

# Intenzifikacija fotorazgradnje imidakloprida primjenom permanentnog magneta

---

Jajčević, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:323802>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Marko Jajčević

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2023.**

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

Kandidat **Marko Jajčević**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 28. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marko Jajčević

**Intenzifikacija fotorazgradnje imidakloprida primjenom  
permanentnog magneta**

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

Članovi povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

2. prof. dr. sc. Vesna Tomašić

3. prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se mentoru, izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru na pomoći i savjetovanju pri izvedbi laboratorijskih eksperimenata i izradi diplomskog rada. Također, zahvalan sam na svim znanjima i vještinama koje sam stekao prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Htio bih se zahvaliti roditeljima i prijateljima na podršci pruženoj tokom cijelog studiranja, a posebice tokom izrade diplomskog rada.

## Sažetak

S obzirom da živimo u svijetu koji se iznimno brzo razvija s aspekata tehnologije i industrije, važno je da grane zaštite okoliša s inovativnim rješenjima mogu pratiti taj tempo, a sve u svrhu očuvanja Zemlje i svih prirodnih resursa. Sve više smo žrtve svojih vlastitih postupaka, a kada je riječ o onečišćenju, jedan od značajnijih onečišćivala u okolišu su upravo pesticidi koji se koriste kako bi se suzbile štetočine i očuvala hrana. Napredni oksidacijski procesi nova su rješenja koja omogućavaju suzbijanje štetnih učinaka prisutnosti pesticida u okolišu, a posebno se može istaknuti fotokatalitička razgradnja. Primjenjuje li se u procesu  $\text{TiO}_2$  i koristi li se izobilje UV zračenja prisutnog u atmosferi, uz dodatne optimizacije, moguće je reakcije razgradnje onečišćenja provesti s minimalnim nastankom štetnih nusprodukata.

U teorijskom pregledu ovog rada biti će nešto više rečeno o pesticidima, točnije imidaklopridu te o zakonskoj regulativi vezano za pesticide na razini EU. Nadalje, biti će detaljno prikazan proces fotokatalize s  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatorom te će biti dan pregled fotokatalitičkih reaktorskih sustava. Kao važan dio fotokatalitičkog procesa navodi se i izvor zračenja, što će biti detaljno opisano te će biti riječi o utjecaju magnetskog polja kao potencijalnom pomagalu u fotokatalitičkom procesu. Kroz eksperimentalni dio provodit će se intenzifikacija fotorazgradnje imidakloprida primjenom permanentnog magneta, pri čemu će u ovom radu biti dani svi dobiveni rezultati, ali i predstavljena rasprava na temelju dobivenih podataka. Na kraju, svi aspekti rada biti će sažeti u kratkom i jasnom zaključku.

**Ključne riječi:** pesticidi, fotokataliza, titanijev dioksid, ultraljubičasto zračenje, magnet

## Summary

Given the fact that we live in a world that is developing extremely fast technologically and industrially, it is important that the environmental protection industry can keep up with this pace with innovative solutions to preserve the earth and all natural resources. We are becoming more and more victims of our own actions, and when it comes to pollution, it is precisely the pesticides used for pest control and food preservation that are one of the most important pollutants in the environment. Advanced oxidation processes are new solutions that allow to combat the harmful effects of the presence of pesticides in the environment, and photocatalytic decomposition can be particularly highlighted. When  $\text{TiO}_2$  is used in the process and the abundant UV radiation in the atmosphere is utilized, with additional optimizations it is possible to perform pollutant decomposition reactions with minimal formation of harmful byproducts.

In the theoretical overview of this article, a little more is said about pesticides, especially imidacloprid, and about the legal regulations related to pesticides at the EU level. In addition, the process of photocatalysis with  $\text{TiO}_2$  as photocatalyst is presented in detail and an overview of photocatalytic reactor systems is given. UV radiation is mentioned and described in detail as an important component of the photocatalytic process, and the magnetic field is discussed as a possible tool in the photocatalytic process. In the experimental part, the intensification of the photocatalytic degradation of imidacloprid is carried out using a permanent magnet, and in this paper all the obtained results are listed, and a discussion based on the obtained data is presented. At the end, all aspects of the work are summarized in a brief and clear conclusion.

**Keywords:** pesticides, photocatalysis, titanium dioxide, ultraviolet radiation, magnet

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Pesticidi .....	2
2.1.1. Neonikotinoidi.....	2
2.1.2. Imidakloprid .....	3
2.2. Zakonska regulativa vezana uz pesticide na razini svijeta i EU .....	4
2.3. Napredni oksidacijski procesi .....	5
2.4. Fotokataliza i fotokatalitički proces s TiO <sub>2</sub> .....	6
2.5. Langmuir-Hinshelwoodova kinetika fotorazgradnje .....	9
2.6. Svojstva TiO <sub>2</sub> i njegova primjena.....	9
2.7. Tipovi fotokatalitičkih reaktora.....	11
2.7.1. Suspenzijski fotokatalitički reaktori .....	12
2.7.2. Imobilizirani fotokatalitički reaktori .....	13
2.8. Parametri koji utječu na proces fotokatalitičke razgradnje .....	14
2.9. Elektromagnetsko zračenje .....	15
2.9.1. Ultraljubičasto (UV) zračenje.....	17
2.9.2. Značaj UV zračenja u fotokatalitičkim procesima .....	19
2.10. Magnetizam i magneti.....	19
2.11. Statističko planiranje eksperimenta.....	22
2.11.1. Metoda odzivne površine .....	23
2.12. Metode karakterizacije produkata razgradnje imidakloprida.....	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
3.1. Opis eksperimentalnog sustava i provedba eksperimenta.....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
5. ZAKLJUČAK.....	44
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	45
7. LITERATURA .....	48
ŽIVOTOPIS .....	53



# 1. UVOD

Procesi obrade otpadnih voda podrazumijevaju uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda ili kanalizacije prije nego što dospiju u prirodne vodene površine kao što su rijeke, jezera, podzemne vode, estuariji i oceani. Budući da se čista voda ne nalazi u prirodi (za razliku od pročišćene laboratorijske vode), svaka razlika između čiste i onečišćene vode ovisi o vrsti i koncentraciji onečišćenja koje se nalaze u vodi, kao i njezinoj namjeni. Voda se smatra onečišćenom ukoliko sadrži dovoljne količine onečišćujućih tvari koje ju čine neupotrebljivom za piće, osobnu higijenu i rekreaciju. Nadalje, sve bržim razvojem urbanih središta i naglim gospodarskim rastom nanosi se ogromna šteta okolišu izlivanjem raznih kemijskih tvari ne samo u vode, već i u tlo. Ovi spojevi, popularnog naziva nova onečišćivala, predstavljaju značajnu prijetnju jer njihova prisutnost negativno utječe na sve aspekte okoliša. Za niz ovakvih tvari provedena su odgovarajuća toksikološka ispitivanja koja su omogućila prepoznavanje njihove štetnosti [1]. Među tim onečišćivalima istaknuti su pesticidi, a oni koji ih primjenjuju imaju odgovornost za njihovo korištenje na način da se minimizira njihov utjecaj na površinske i podzemne vode. Razvoj pesticida dao je doprinos "Zelenoj revoluciji" čime se uspostavila dobra kontrola kvalitete i kvantitete usjeva [2]. Međutim, pesticidi su poznati po svojoj visokoj postojanosti i rasprostranjenosti u okolišu, a zajedno s produktima njihove biotransformacije mogu ostati u okolišu i živim organizmima te djelovati na više načina, ovisno o svojoj prirodi i kemijskoj strukturi, dozi i ciljevima [3]. Uklanjanje organskih onečišćivala (poput pesticida) konvencionalnim metodama pokazalo je velika ograničenja zbog specifičnosti ovakvih molekula. Alternativno rješenje ovom problemu pronađeno je u fotokatalizi koja se smatra naprednim oksidacijskim procesom. Dizajn i koncepti fotoreaktora razlikuju se ovisno o režimu rada, morfologiji fotokatalizatora i volumenu [4].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Pesticidi

