peroksida za poboljšanje učinkovitosti procesa.

#### 4.1. Rezultati statističkog planiranja eksperimenta

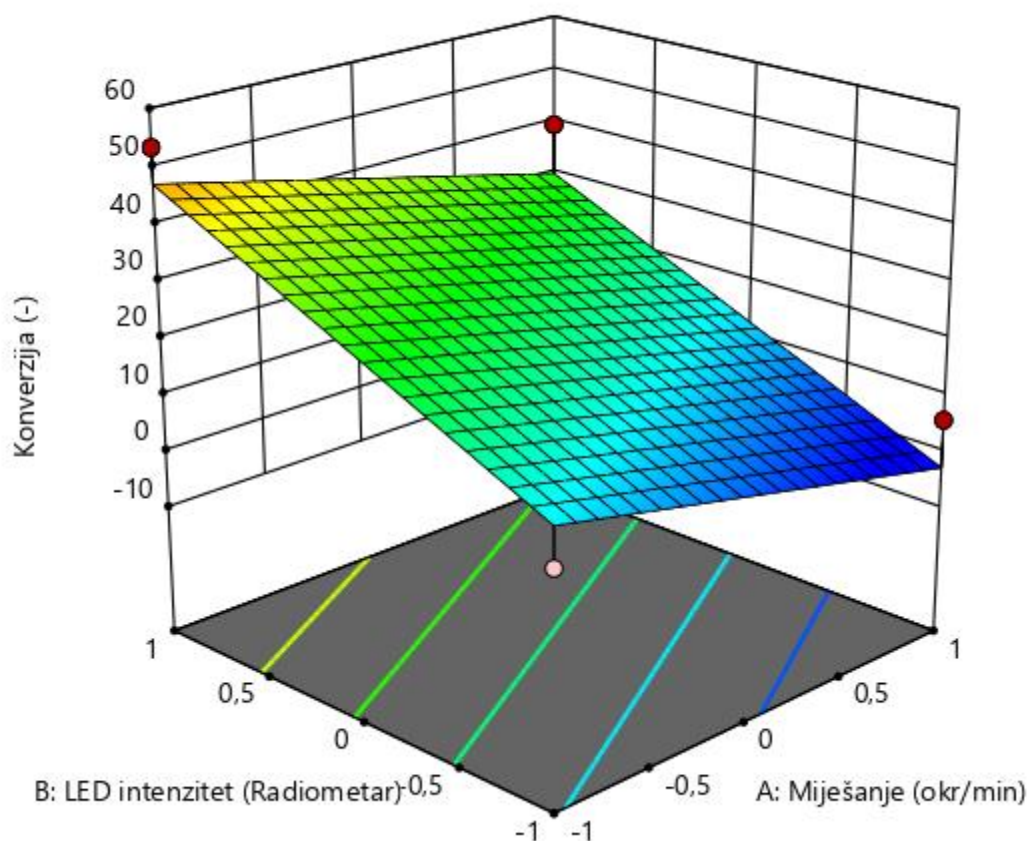
Cilj statističkog planiranja eksperimenta je proučiti utjecaj triju ispitivanih parametara i njihove međusobne interakcije te utvrditi koji od njih je najznačajniji, odnosno koji ima najveći utjecaj na eksperimentalne rezultate. Uz to može se definirati model koji najbolje opisuje proces.

Nakon unosa vrijednosti odziva, odnosno dobivenih konverzija acetamiprida za pojedine eksperimente u programski paket *Design-Expert* program izbacuje odgovarajući matematički

model. Dobivene vrijednosti odgovaraju linearnom modelu, a kao jedini signifikantni (utjecajni) faktor modela pokazao se intenzitet zračenja. Predloženi linearni model glasi:

$$\text{Konverzija} = 22,11077 - 8,57875 * \text{miješanje} + 16,46625 * \text{LEDint} - 0,582500 * c(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (20)$$

Linearni model nije poželjan jer njime se ne postiže trodimenzijska površina s vidljivim područjem optimuma, već ravna ploha, kao što je vidljivo na slici 14. Mogući razlozi dobivanja takvog modela su sljedeći: a) potencijalne pogreške tijekom provođenja eksperimenta, poput odabira prevelikog magneta za miješanje što je dovelo do velikog vrtloženja u sustavu, b) pretjerano zagrijavanje LED modula u prvom eksperimentu koje je dovelo do osciliranja intenziteta, c) preuzak raspon proučavanih radnih varijabli.