Pesticidi su organski spojevi koji se koriste za suzbijanje štetočina što uključuje kukce, glodavce, gljive, korov i druge štetne vrste [5]. Prema tome, pesticidi se mogu podijeliti na insekticide, rodenticide, fungicide, herbicide i nematocide [6]. Danas je poznato i koristi se preko 1000 različitih pesticida. Svoju primjenu nalaze najčešće u agronomiji, gdje se koriste za suzbijanje štetočina koje narušavaju usjeve, a korisni su i u javnom zdravstvu, pri čemu se primjenjuju za ubijanje prijenosnika bolesti poput komaraca [5]. Pesticidi su dali vrlo važan doprinos "Zelenoj revoluciji", a njihov razvoj i primjena postali su neophodni u očuvanju kvalitete i količine proizvedene hrane. Počinju se primjenjivati početkom 20. stoljeća, a moderno doba korištenja pesticida obilježilo je dobivanje sintetskog organskog insekticida DDT-a i herbicida 2,4-D-a u ranim 1940.-im godinama. Nažalost, uz mnoge prednosti koje pesticidi pružaju, prisutni su i brojni nedostaci. Oni prijete opstanku brojnih ekosustava narušavanjem odnosa plijen-grabežljivac te gubitkom biološke raznolikosti. Isto tako ustanovljeno je da pesticidi mogu štetno djelovati i na ljudsko zdravlje. U ljudski organizam najčešće dospijevaju putem hrane i pitke vode, s obzirom da je zapažena njihova prisutnost u mnogim površinskim i podzemnim vodama, a štetni su već pri unosu u minimalnim količinama [6]. Oni mogu uzrokovati razne akutne bolesti poput svraba očiju, pojave osipa, kratkoročne sljepoće, slabine i dijareje, ali i mnoge kronične bolesti koje se javljaju tek nakon nekoliko mjeseci ili godina izlaganja pesticidima, a to su tumori, oštećenje ploda, imunotoksičnost, oštećenje reproduktivnog i živčanog sustava, poremećaj endokrinog sustava te naposljetku smrt [7].

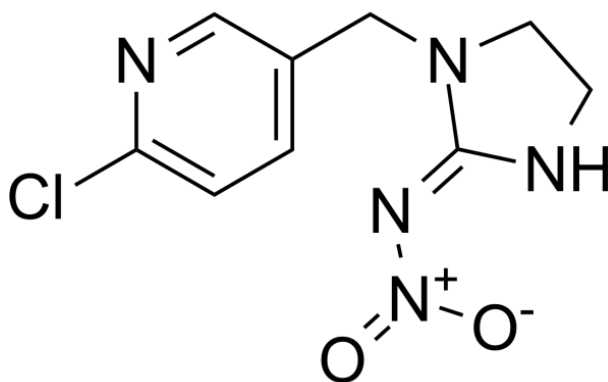
#### 2.1.1. Neonikotinoidi

Neonikotinoidi su skupina relativno novih pesticida koji se naširoko koriste u veterinarskoj medicini i poljoprivrednoj proizvodnji. Neonikotinoidi uključuju insekticide imidaklopid, acetamiprid, dinotefuran, tiametoksam i klotianidin. Njihova upotreba postaje intenzivna zbog ustanovljene visoke učinkovitosti protiv insekata koji sisaju i žvaču. Neonikotinoidi imaju relativno nizak rizik za neciljane organizme i okoliš, a u primjeni su vrlo svestrani i imaju ciljanu specifičnost. Neonikotinoide su kasnih 1970.-ih razvili kemičari iz *Shell Chemical Company* koji su istraživali heterocikličke nitrometilene kako bi ih upotrijebili kao insekticide. Kemičari u *Nihon*

*Bayer Agrochem* otkrili su imidaklopid 1984. godine kada je 3-piridilmetilna skupina dodana nitrometilenskoj heterocikličkoj matičnoj molekuli. Ovaj dodatak nitrometilenu znatno je povećao insekticidno djelovanje i smanjio toksičnost za sisavce. Nakon otkrića imidakloprida razvijeno je nekoliko drugih analognih vrsta neonikotinoida sa 6-kloro-3-piridilmetil ostatkom, kao što su acetamiprid, nitenpiram i tiaklopid [8].

### 2.1.2. Imidaklopid

Imidaklopid (1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-1-ilidenamin) je neonikotinoidni insekticid koji spada u skupinu kloronikotinil nitroguanidina. Imidaklopid predstavlja sintetički derivat nikotina, alkaloidnog spoja koji se nalazi u lišću mnogih biljaka poput duhana. Prva registrirana upotreba imidakloprida bila je u SAD-u 1994. godine [7]. Molekulska struktura imidakloprida dana je na slici 1.



*Slika 1.* Molekulska struktura imidakloprida [9]

Imidaklopid se koristi za suzbijanje kukaca koji sisaju, žvaču, termita, kukaca u tlu te buha kod kućnih ljubimaca. Također, primjenjuje se u poljoprivredi na usjevima, tlu i za zaštitu sjemenja. On funkcionira na način da ima djelovanje prilikom samog kontakta sa kukcem ili putem ingestije. Samim nanošenjem na biljku brzo se prenosi kroz biljna tkiva. Imidaklopid djeluje na nekoliko tipova postsinaptičkih nikotinskih acetilkolininskih receptora u živčanom sustavu. Kod insekata ti se receptori nalaze samo unutar središnjeg živčanog sustava. Nakon vezanja na nikotinski receptor, živčani impulsi se isprva spontano ispuštaju, nakon čega dolazi do nemogućnosti neurona da šire bilo kakav signal. Trajna aktivacija receptora rezultat je nemogućnosti acetilkolinesteraze da razgradi pesticid. Ovaj proces vezivanja je ireverzibilan. Iako nije učinkovit kod nekih organizama poput paučinastih grinja i nematoda, nedostatak je što suzbija populacije pčela medarica, životinja

iznimno korisnih za održavanje biološke raznolikosti i zdravlje ljudi. Nikotinski receptori sisavaca sastoje se od niza podtipova. Za razliku od insekata ti su receptori prisutni na neuromuskularnim spojevima, kao i u središnjem živčanom sustavu. Međutim, afinitet vezanja imidakloprida na nikotinske receptore kod sisavaca mnogo je manji nego kod nikotinskih receptora insekata. Isto vrijedi i za druge skupine kralježnjaka, primjerice ptice. Krvno-moždana barijera u kralježnjaka blokira pristup imidakloprida središnjem živčanom sustavu, smanjujući njegovu toksičnost. Kada dođe u doticaj s ljudima imidakloprid uzrokuje vrtoglavicu, povraćanje, dezorijentaciju i vrućicu [7].

## 2.2. Zakonska regulativa vezana uz pesticide na razini svijeta i EU

Aktivne tvari, poput pesticida, odobrava Europska komisija tek nakon rigorozne i dugotrajne znanstveno utemeljene procjene kako bi se osigurala sigurna uporaba. U tu svrhu mora se dostaviti potpuni dosje studije koji se odnosi na sveobuhvatne zahtjeve za podacima koji su postavljeni na razini EU posebnim propisima. Procjenu ovih dosjea zajednički provode nacionalna tijela u državama članicama EU i Europska agencija za sigurnost hrane (engl. *European Food Safety Authority*, EFSA). Cjelokupni proces uključuje procjenu i moguće odobrenje aktivne tvari na razini EU-a, a zatim i procjenu i autorizaciju konačnih proizvoda od strane država članica. Podaci o odobrenim tvarima i proizvodima povremeno se pregledavaju kako bi odražavali znanstveni napredak ili kada je to neophodno. Pravila EU dopuštaju državama članicama da odbiju ili ograniče prodaju pesticida na temelju poljoprivrednih i ekoloških okolnosti na njihovom području. Za odobrene pesticide države članice moraju provoditi ispravnu uporabu u skladu s oznakom i praćenjem okoliša mogu dodatno potvrditi jesu li takve uporabe pod kontrolom. Europska komisija redovito provjerava provedbu zakonodavstva u državama članicama provodeći revizije, prateći sve nedostatke i objavljujući sva izvješća o tim revizijama. U proteklih 25 godina provedena je temeljita revizija EU, a kao rezultat toga, broj odobrenih aktivnih tvari u pesticidima smanjen je za više od 50 %. Na tržištu je bilo više od 1000 aktivnih tvari prije revizije, a sada ih je dostupno samo oko 40, među kojima oko 25 % čine mikroorganizmi, feromoni insekata i biljni ekstrakti. Tako su mnogi pesticidi zamijenjeni sa sigurnijim alternativama ili nekemijskim metodama suzbijanja štetočina. Važno je napomenuti da je Europska komisija 2013. ograničila upotrebu neonicotinoida kako bi se zaštitile pčele. Također, 2016. godine je Europska komisija na razini EU zabranila opasni koformulant koji se koristi zajedno s aktivnom tvari glifosat i podsjetila

države članice na njihovu obvezu da ograniče upotrebu u određenim područjima (u blizini parkova i igrališta) [10].

Intenzivno korištenje pesticida izazvalo je zabrinutost, a kako bi se ljudi zaštitili od štetnog utjecaja pesticida, odnosno kako bi se smanjila njihova upotreba i suzbila prisutnost u okolišu, donesene su međunarodne konvencije, točnije Stockholmska konvencija i Rotterdamska konvencija [5]. Stockholmska konvencija o postojanim organskim onečišćivalima usvojena je 2001., a na snagu je stupila 2004. godine. To je globalni ugovor za zaštitu ljudskog zdravlja i okoliša od kemijskih tvari koje ostaju netaknute u okolišu dulje vrijeme, postaju geografski široko rasprostranjene, nakupljaju se u masnom tkivu ljudi i divljih životinja te imaju štetne učinke na ljudsko zdravlje ili okoliš. Izloženost postojanim organskim onečišćivalima (među kojima su i pesticidi) može dovesti do pojave određenih vrsta raka, urođenih mana, disfunkcionalnosti imunološkog i reproduktivnog sustava i veće osjetljivosti na bolesti i oštećenja središnjeg i perifernog živčanog sustava. Ova konvencija zahtijeva od svih potpisnika da poduzmu mjere za uklanjanje ili smanjenje ispuštanja takvih onečišćenja u okoliš [11]. Rotterdamska konvencija usvojena je 1998., a stupila je na snagu 2004. godine. Prvi cilj Konvencije je promicati zajedničku odgovornost i suradničke napore među strankama u međunarodnoj trgovini određenim opasnim kemijskim tvarima kako bi se zaštitilo ljudsko zdravlje i okoliš od potencijalne štete. Drugi cilj je doprinijeti ekološki prihvatljivoj uporabi tih opasnih kemijskih tvari olakšavanjem razmjene informacija o njihovim karakteristikama, osiguravanjem nacionalnog procesa donošenja odluka o njihovom uvozu i izvozu te širenjem tih odluka strankama [12].

### 2.3. Napredni oksidacijski procesi

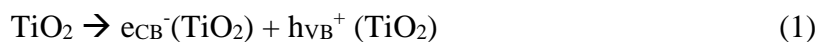
Napredni oksidacijski procesi uključuju inovativne i ekološki prihvatljive tehnologije i procese koji se koriste u svrhu obrade otpadnih voda i poboljšanja postojećih tehnoloških procesa. Napredni oksidacijski procesi smatraju se iznimno bitnima zbog visoke reaktivnosti i efikasnosti, kao i nastajanja netoksičnih i okolišu prihvatljivih nusprodukata, što predstavlja važan aspekt zelene kemije. Zajedničko svim naprednim oksidacijskim procesima je što se temelje na nastajanju hidroksilnih radikala ( $\cdot\text{OH}$ ) koji su visoko reaktivni i mogu dovesti do biološke degradacije iznimno toksičnih i teških onečišćivala prisutnih u mediju.

Osnovna podjela naprednih oksidacijskih procesa podrazumijeva:

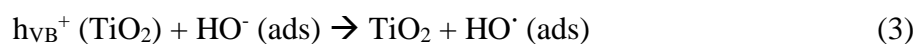
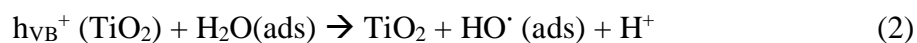
- a) UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procese,
- b) Fenton i foto-Fenton procese,
- c) procese ozonacije,
- d) fotokatalizu i
- e) sonolizu [13].

#### 2.4. Fotokataliza i fotokatalitički proces s TiO<sub>2</sub>

Fotokatalizator se može definirati kao tvar koja apsorpcijom kvanta zračenja prelazi u pobuđeno stanje i na taj način može sudjelovati u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu dolazi do nastanka međuprodukata. Fotokatalizatori su specifični po tome što se regeneriraju nakon svakog ciklusa. Prema prethodno rečenom, vidljivo je da fotokataliza predstavlja promjenu u kinetici kemijske reakcije potaknutu djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima, odnosno fotokatalizatorima. Elektronska struktura poluvodiča sačinjena je od dvije vrpce: valentne vrpce, koja je popunjena i vodljive vrpce, koja je prazna. Te dvije vrpce su međusobno odvojene, tzv. zabranjenom zonom ( $E_g$ ) koja predstavlja energijsko područje koje nema dopuštene energijske nivoe za elektrone. Pri sobnoj temperaturi malo je elektrona termički pobuđeno, odnosno energija nije dovoljna da bi elektroni prešli iz valentne u vodljivu vrpcu. Koliku energiju je potrebno dovesti elektronima da prijeđu iz jedne vrpce u drugu ovisi o širini zabranjene zone. Tako primjerice, neki poluvodički materijali poput oksida i sulfida prijelaznih metala imaju sposobnost apsorpcije zračenja niže energije, a pripadni  $E_g$  pri sobnoj temperaturi je manji od 4 eV. Jedan od najčešće primjenjivanih i dokazano najučinkovitijih poznatih fotokatalizatora je titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) u anataznom obliku. Energija njegove zabranjene zone iznosi oko 3,2 eV. Kada se TiO<sub>2</sub> izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije njegove zabranjene zone, elektron  $e_{CB}^-$  se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina  $h\nu_{VB}^+$  što se može prikazati sljedećom jednačinom (1):



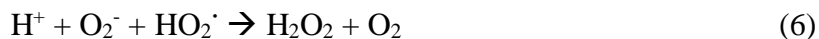
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici te šupljine u valentnoj vrpici tako mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica, ili čak može doći do rekombinacije i, posljedično, oslobađanja energije. Kada dođe do pobuđivanja elektrona energijom svjetlosnog zračenja (fotoekscitacije) nastali par elektron-šupljina ( $e_{CB}^- - h_{VB}^+$ ) može reagirati na razne načine. Tako recimo može sudjelovati u prijenosu naboja na vrste adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Nadalje, ako je poluvodič kemijski neaktivan, a pri tome postoji stalan prijenos naboja na adsorbirane molekule, tada dolazi do egzotermnog procesa koji se zove heterogeni fotokatalitički proces. U heterogenoj fotokatalizi prvenstveno dolazi do nastajanja elektron-šupljina parova unutar tih poluvodiča. Važno je napomenuti da elektron i šupljina nakon ekscitacije svjetlosnim zračenjem mogu reagirati na nekoliko načina. Tako se, recimo, rekombinacija može dogoditi na površini ili unutar poluvodiča, ili pak do nje može doći oslobađanjem energije u obliku topline. Nadalje, fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča te elektron na površini može reducirati elektron-akceptore, odnosno šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira. Ukoliko su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča, proces prijenosa elektrona je učinkovitiji. Vrlo je bitno reći da vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Postoje dva načina na koja mogu nastati iznimno reaktivni hidroksilni radikali: prvi podrazumijeva reakciju šupljine s adsorbiranom molekulom vode (jednadžba 2), a drugi reakciju šupljine s hidroksilnim ionom na površini  $TiO_2$  (jednadžba 3).