**Slika 14.** Grafički prikaz modela dobivenog u Design-Expertu

Dobro poznavanje metoda dizajniranja eksperimentalnog postupka i razumijevanje statističke obrade dobivenih odziva pomaže ubrzati i poboljšati karakteristike samoga procesa, što u konačnici vodi do ubrzanih i pouzdanih zaključaka koji rezultiraju kvalitetnijim proizvodima i smanjenjem troškova. Pomoću statističkih metoda dizajniranja eksperimenata u mogućnosti smo istovremeno pratiti promjene više faktora i naknadnom analizom dobiti podatke o utjecaju pojedinih faktora na proces te njihovom međudjelovanju unutar analiziranog procesa. Moguće je i izraditi odgovarajući model, te pomoću njega optimirati uvjete eksperimenta i na taj način smanjiti broj potrebnih eksperimenata (a samim time i troškove). U nastavku istraživanja na ovome i sličnim sustavima (fotoreaktor, LED zračenje, onečišćivalo) nastojat će se obratiti posebna pažnja na odabir procesnih parametara koji najviše utječu na fotokatalitički proces kao i na njihove granice(-1,0,+1) kao nužan uvjet za kasniju analizu odzivnih krivulja (kontura) zavisne varijable (najčešće konverzije).

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana je fotokatalitička razgradnja acetamiprida u kotlastom reaktoru primjenom UVA-LED izvora svjetlosti i suspendiranog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora. Ispitan je utjecaj brzine miješanja reakcijske smjese, intenziteta zračenja i dodane koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na učinkovitost razgradnje. Pripremljenim katalizatorima testirana je aktivnost te su ispitani utjecaji različitih procesnih uvjeta na učinkovitost razgradnje odabranog insekticida, acetamiprida. Eksperimentalni podaci testirani su na pretpostavljeni kinetički model za reakciju pseudo-prvog reda.

Na temelju dobivenih rezultata doneseni su sljedeći zaključci:

- Intenzitet zračenja najviše utječe na fotokatalitičku razgradnju od svih ispitivanih parametara.
- Povećanjem intenziteta zračenja povećava se brzina razgradnje i ukupna konverzija acetamiprida.
- Veća brzina miješanja ne dovodi do bolje fotokatalitičke razgradnje. Prejako miješanje reakcijske smjese dovodi do jakog vrtloženja u reaktoru i do neravnomjernog osvjetljavanja reakcijske smjese, što smanjuje učinkovitost razgradnje.
- Dodatkom oksidansa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poboljšava se brzina reakcije i ukupna reakcija, no taj utjecaj nije toliko izražen kao kod ostalih parametara. Za dobivanje boljeg uvida o utjecaju dodatka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao dodatnog oksidansa buduće eksperimente je potrebno provesti u širem rasponu koncentracija.
- Eksperimentalni podaci pokazuju dobro slaganje s kinetičkim modelom pseudo-prvog reda.

## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

$c$  – koncentracija ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$C_A$  - koncentracija organskog spoja ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$C_{A0}$  – početna koncentracija organskog spoja ( $\text{mol dm}^{-3}$ )

$e^-$  - 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 ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

$K_{op}$  – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ )

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

$U$  – napon (V)

$\theta$  - stupanj pokrivenosti površine (%)

$\lambda$  – valna duljina zračenja (nm)

CB - vodljiva vrpca (engl. *conduction band*)

CVD - taloženje kemijske pare (engl. *chemical vapor disposition*)

DoE - dizajn eksperimenata (engl. *design of experiments*)

EDTA - etilendiamintetraoctena kiselina

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high-performance liquid chromatography*)

IR - infracrveno (engl. *infrared*)