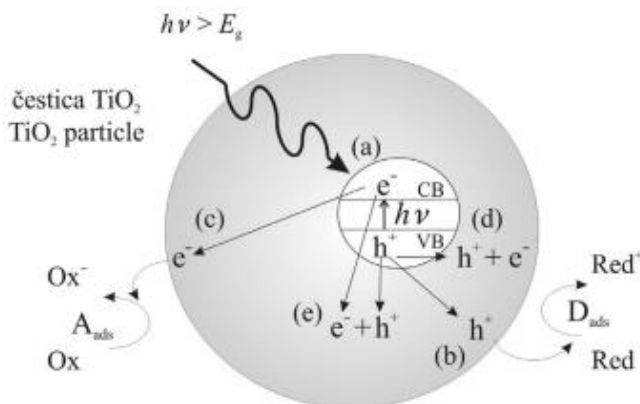
Molekularni kisik, u ovom slučaju, također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona (jednadžba 4):



Nastali superoksidi mogu sudjelovati u sljedećim reakcijama (jednadžbe 5 i 6):



Fotolizom vodikovog peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. Hidroksilni radikal predstavlja primarni oksidans u procesu razgradnje organskih spojeva, dok kisik u velikoj koncentraciji može dovesti do sprječavanja rekombinacije elektron-šupljina parova. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije kao konačni produkti nastaju  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Procesi heterogene poluvodičke katalize zasnivaju se uglavnom na primjeni  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora, međutim proučavaju se i raznovrsni drugi materijali u svrhu primjene za fotokatalitičke procese. Dva su osnovna mehanizma prema kojima funkcioniraju fotokatalitičke reakcije: jedan uključuje izravne reakcije šupljina valentne vrpce sa organskim spojevima, dok drugi podrazumijeva oksidaciju hlapljivih organskih spojeva prisutnim hidroksilnim radikalima vezanim na površini. Većina istraživača se slaže da do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini vodiča, dok manji dio znanstvenika smatra da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, pri čemu dolazi do njihove reakcije sa spojevima koje razgrađuju [14]. Slikom 2. dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatoru.



**Slika 2.** Glavni procesi u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ : (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice [14]



## 2.5. Langmuir-Hinshelwoodova kinetika fotorazgradnje

Mehanički pristup korišten za razvoj kinetičkog modela fotokatalitičke razgradnje pretpostavlja da se reakcije odvijaju između dvije adsorbirane različite vrste, adsorbirane molekule supstrata i radikala u otopini, molekule supstrata u otopini i radikala vezanog za površinu te različitih vrsta u otopini, a temelji se na Langmuir-Hinshelwoodovom modelu. Langmuir-Hinshelwoodov model temelji se na opsegu adsorpcije onečišćujuće tvari na površini katalizatora i izražava brzinu razgradnje,  $r$ , u smislu trenutne koncentracije onečišćujuće tvari,  $C$ , preko jednadžbe (7):

$$r = k \cdot (K_{LH}C_A)^n / [1 + (K_{LH}C_{A0})^n] \quad (7)$$

Za  $n = 1$ , jednadžba (8) poprima slijedeći oblik:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot K_{LH}C_A / [1 + K_{LH}C_{A0}] \quad (8)$$

U slučaju male početne koncentracije onečišćivala, jednadžba (9) je pseudo-prvog reda i zapisuje se na sljedeći način:

$$r = -\left(\frac{dc_A}{dt}\right) = k \cdot K_{LH}C_A = K_{obs}C_A \quad (9)$$

Integriranjem prethodno navedene jednadžbe, za  $C = C_{A0}$  pri  $t = 0$  i  $C = C_A$  pri  $t = t$ , dobije se jednadžba (10) prvog reda [15]:

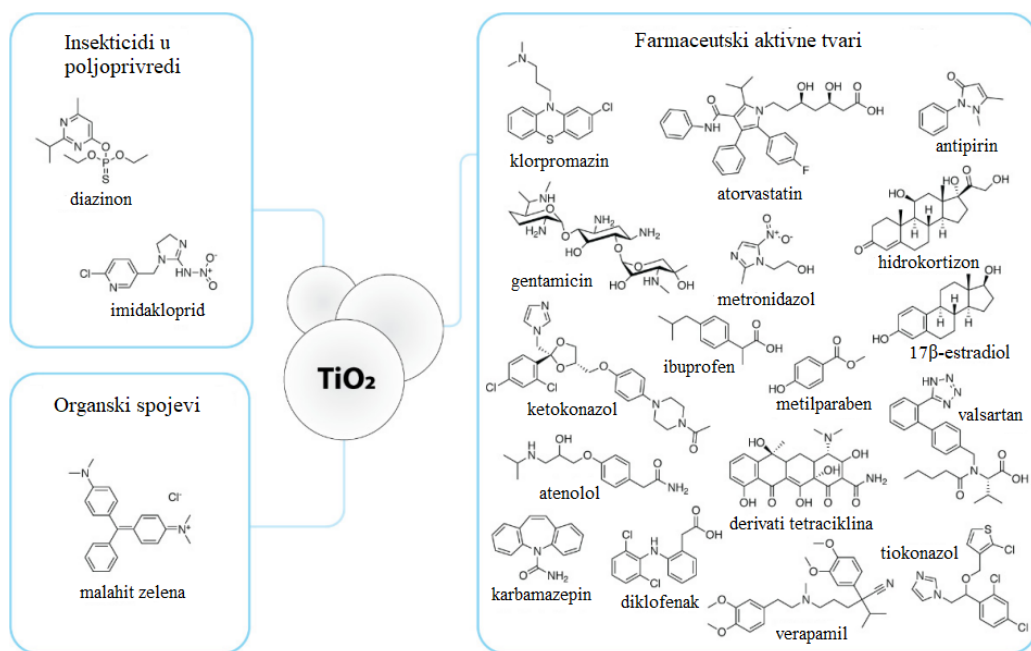
$$C_A = C_{A0}e^{-(K_{obs}t)} \quad (10)$$

## 2.6. Svojstva TiO<sub>2</sub> i njegova primjena

Titanijev(IV) oksid (TiO<sub>2</sub>), odnosno titanijev dioksid se najčešće u prirodi pojavljuje u anataznom, rutilnom i brukitnom mineralnom obliku. Osim prirodnih oblika, komercijalno se TiO<sub>2</sub> može koristiti i kao smjesa anataza i rutila (P25) [16]. Velik je broj prednosti kojima se odlikuje TiO<sub>2</sub> u primjeni, posebice u fotokatalizi, a neke od njih su njegova laka imobilizacija premazivanjem, dugotrajna kemijska stabilnost, visoka fotodegradacijska efikasnost, hidrofilnost, netoksičnost, niska cijena i visoka fotoreaktivnost. Međutim, uz mnogobrojne prednosti prisutni su i određeni nedostaci koji su vezani uglavnom uz optički odgovor titanijevog dioksida u UV području i brzinu rekombinacije generiranih elektron-šupljina parova. Vrlo često se rade modifikacije TiO<sub>2</sub> katalizatora kako bi se povećala njegova aktivnost i poboljšala reaktivnost u vidljivom dijelu

spektra. Energija zabranjene zone  $\text{TiO}_2$  iznosi otprilike 3,2 eV, odnosno moguća je apsorpcija fotona zračenja valnih duljina samo manjih od 387 nm što znači da se za fotokatalizu obično ne može primijeniti vidljivo zračenje. Iz tog razloga, napravljeni su pokušaji modificiranja  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora dopiranjem metalima i nemetalima, kao i heterovezama s drugim poluvodičem kako bi se povećala valna duljina apsorpcije prema vidljivom spektru i ograničila rekombinacija elektron-šupljina parova [17,18]. Raznovrsna je primjena titanija, a zbog specifičnih svojstava, poput oksidacijske aktivnosti, svoju svrhu nalazi kao bijeli pigment u proizvodnji keramike, kozmetike, boja, papira, lijekova i elektronike. Nadalje, koristan je i kao materijal kada je riječ o primjeni u medicini i farmaciji. Poznat je i kao europski prehrambeni aditiv E171, a ova molekula se može nalaziti i u kremama za sunčanje gdje služi kao UVA i UVB blokator za smanjenje prodiranja UV zračenja kroz kožu [19,20]. Zbog antibakterijskog i antifungalnog djelovanja, u novim metodama liječenja se u dermatologiji koristi za suzbijanje akni i atopijskog dermatitisa [21]. Titanijev dioksid je okarakteriziran kao iznimno biokompatibilan materijal te se iz tog razloga koristi u razne znanstvene i industrijske svrhe. S medicinskog aspekta, ključna je njegova primjena u stomatologiji i tehnologiji implantata gdje se koristi kao nadomjestak za tkiva (koštani implantati), za rekonstrukciju lica te kao zubni implantat (ubrzava zarastanje, pospješuje rast kostiju, povećava izdržljivost i ima antiinfekcijski učinak). Osim toga, sve češće se koristi i kao sastavni dio solarnih panela i senzora [22].

Kao što je već prethodno rečeno,  $\text{TiO}_2$  je izvrstan fotokatalizator, a u zadnje vrijeme se provode brojna ispitivanja po pitanju njegove primjene u svrhu zaštite okoliša, točnije remedijacije vodenih medija. Osim uklanjanja učestalih onečišćivala, posebna pažnja je posvećena njegovoj primjeni za uklanjanje onečišćivala koja uzrokuju zabrinutost (engl. *Contaminants of emerging concern*, CEC) što uključuje raznovrsne organske spojeve, pesticide koji se primjenjuju u poljoprivredi i farmaceutski aktivne tvari. Svi prethodno navedeni spojevi mogu dovesti do pojave ozbiljnih problema za ljudsko zdravlje, ukoliko dođu u doticaj s izvorima pitke vode [23,24]. Na slici 3. prikazani su spojevi za koje je dokazano da se uspješno uklanjaju primjenom  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora u procesu fotodegradacije.



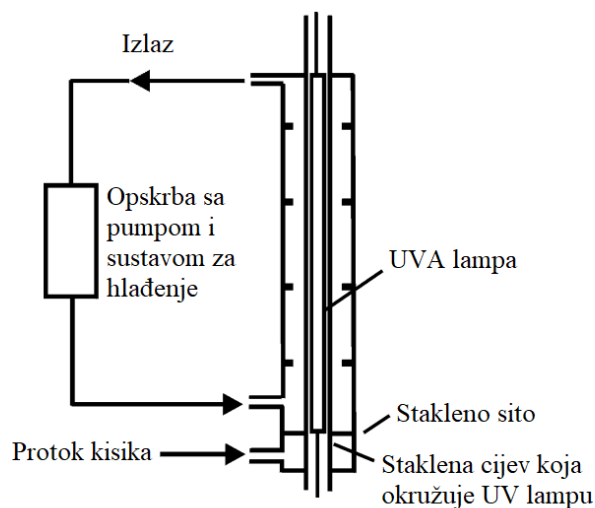
**Slika 3.** Primjenjivost  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora za fotodegradaciju raznovrsnih insekticida, farmaceutski aktivnih tvari i organskih spojeva [1]

## 2.7. Tipovi fotokatalitičkih reaktora

Fotokataliza se zadnjih godina pokazala iznimno uspješnim i korisnim aspektom laboratorijskih istraživanja, a njezina implementacija u sustave za obradu otpadnih voda se naglo povećala. Iz tog razloga, postoji značajan interes za istraživanjem i razvojem katalitičkih reaktorskih sustava, točnije onih koji se temelje na primjeni fotokatalitičkih reaktora, kako bi se mogli primijeniti u raznim industrijskim područjima. Glavni faktor projektiranja katalitičkih reaktorskih sustava je maksimiziranje interakcija između vodenog medija i prisutnog fotokatalizatora kako bi se omogućila i olakšala kontinuirana fotodegradacija. Trenutno je razvijena nekolicina fotokatalitičkih reaktora, među kojima su najpoznatiji tankoslojni reaktor, reaktor s pakiranim slojem, reaktor s fluidiziranim slojem, reaktor s vrtložnim slojem i anularni fotoreaktor. Svi ovi reaktori mogu se svrstati u dvije osnovne skupine ovisno o načinu primjene fotokatalizatora; jedna skupina podrazumijeva fotokatalizator koji je suspendiran u reakcijskoj otopini, a u drugoj je fotokatalizator imobiliziran na određeni način [25].

### 2.7.1. Suspenzijski fotokatalitički reaktori

Najčešći tip reaktora koji se koristi za laboratorijska istraživanja je šaržni reaktor gdje je katalizator slobodno suspendiran u otopini. Navodi se da ovaj tip reaktora nudi značajne prednosti zbog velike površine suspendiranih čestica što rezultira većim brzinama reakcije u usporedbi s protočnim reaktorima. U takvim šaržnim reaktorima katalizator koji se uvodi u reakcijsku smjesu se nakon provedene reakcije mora ukloniti iz otopine, odnosno postoji zahtjev za njegovim odvajanjem i obnavljanjem, što je nepovoljno za industrijsku obradu vode gdje su od iznimne važnosti kontinuiranost rada i veliki volumeni protoka [26,27]. Tipični fotokatalitički reaktor korišten u istraživačke svrhe shematski je prikazan na slici 4.



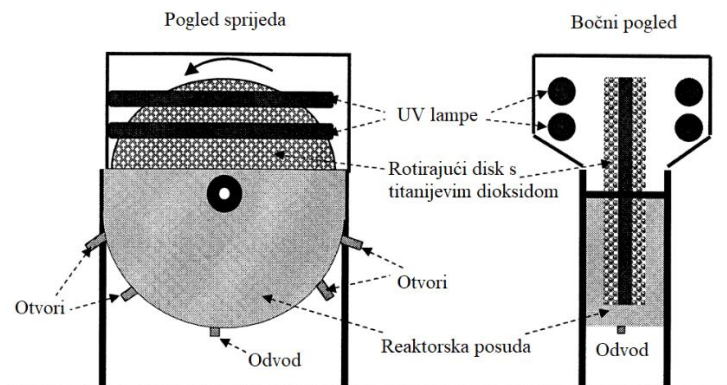
**Slika 4.** Tipični fotokatalitički reaktor korišten u istraživačke svrhe [26]

Osim potrebe za obnavljanjem katalizatora, nedostatke predstavljaju i nedovoljna trajnost te gubitak fotofizičkog integriteta fotokatalizatora. Ovi nedostaci ograničavaju primjenu ovakvog tipa fotoreaktora u zaštiti okoliša za obradu otpadnih voda jer dolazi do povećanja operativnih troškova, ali i zbog mogućnosti bioakumulacije u područjima izloženim otpadnim tvarima. Međutim, utvrđeno je da suspenzijski fotokatalizatorski reaktori poboljšavaju prijenos mase onečišćujućih tvari na površinu katalizatora u usporedbi s imobiliziranim reaktorima [26,27]. Drugi tip suspenzijskog fotokatalitičkog reaktora je reaktor s bubnjem. Ovaj sustav radi pod kontinuiranim protokom otpadne vode koja se kreće kroz tri uzastopna bubnja opremljena lopaticama za miješanje otopine. Ovako izvedeni reaktor omogućuje da se vrijeme zadržavanja u reaktoru prilagodi onečišćujućoj tvari koja se razgrađuje te omogućuje korištenje većih

koncentracija fotokatalizatora bez gubitka reaktivnosti. Ovaj reaktor pokazao je veliki potencijal za primjenu u obradi otpadnih voda [28]. Nadalje, postoji i reaktor s fluidiziranim slojem koji se ističe po tome što su čestice fotokatalizatora suspendirane u uzlaznom toku kapljevine, čime se održava prednost velike površine suspendiranog fotokatalitičkog reaktora, a izbjegava se potreba za nizvodnim odvajanjem fotokatalizatora. Ovaj tip reaktora je ograničen isključivo na pročišćavanje zraka od plinova poput dušikovog oksida, metanola i toluenske pare [29].

### 2.7.2. Imobilizirani fotokatalitički reaktori

Zbog velikih troškova povezanih s odvajanjem i rukovanjem fotokatalizatorom nizvodno, veliki broj istraživanja je usmjeren na razvoj tehnika za imobilizaciju fotokatalizatora unutar reaktorskog sustava. Na taj način se smanjuju troškovi, budući da se fotokatalizator ne mora uklanjati iz otopine nakon završetka reakcije. Međutim, to dovodi do gubitka površine s obzirom da fotokatalizator mora biti pričvršćen na nosač u svrhu imobilizacije. Smanjenjem raspoložive površine za heterogene fotokatalitičke reakcije dolazi do smanjenja željene brzine reakcije. Premazivanje površine tankim filmom  $\text{TiO}_2$  uobičajeni je pristup pripreme imobiliziranih fotokatalitičkih sustava. Studije su pokazale da imobilizirani  $\text{TiO}_2$  u anataznom i rutilnom obliku pokazuje sličnu fotokatalitičku aktivnost kao i sustav sa suspendiranim  $\text{TiO}_2$ . Tanki filmovi se mogu sintetizirati na različite načine, poput sol-gel obrade ili kemijskog jetkanja u homogenoj otopini što dovodi do nastanka jednog ili više slojeva  $\text{TiO}_2$  na površini [28]. Jedan od najpoznatijih tipova imobiliziranih fotokatalitičkih reaktora je reaktor s rotirajućim diskom, koji je prikazan na slici 5 [30].