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

P-25 – komercijalno dostupni titanijev dioksid

PET - polietilen tereftalat

POPs – postojeće organske onečišćujuće tvari (engl. *Persistent organic pollutants*)

PVC - poli(vinil-klorid)

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

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

TNT – nanocijevi titanijevog dioksida (engl. *titanium dioxide nanotubes*)

UV - ultraljubičasto (engl. *ultraviolet*)

VB - valentna vrpca (engl. *valence band*)

## 7. LITERATURA

- [1] Hossain, F., Water pollution u: Sustainable Development for Mass Urbanization, Elsevier, 2019, str. 151-267.
- [2] Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Bianco, J., Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, **147** (2009) 1-59.
- [3] Anandan, S., Kumar Ponnusamy, V., Ashokkumar, M., A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment, *Ultrasonics Sonochemistry*, **67** (2020) 1-14.
- [4] Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R., Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review, *Chemical Engineering Journal*, **323** (2017) 361–380.
- [5] Rani, M., Shanker, U., Green synthesis of TiO<sub>2</sub> and it's photocatalytic activity u: Handbook of Smart Photocatalytic Materials, Elsevier, 2020, str. 11-61.
- [6] Díez, A. M., Sanromán, M. A., Pazos, M., New approaches on the agrochemicals degradation by UV oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, **376** (2019) 1-85.
- [7] Fiorenza, R., Di Mauro, A., Cantarella, M., Iaria, C., Scalisi, E. M., Brundo, M. V., Gulino, A., Spitaleri, L., Nicotra, G., Dattilo, S., Carrocio, S. C., Privitera, V., Impellizzeri, G., Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, **379** (2020) 1-13.
- [8] Fenoll, J., Garrido, I., Flores, P., Hellin, P., Vela, N., Navarro, G., Garcia-Garcia, J., Navarro, S., Implementation of a new modular facility to detoxify agro-wastewater polluted with neonicotinoid insecticides in farms by solar photocatalysis, *Energy*, **175** (2019) 722-729.
- [9] Horáková, M., Klementová, Š., Kříž, P., Balakrishna, S. K., Špatenka, P., Golovko, O., Hájková, P., Exnar, P., The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. *Surface and Coatings Technology*, **241** (2014) 154–158.
- [10] Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., Zhu, H., Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials. *Applied Catalysis A: General*, **495** (2015) 131–140.
- [11] M'Arimi, M. M., Mecha, C. A., Kiprop, A. K., Ramkat, R., Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **121** (2020) 1-18.
- [12] Tassalit, D., Chekir, N., Benhabiles, O., Mouzaoui, O., Mahidine, S., Merzouk, N. K., Bentahar, F., Khalil, A., Effect and interaction study of acetamiprid photodegradation using experimental design. *Water Science and Technology*, **74** (2016) 1953–1963.
- [13] Zhang, Y., Sillanpää, M., Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for wastewater treatment u: *Advanced Water Treatment: Advanced Oxidation Processes*, Elsevier, 2020, str. 289-366.
- [14] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (2005) 8269–8285.