*Slika 5.* Shematski prikaz fotokatalitičkog reaktora s rotirajućim diskom [30]

Ovaj reaktor funkcionira na način da je fotokatalizator istaložen kao tanki film na disku u središtu reaktora koji se okreće, pri čemu reakcija napreduje. Prednosti ovako dizajniranog reaktorskog sustava su rotacija diska koja stvara miješanje sličnog intenziteta kao i kod suspenzijskih reaktora te upotreba fotokatalizatora u obliku tankog filma omogućuje visoku stopu prijenosa kisika do površine fotokatalizatora. Također, pokazano je da brzina razgradnje onečišćenja ovisi o brzini vrtnje diska [31]. Neki još poznati primjeri imobiliziranih fotokatalitičkih reaktora su obloženi mrežasti reaktor i reaktor s pakiranim slojem [32].

## 2.8. Parametri koji utječu na proces fotokatalitičke razgradnje

Na brzinu fotokatalitičke razgradnje, osim što je kontrolirana kemijskom prirodom fotokatalizatora i supstrata, utječu i razni radni parametri. U tablici 1. prikazani su parametri koji utječu na proces fotokatalize [15].

**Tablica 1.** Parametri koji utječu na proces fotokatalitičke razgradnje [15]

Radni parametar	Opis
pH vrijednost medija	Topljivost i hidrofobnost su karakteristike koje se mijenjaju s promjenom pH medija. Nadalje, pH kontrolira površinski naboj na česticama fotokatalizatora i veličinu njihovih agregata. Također, elektrostatske interakcije između površine fotokatalizatora, onečišćivala i molekula otapala i nastalih radikala te protonacija/deprotonacija onečišćivala uvelike ovise o pH vrijednosti.
Morfologija fotokatalizatora i mogućnost ponovne upotrebe	Morfološke značajke kao što su veličina kristala, strukturni defekti, promjer pora, poroznost, specifična površina, kemijska priroda i nečistoće igraju važnu ulogu u aktivnosti fotokatalizatora. Ove značajke mogu utjecati na brzinu rekombinacije elektron-šupljina i adsorpciju onečišćivala.
Udio fotokatalizatora	Iz ekonomskih razloga pronalazi se optimalna masa (koncentracija) fotokatalizatora.
Dopirajući elementi i njihova koncentracija	Metalni i nemetalni dodaci koriste se za smanjenje rekombinacije elektron-šupljina, povećanje razdvajanja naboja i smanjenje razmaka

	vrpca radi proširenja fotonskog odgovora poluvodičkog fotokatalizatora.
Početna koncentracija pesticida	U praksi je koncentracija pesticida koji će se fotokatalitički razgraditi prilično niska. Ovisno o koncentraciji, na brzinu fotokatalitičke razgradnje mogu utjecati varijacije u adsorpciji i interakciji s reaktivnim radikalskim vrstama.
Kemijska priroda i struktura pesticida	Primjerice, molekulska struktura i karakter donora elektrona ili akceptora elektrona supstituentske skupine prisutne u molekuli pesticida imaju važnu ulogu u učinkovitosti fotorazgradnje.
Zračenje (izvor i tok zračenja)	Vrlo bitan utjecaj na fotokatalitičku razgradnju imaju intenzitet zračenja i njegova valna duljina. Pri visokom intenzitetu povećava se vjerojatnost ekscitacije elektrona kao i reekscitacije rekombiniranih elektrona.
Temperatura	Temperatura, osim na brzinu reakcije, utječe i na pH, difuznost, ionsku pokretljivost, topljivost i viskoznost medija. Međutim, zbog praktičnih razloga ispitivanja se provode najčešće pri uvjetima okolne temperature.
Akceptori elektrona/oksidansi	Jedna od glavnih stavki koja utječe na učinkovitost fotokatalizatora je rekombinacija fotogeneriranih elektrona i šupljina, a probleme tog tipa nastoji se prevladati dodatkom oksidansa i akceptora elektrona.

## 2.9. Elektromagnetsko zračenje

Spektar elektromagnetskog zračenja predstavlja energetska raspon svih elektromagnetskih zraka koje poznajemo. Zračenje je energija koja putuje i širi se iz određenog izvora. Elektromagnetsko zračenje se može objasniti putem fizikalnih veličina energije, valne duljine i frekvencije. Frekvencija se izražava u hercima (Hz), valna duljina u metrima (m), a mjerna jedinica za energiju je elektronvolt (eV). Odnos između energije, valne duljine i frekvencije dan je sljedećim jednadžbama (11 i 12):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (11)$$

$$E = h \cdot \nu \quad (12)$$

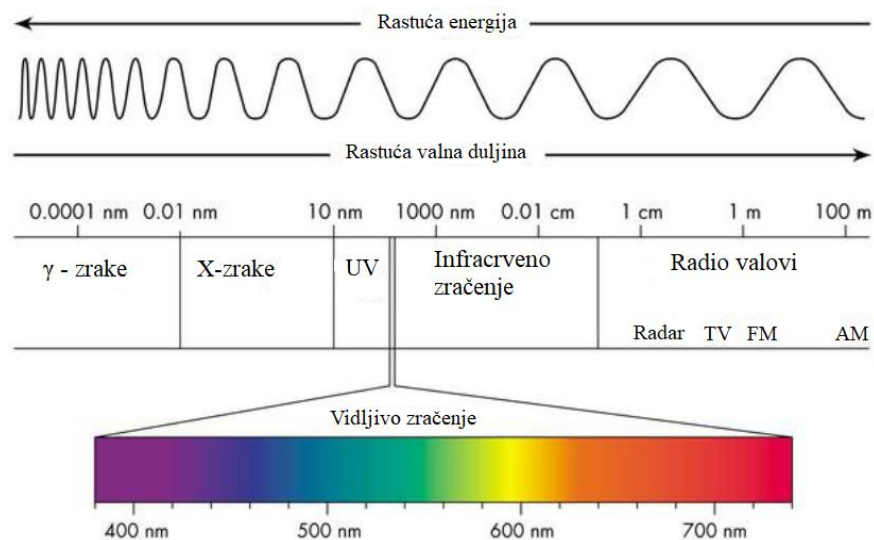
gdje  $\lambda$  označava valnu duljinu,  $\nu$  frekvenciju te  $E$  energiju. Brzina svjetlosti označena je sa  $c$  i iznosi  $3 \cdot 10^8$  m/s, a  $h$  predstavlja Planckovu konstantu čiji je iznos jednak  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J/s. Iz jednadžbi 11 i 12 je vidljivo da je odnos između valne duljine i frekvencije obrnuto proporcionalan, odnosno što je veća valna duljina, to je manja frekvencija i obrnuto. Isto tako je vidljivo da je odnos između energije i frekvencije proporcionalan, odnosno kako raste energija zračenja, tako raste i njena frekvencija [33].

Tablicom 2. dana su zračenja koja su sastavni dio elektromagnetskog spektra zajedno sa pripadajućim valnim duljinama, a odmah ispod toga shematski je prikazan elektromagnetski spektar sa naznačenim svim vrstama elektromagnetskog zračenja te sa rasponima vrijednosti valnih duljina za svako pojedino zračenje (Slika 6.).

**Tablica 2.** Elektromagnetski spektar zračenja: [33]

Elektromagnetsko zračenje	Valna duljina ( $\lambda$ )
Radiovalovi	>0,1 m
Mikrovalovi	0,001 – 0,1 m
Infracrveno zračenje	700 nm – 0,001 m
Vidljivo zračenje	400 – 700 nm
Ultraljubičasto zračenje	10 – 400 nm
X - zrake	(0,001 – 100 nm)
$\gamma$ - zrake	<0,001 nm





**Slika 6.** Elektromagnetski spektar zračenja [34]

S obzirom da je UV zračenje od velikog značaja u fotokatalitičkim procesima, nešto više o njemu bit će rečeno u sljedećem poglavlju.