- [15] Zeghioud H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., Bouhelassa, M., Photocatalytic Reactors Kinetics, Mechanistic Aspects and Design – A Review, *Chemical Engineering Communications*, **203** (2016) 1415-1431.
- [16] Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P., & Sankaranarayanan, A. R., Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment, *Journal of Environmental Management*, **200** (2017) 60–78.
- [17] Ibhaddon, A., Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, **3** (2013) 189–218.
- [18] Horikoshi, S., Serpone, N., Can the photocatalyst TiO<sub>2</sub> be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects, *Catalysis Today*, **340** (2018) 334-346.
- [19] Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., Khan, M. Z. H., Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7** (2019) 1-17.
- [20] Lopes Cunha, D., Kuznetsov, A., Achete, C. A., da Hora Machado, A. E., Marques, M., Immobilized TiO<sub>2</sub> on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: photoactivity, leaching and regeneration, *PeerJ*, **6** (2018) 1-19.
- [21] Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S. C., Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6** (2018) 3531–3555.
- [22] Colmenares, J. C., Xu, Y., *Heterogeneous Photocatalysis From Fundamentals to Green Applications*, Springer, 2016, str. 302-336.
- [23] Nakata, K., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13** (2012) 169–189.
- [24] Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., Reddy, C. V., Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, *International Journal of Hydrogen Energy* **45** (2019) 7764-7778.
- [25] Sraw, A., Kaur, T., Pandey, Y., Sobti, A., Wanchoo, R. K., Toor, A. P., Fixed Bed Recirculation Type Photocatalytic Reactor with TiO<sub>2</sub> Immobilized Clay Beads for the degradation of Pesticide Polluted Water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6** (2018)703-7043.
- [26] Nawawi, W., Zaharudin, R., Ishak, M., Ismail, K., Zuliahani, A., The Preparation and Characterization of Immobilized TiO<sub>2</sub>/PEG by Using DSAT as a Support Binder, *Applied Sciences*, **7** (2017) 1-16.
- [27] Espino-Estévez, M. R., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Navío, J. A., Fernández-Hevia, D., Doña-Rodríguez, J. M., Enhancement of stability and photoactivity of TiO<sub>2</sub> coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters, *Chemical Engineering Journal*, **279** (2015) 488–497.
- [28] Kanmani, S., Sundar, K. P., Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, *Chemical Engineering Research and Design*, **154** (2019) 135-150.



- [29] Tokode, O., Prabhu, R., Lawton, L.A., Robertson, P.K.J., UV LED Sources for Heterogeneous Photocatalysis u: Environmental Photochemistry Part III. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 35. Springer, 2014, str. 159-179.
- [30] Jo, W.-K., Tayade, R. J., New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications, Industrial & Engineering Chemistry Research, **53** (2014) 2073-2084.
- [31] Bayarri, B., Abellán, M. N., Giménez, J., Esplugas, S., Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis, Catalysis Today, **129** (2007) 231–239.
- [32] Casado, C., Timmers, R., Sergejevs, A., Clarke, C. T., Allsopp, D. W. E., Bowen, C. R., van Grieken, R., Marugán, J., Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements. Chemical Engineering Journal, **327** (2017) 1043–1055.
- [33] Martín-Sómer, M., Pablos, C., van Grieken, R., Marugán, J., Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps, Applied Catalysis B: Environmental, **215** (2017) 1–7.
- [34] Verma, A., Toor, A. P., Prakash, N. T., Bansal, P., Sangal, V. K., Stability and durability studies of TiO<sub>2</sub> coated immobilized system for the degradation of imidacloprid, New Journal of Chemistry, **41** (2017) 6296–6304.
- [35] Khan, A., Haque, M. M., Mir, N. A., Muneer, M., Boxall, C., Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor Desalination, **261** (2010) 169–174.
- [36] Kumar, S. G., Devi, L. G., Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, The Journal of Physical Chemistry A, **115** (2011) 13211–13241.
- [37] John, S., Soloman, P. A., Fasnabi, P. A., Study on Removal of Acetamiprid from Wastewater by Electrocoagulation, Procedia Technology, **24** (2016) 619–630.
- [38] De Souza, R. M., Seibert, D., Quesada, H. B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M. R., Bergamasco, R., Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review, Process Safety and Environmental Protection, **135** (2020) 22-37.
- [39] Kaur Gill, H., Garg, H., Pesticides: Environmental Impacts and Management Strategies u: Pesticides – Toxic Aspects, IntechOpen, 2014, str. 187-230.
- [40] Sander, LC., Schantz, M.M., Wise, S.A., Environmental analysis: Persistent organic pollutants, in: Liquid Chromatography, Elsevier, 2017, str. 401–449.
- [41] Morrissey, C. A., Mineau, P., Devries, J. H., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M. C., Liber, K., Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review, Environment International, **74** (2015) 291–303.
- [42] Han, W., Tian, Y., Shen, X., Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview, Chemosphere, **192** (2018) 59–65.
- [43] Van der Sluijs, J. P., Simon-Delso, N., Goulson, D., Maxim, L., Bonmatin, J.-M., Belzunces, L. P., Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services, Current Opinion in Environmental Sustainability, **5** (2013) 293–305.

- [44] Taillebois, E., Cartereau, A., Jones, A. K., Thany, S. H., Neonicotinoid insecticides mode of action on insect nicotinic acetylcholine receptors using binding studies, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **151** (2018) 59-66.
- [45] Lira, J. O. B., Riella, H. G., Padoin, N., Soares, C., CFD + DoE optimization of a flat plate photocatalytic reactor applied to NO<sub>x</sub> abatement, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **154** (2020) 1-40.
- [46] Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., Galadi, A., Baâlala, M., Bensitel, M., Sahibed-Dine, A., Nohair, K., Sadiq, M., Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Arabian Journal of Chemistry*, **7** (2014) 752–757.

## 8. PRILOZI

**Tablica 12.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK1

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,327                     | 999149        | 15,95                            |
| 0                         | 9,324                     | 963523        | 15,364                           |
| 5                         | 9,321                     | 985336        | 15,723                           |
| 15                        | 9,324                     | 979567        | 15,628                           |
| 30                        | 9,317                     | 972466        | 15,511                           |
| 45                        | 9,312                     | 945094        | 15,061                           |
| 60                        | 9,32                      | 925321        | 14,736                           |
| 90                        | 9,309                     | 874274        | 13,896                           |
| 120                       | 9,318                     | 829323        | 13,157                           |
| 150                       | 9,318                     | 741189        | 11,707                           |
| 180                       | 9,322                     | 648488        | 10,183                           |
| 240                       | 9,321                     | 441152        | 6,773                            |

**Tablica 13.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK2

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,361                     | 720361        | 11,365                           |
| 0                         | 9,357                     | 709891        | 11,193                           |
| 5                         | 9,362                     | 716468        | 11,301                           |
| 15                        | 9,361                     | 712609        | 11,237                           |
| 30                        | 9,368                     | 696674        | 10,975                           |
| 45                        | 9,37                      | 681025        | 10,718                           |
| 60                        | 9,37                      | 659182        | 10,359                           |
| 90                        | 9,372                     | 636752        | 9,99                             |
| 120                       | 9,37                      | 595206        | 9,306                            |
| 150                       | 9,371                     | 544161        | 8,467                            |
| 180                       | 9,367                     | 512626        | 7,948                            |
| 240                       | 9,375                     | 436371        | 6,694                            |

**Tablica 14.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK3

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,361                     | 729206        | 11,51                            |
| 0                         | 9,367                     | 727822        | 11,487                           |
| 5                         | 9,364                     | 722641        | 11,402                           |
| 15                        | 9,362                     | 742255        | 11,725                           |
| 30                        | 9,361                     | 738155        | 11,657                           |
| 45                        | 9,371                     | 711177        | 11,214                           |
| 60                        | 9,366                     | 734390        | 11,595                           |
| 90                        | 9,371                     | 719256        | 11,347                           |
| 120                       | 9,362                     | 719070        | 11,344                           |
| 150                       | 9,371                     | 715558        | 11,286                           |
| 180                       | 9,365                     | 713295        | 11,249                           |
| 240                       | 9,363                     | 699902        | 11,028                           |

**Tablica 15.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK4

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,363                     | 710401        | 11,201                           |
| 0                         | 9,37                      | 737727        | 11,65                            |
| 5                         | 9,369                     | 734983        | 11,605                           |
| 15                        | 9,362                     | 732840        | 11,57                            |
| 30                        | 9,379                     | 718935        | 11,341                           |
| 45                        | 9,377                     | 726916        | 11,473                           |
| 60                        | 9,379                     | 720736        | 11,371                           |
| 90                        | 9,385                     | 712026        | 11,228                           |
| 120                       | 9,388                     | 703721        | 11,091                           |
| 150                       | 9,386                     | 687064        | 10,817                           |
| 180                       | 9,383                     | 687800        | 10,829                           |
| 240                       | 9,385                     | 675823        | 10,632                           |