### 2.9.1. Ultraljubičasto (UV) zračenje

Ultraljubičasto zračenje je naziv za dio elektromagnetskog spektra koji se nalazi između vidljivog zračenja i x-zraka. Granice UV zračenja nisu univerzalno definirane, ali ide se sa idejom da je gornja granica određena sa najnižom valnom duljinom koju ljudsko oko može detektirati (približno 380 nm), dok se kao donja granica uzima zračenje valne duljine od 10 nm. UV zračenje spada u neionizirajuće zračenje, što znači da ono nema dovoljno energije da izazove pobudu, odnosno ionizaciju drugih atoma i molekula. UV zračenje se općenito može podijeliti u tri osnovna tipa: UVA, UVB i UVC zračenje. Granice UVA zračenja su od 315 do 380 nm, za UVB zračenje su od 280 do 315 nm, a UVC zračenje se rasprostire na skali valnih duljina ispod 280 nm. Količina UV energije primijenjena na određenu površinu u određenom vremenskom intervalu poznata je kao UV doza, a izračunava se prema sljedećoj jednadžbi (13):

$$D = I \cdot t \quad (13)$$

gdje  $D$  predstavlja UV dozu,  $I$  površinu, a  $t$  je vrijeme izlaganja zračenju.

Kada je riječ o industrijskoj primjeni UV zračenja, koriste se brojni komercijalno proizvedeni izvori koji emitiraju UV energiju, a uključuju živinu paru, metalne halide i izvore ksenona. Izvori UV zračenja se općenito mogu podijeliti u dvije skupine: niskotlačne i srednje do visokotlačne

izvore pražnjenja. Tako primjerice, izvor pražnjenja žive pod visokim tlakom karakterizira relativno visoka pretvorba električne energije u UV zračenje na valnoj duljini od oko 253 nm, te se na taj način može postići učinkovitost od oko 90 %. Ovaj izvor nalikuje konvencionalnoj cijevi za izbijanje fluorescentnog plina s elektrodama na svakom kraju. Srednjotlačni i visokotlačni izvori pražnjenja okarakterizirani su nižom učinkovitošću, međutim imaju znatno širi raspon emisije od niskotlačnih izvora što ih čini prikladnima za široku industrijsku primjenu. Posljednjih godina svjedočimo razvoju novih izvora UV zračenja. Među njima su "eksilampe", odnosno uređaji za dielektrično barijerno pražnjenje koji se temelje na prijelazima dimera pobuđenih rijetkim plinom, dimera pobuđenih halogenom ili kompleksa pobuđenih halogenidom rijetkih plinova iz pobuđenog u osnovno stanje. Emisija ovih posebnih izvora je u rasponu valnih duljina od 170 do 350 nm. Još jedan zanimljiv novo razvijeni izvor su UV izvori pulsirajuće snage. Oni emitiraju svoju energiju u impulsima koji mogu biti kratki i do 100 ns. Pulsirajući izvori nude mogućnosti za smanjenje vremena provedbe procesa, a postoje primjene u kojima bi se to pokazalo kao iznimno bitna značajka. Također, pokazan je veliki interes za diode koje emitiraju svjetlost (LED) u UV području. To su kompaktni uređaji, a jedna od prednosti toga je što se mogu prostorno rasporediti kako bi se postiglo ravnomjernije ozračivanje objekata složenih geometrija, nego što bi to bilo moguće s konvencionalnim izvorima [35]. Primjer jedne LED diode prikazan je na slici 7.



*Slika 7.* LED dioda koja emitira UV zračenje [36]

LED diode nude životni vijek 100 puta duži od konvencionalnih niskotlačnih izvora žive. Učinkovitost je trenutačno niska u usporedbi s LED diodama s vidljivim zračenjem, ali očekuje se da će se ona poboljšati te da će se smanjiti troškovi samih uređaja, čineći ih privlačnom alternativom konvencionalnim izvorima. Trenutno su dostupne valne duljine u rasponu od 210 do 365 nm [35].

### 2.9.2. Značaj UV zračenja u fotokatalitičkim procesima

UV-TiO<sub>2</sub> proces je napredni oksidacijski proces koji spada u kategoriju fotokatalize. Proces je sam po sebi neizravan, ali spada u učinkovite fotokatalitičke procese koji koriste energiju UV zračenja za razgradnju različitih organskih i anorganskih tvari u otpadnoj vodi. UV zračenje se koristi kako bi se ozračile čestice TiO<sub>2</sub> te da bi potom došlo do stvaranja fotogeneriranih šupljina. Kao rezultat toga, nastale šupljine podliježu oksidacijskoj reakciji s OH<sup>-</sup> ili H<sub>2</sub>O i tako se stvaraju OH• radikali. Upravo su OH• radikali odgovorni za razgradnju organskih tvari u vodi. U sklopu mnogobrojnih istraživanja je nađeno da kombinacija TiO<sub>2</sub> sa UV zračenjem dovodi do najveće djelotvornosti i učinkovitosti zbog posebnih svojstava TiO<sub>2</sub> poput visoke stabilnosti i visoke ultraljubičaste apsorpcije koja omogućuje fotokatalitičku razgradnju spojeva, ne samo u vodi, već i u zraku. Anatazna faza TiO<sub>2</sub> ima najbolju fotokatalitičku aktivnost od svih TiO<sub>2</sub> poluvodiča zbog svoje sposobnosti energetskog razdvajanja između valentne i vodljive vrpce pod UV zračenjem. U UV području, poluvodič TiO<sub>2</sub> apsorbira energiju fotona iz UV zračenja i uzrokuje odvajanje i pobuđivanje molekularnog naboja [37].

## 2.10. Magnetizam i magneti

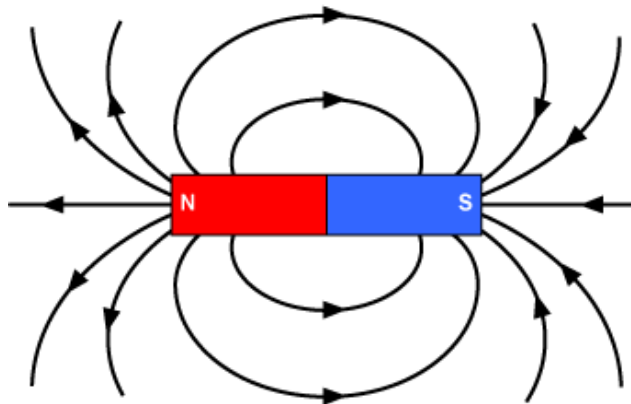
Ljudi od davnina pokazuju interes za fenomenom magnetizma, a cijela povijest magnetizma datira još u doba drevnih Grka koji su otkrili magnetit, rude koje su međusobno djelovale silama jedne na druge. Od tada je magnetizam uvelike proučavan, a njegova prva najpoznatija primjena očitava se u navigacijskom kompasu, predmetu korištenom za orijentaciju u prostoru, a koji funkcionira na principu Zemljinih magnetskih polova. Izvori magnetskih sila su smješteni u dijelovima magneta koji se nazivaju polovima (magneti su dipolni), a sile između magneta mogu biti privlačne ili odbojne. Ako jedan pol nazovemo sjevernim (N), a drugi južnim (S), tada se može zaključiti da se sjeverni i južni pol međusobno privlače, dok se dva sjeverna, odnosno dva južna pola međusobno odbijaju. Zanimljivo je da presijecanjem magneta na pola se ne dobiju dva odvojena

pola, već dva nova manja magnetna [38]. Magneti su tvari koje imaju svojstvo privlačenja, a izrađeni su od željeza, nikla, kobalta i njihovih legura. Magneti mogu biti prirodni i umjetni. Prirodni magneti uključuju željezne rude, dok umjetni magneti mogu biti permanentni i elektromagnetni. Permanentni magneti se izrađuju od željeznih legura, a posebni su po tome što trajno zadržavaju magnetska svojstva. Elektromagnetni umjetni magneti predstavljaju zavojnicu s jezgrom od mekog željeza, a magnetska svojstva zadržavaju samo dok zavojnicom prolazi struja [39]. Vrsta magnetizacije koja se javlja kada se vanjsko magnetsko polje primijeni na element može varirati:

1. U nekim elementima periodnog sustava magnetizacija se inducira u smjeru suprotnom od primijenjenog magnetskog polja. Inducirana magnetizacija traje samo dok postoji primijenjeno magnetsko polje. Takvi elementi se nazivaju dijamagnetski elementi i odbijaju se od magnetskog polja.
2. U mnogim elementima stvara se slaba magnetizacija u smjeru primijenjenog magnetskog polja. Štoviše, magnetizacija traje sve dok je primijenjeno polje konačno. Takvi se elementi nazivaju paramagneticima i slabo ih privlači magnetsko polje.
3. U nekim elementima se stvara izuzetno jaka magnetizacija u smjeru primijenjenog magnetskog polja. Nadalje, magnetizacija postoji čak i u odsutnosti primijenjenog polja. Takvi elementi se nazivaju feromagnetičnima i jako ih privlači magnetsko polje [40].