**Tablica 16.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK5

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,374                     | 716684        | 11,304                           |
| 0                         | 9,384                     | 740942        | 11,703                           |
| 5                         | 9,375                     | 737693        | 11,65                            |
| 15                        | 9,384                     | 747409        | 11,81                            |
| 30                        | 9,381                     | 744420        | 11,76                            |
| 45                        | 9,384                     | 733706        | 11,584                           |
| 60                        | 9,385                     | 728295        | 11,495                           |
| 90                        | 9,384                     | 730898        | 11,538                           |
| 120                       | 9,39                      | 714902        | 11,275                           |
| 150                       | 9,39                      | 714257        | 11,264                           |
| 180                       | 9,397                     | 671987        | 10,569                           |
| 240                       | 9,398                     | 692312        | 10,903                           |

**Tablica 17.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK6

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,398                     | 751673        | 11,88                            |
| 0                         | 9,404                     | 751717        | 11,88                            |
| 5                         | 9,402                     | 760174        | 12,02                            |
| 15                        | 9,406                     | 760850        | 12,031                           |
| 30                        | 9,401                     | 752597        | 11,895                           |
| 45                        | 9,397                     | 740091        | 11,689                           |
| 60                        | 9,398                     | 737559        | 11,648                           |
| 90                        | 9,394                     | 719128        | 11,344                           |
| 120                       | 9,393                     | 708801        | 11,175                           |
| 150                       | 9,392                     | 688410        | 10,839                           |
| 180                       | 9,397                     | 680367        | 10,707                           |
| 240                       | 9,399                     | 641709        | 10,071                           |

**Tablica 18.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK7

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,365                     | 727465        | 11,482                           |
| 0                         | 9,374                     | 723420        | 11,415                           |
| 5                         | 9,364                     | 721585        | 11,385                           |
| 15                        | 9,373                     | 717784        | 11,322                           |
| 30                        | 9,366                     | 721553        | 11,384                           |
| 45                        | 9,37                      | 725034        | 11,442                           |
| 60                        | 9,366                     | 724117        | 11,427                           |
| 90                        | 9,371                     | 725456        | 11,449                           |
| 120                       | 9,373                     | 725586        | 11,451                           |
| 150                       | 9,371                     | 724085        | 11,426                           |
| 180                       | 9,369                     | 723247        | 11,412                           |
| 240                       | 9,365                     | 720191        | 11,362                           |

**Tablica 19.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK8

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,39                      | 714524        | 11,269                           |
| 0                         | 9,388                     | 740540        | 11,697                           |
| 5                         | 9,393                     | 728106        | 11,492                           |
| 15                        | 9,391                     | 713323        | 11,249                           |
| 30                        | 9,391                     | 701380        | 11,053                           |
| 45                        | 9,383                     | 682736        | 10,746                           |
| 60                        | 9,388                     | 668954        | 10,519                           |
| 90                        | 9,385                     | 631037        | 9,896                            |
| 120                       | 9,38                      | 601782        | 9,415                            |
| 150                       | 9,377                     | 565200        | 8,813                            |
| 180                       | 9,38                      | 534716        | 8,312                            |
| 240                       | 9,381                     | 456504        | 7,025                            |

**Tablica 20.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK9

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,385                     | 715311        | 11,282                           |
| 0                         | 9,388                     | 729076        | 11,508                           |
| 5                         | 9,388                     | 737709        | 11,65                            |
| 15                        | 9,391                     | 732013        | 11,556                           |
| 30                        | 9,398                     | 723731        | 11,42                            |
| 45                        | 9,39                      | 723157        | 11,411                           |
| 60                        | 9,391                     | 694509        | 10,94                            |
| 90                        | 9,391                     | 671119        | 10,555                           |
| 120                       | 9,4                       | 659278        | 10,36                            |
| 150                       | 9,395                     | 670909        | 10,551                           |
| 180                       | 9,401                     | 644303        | 10,114                           |
| 240                       | 9,4                       | 615530        | 9,641                            |

**Tablica 21.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK10

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,388                     | 698405        | 11,004                           |
| 0                         | 9,386                     | 743084        | 11,738                           |
| 5                         | 9,394                     | 632319        | 9,917                            |
| 15                        | 9,386                     | 721679        | 11,386                           |
| 30                        | 9,388                     | 700355        | 11,036                           |
| 45                        | 9,392                     | 672617        | 10,58                            |
| 60                        | 9,394                     | 537442        | 8,356                            |
| 90                        | 9,389                     | 527557        | 8,194                            |
| 120                       | 9,388                     | 446136        | 6,855                            |
| 150                       | 9,388                     | 529984        | 8,234                            |
| 180                       | 9,388                     | 415948        | 6,358                            |
| 240                       | 9,393                     | 346176        | 5,211                            |

**Tablica 22.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK11

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,374                     | 765836        | 12,113                           |
| 0                         | 9,374                     | 743402        | 11,744                           |
| 5                         | 9,376                     | 775439        | 12,271                           |
| 15                        | 9,378                     | 777337        | 12,302                           |
| 30                        | 9,376                     | 778428        | 12,32                            |
| 45                        | 9,377                     | 776137        | 12,282                           |
| 60                        | 9,367                     | 777003        | 12,296                           |
| 90                        | 9,374                     | 771357        | 12,203                           |
| 120                       | 9,369                     | 773241        | 12,234                           |
| 150                       | 9,371                     | 767478        | 12,14                            |
| 180                       | 9,37                      | 763908        | 12,081                           |
| 240                       | 9,374                     | 749113        | 11,838                           |

**Tablica 23.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK12

| Vrijeme uzorkovanja (min) | Vrijeme zadržavanja (min) | Površina pika | Koncentracija acetamiprida (ppm) |
|---------------------------|---------------------------|---------------|----------------------------------|
| -30 (adsorpcija)          | 9,378                     | 634297        | 9,949                            |
| 0                         | 9,377                     | 696996        | 10,98                            |
| 5                         | 9,386                     | 673276        | 10,59                            |
| 15                        | 9,381                     | 721169        | 11,378                           |
| 30                        | 9,383                     | 657948        | 10,338                           |
| 45                        | 9,39                      | 691606        | 10,892                           |
| 60                        | 9,389                     | 689143        | 10,851                           |
| 90                        | 9,391                     | 653134        | 10,259                           |
| 120                       | 9,397                     | 634178        | 9,947                            |
| 150                       | 9,399                     | 623378        | 9,77                             |
| 180                       | 9,387                     | 607442        | 9,508                            |
| 240                       | 9,389                     | 584642        | 9,133                            |



**Tablica 24.** Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK13

| <b>Vrijeme uzorkovanja (min)</b> | <b>Vrijeme zadržavanja (min)</b> | <b>Površina pika</b> | <b>Koncentracija acetamiprida (ppm)</b> |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|---|
| -30 (adsorpcija)                 | 9,349                            | 730146               | 11,526                                  |
| 0                                | 9,355                            | 724188               | 11,428                                  |
| 5                                | 9,35                             | 736216               | 11,626                                  |
| 15                               | 9,35                             | 736323               | 11,627                                  |
| 30                               | 9,361                            | 732323               | 11,561                                  |
| 45                               | 9,365                            | 720337               | 11,364                                  |
| 60                               | 9,363                            | 707057               | 11,146                                  |
| 90                               | 9,366                            | 684218               | 10,77                                   |
| 120                              | 9,358                            | 660586               | 10,382                                  |
| 150                              | 9,367                            | 637413               | 10,001                                  |
| 180                              | 9,365                            | 615424               | 9,639                                   |
| 240                              | 9,368                            | 566827               | 8,84                                    |

## 9. ŽIVOTOPIS

Filip Kurt [REDACTED] U Zagrebu je završio osnovnu školu i maturirao u Prvoj općoj gimnaziji. 2015. godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Po završetku preddiplomskog studija, 2018. god., upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo na istom fakultetu. Dobitnik je Priznanja za najboljeg studenta preddiplomskog studija Ekoinženjerstvo generacija 2017./2018. Sudjelovao je na XIII. susretu mladih kemijskih inženjera u Zagrebu 2020. posterskim priopćenjem.