### Magnetsko polje

Magnetsko polje je vektorsko polje koje opisuje magnetski utjecaj na pokretne električne naboje, električne struje i magnetske materijale [41]. Najjednostavniji prikaz magnetskog polja dan je na slici 8.



Slika 8. Magnetsko polje [42]

Naboj koji se kreće u magnetskom polju djeluje silom okomito na vlastitu brzinu i na magnetsko polje [38]. Magnetsko polje trajnog magneta privlači feromagnetske materijale poput željeza i privlači ili odbija druge magnete. Osim toga, neuniformno magnetsko polje djeluje malim silama na nemagnetske materijale putem tri različita magnetska učinka: paramagnetizma, dijamagnetizma i antiferomagnetizma. Magnetska polja okružuju magnetizirane materijale, a stvaraju ih električne struje poput onih koje se koriste u elektromagnetima te električna polja koja se mijenjaju u vremenu. Budući da i jakost i smjer magnetskog polja mogu varirati ovisno o lokaciji, ono se matematički opisuje funkcijom koja svakoj točki prostora dodjeljuje vektor, a naziva se vektorsko polje. U elektromagnetici se izraz magnetsko polje koristi za dva različita, ali blisko povezana vektorska polja označena simbolima  $B$  i  $H$ .  $H$  predstavlja jakost magnetskog polja, a mjerna jedinica mu je A/m.  $B$  predstavlja gustoću magnetskog toka, a pripadajuća mjerna jedinica je tesla (T).  $H$  i  $B$  se razlikuju po tome kako objašnjavaju magnetizaciju. Magnetska polja nastaju kretanjem električnih naboja i intrinzičnim magnetskim momentima elementarnih čestica povezanih s temeljnim kvantnim svojstvom, njihovim spinom [43]. Magnetska i električna polja su međusobno povezana te su oba komponente elektromagnetske sile. Vektor magnetskog polja  $B$  u bilo kojoj točki može se definirati putem Lorentzovog zakona (jednadžba 14):

$$F = qE + q(v \times B) \quad (14)$$

gdje je  $F$  sila na česticu,  $q$  električni naboj čestice,  $v$  je brzina čestice, a  $E$  i  $B$  se odnose na električno, odnosno magnetsko polje [44].

## Primjena magneta u fotokatalitičkim procesima

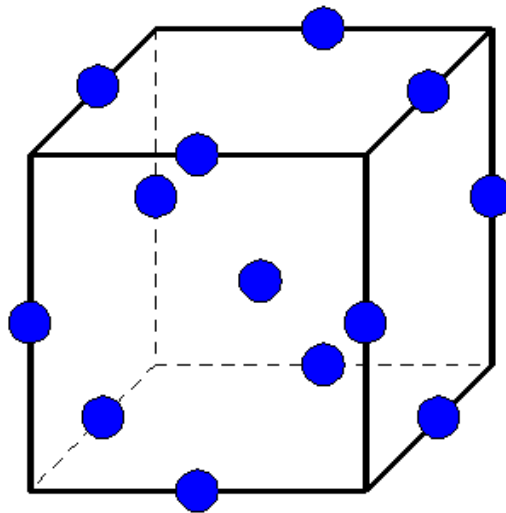
U ovom poglavlju biti će dano nekoliko zaključaka vezanih uz primjenu magneta u fotokatalitičkim sustavima. Magnetsko polje predstavlja važan termodinamički parametar, slično temperaturi i tlaku, a ima važnu ulogu u raznim fizikalnim i kemijskim procesima. Bian i suradnici su primijenili magnetsko polje kako bi vidjeli njegov učinak na brzinu fotodegradacije metil oranža. Ustanovili su da pri nižem djelovanju magnetskog polja ( $B = 0,28 \text{ T}$ ) može doći do uspješnog povećanja učinkovitosti fotodegradacije metil oranža primjenom  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora za 24 %. Međutim, učinkovitost degradacije bila je smanjena za 7 % ukoliko je primijenjeno magnetsko polje od 0,5 T [45]. Nadalje, Tanimoto i suradnici su istraživanjem otkrili da se ioni paramagnetičnih prijelaznih metala mogu potaknuti na migraciju gradijentnim magnetskim poljima, a udaljenost kretanja povezana je s magnetskom osjetljivošću iona; veća magnetska osjetljivost rezultirala je većom udaljenosti kretanja unutar istog vremenskog perioda [46]. Sa magnetima su radili i Chen i suradnici te su otkrili da magnetsko polje može ubrzati difuziju paramagnetičnog plina kisika, što dovodi do povećanja brzine oksidacije  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  [47]. Magnetsko polje također može utjecati, osim na migraciju iona, i na sintezu materijala. Ding i suradnici su otkrili da magnetsko polje može inducirati fazni prijelaz  $\text{MoS}_2$  iz poluvodičke faze (2 H) u metalnu fazu (1 T), a stupanj transformacije faze ovisi o intenzitetu magnetskog polja. Čista metalna faza (1 T)  $\text{MoS}_2$  može se dobiti kada magnetsko polje dosegne 9 T [48].

### 2.11. Statističko planiranje eksperimenta

Box-Behnken plan predstavlja eksperimentalni dizajn za metodu odzivne površine, a osmislili su ga George E. P. Box i Donald Behnken 1960. godine u svrhu postizanja sljedećih ciljeva:

- a) Svaki faktor ili nezavisna varijabla nalazi se na jednoj od tri jednako razmaknute vrijednosti, obično označene kao -1, 0, 1.
- b) Plan bi trebao biti dovoljan da odgovara kvadratnom modelu, tj. modelu koji sadrži kvadratne članove, umnoške dvaju faktora i linearne članove u presjeku.
- c) Omjer broja eksperimentalnih točaka i broja koeficijenata u kvadratnom modelu trebao bi biti razuman.
- d) Varijanca procjene trebala bi ovisiti samo o udaljenosti od središta te ne bi trebala previše varirati unutar najmanje kocke koja sadrži eksperimentalne točke.

Box-Behnken plan se još uvijek smatra boljim u odnosu na druge tipove dizajna poput punog faktorskog plana na tri razine i Doehlert plana, unatoč slabom pokrivanju kuta prostora nelinearnog dizajna. Svaki dizajn može se zamisliti kao kombinacija dvorazinskog (punog ili frakcijskog) faktorskog plana s nepotpunim blok planom. U svakom bloku određeni broj faktora prolazi kroz sve kombinacije za faktorski dizajn, dok se ostali faktori zadržavaju na središnjim vrijednostima. Primjerice, Box-Behnken plan za 3 faktora uključuje tri bloka, u svakom od kojih se 2 faktora mijenjaju kroz 4 moguće kombinacije visokog i niskog. Potrebno je uključiti i središnje točke (u kojima su svi faktori na svojim središnjim vrijednostima) [49]. Shematski prikaz Box-Behnken plana prikazan je na slici 9.



*Slika 9.* Box-Behnken plan [50]

#### 2.11.1. Metoda odzivne površine

Metoda odzivne površine (RSM) je skup matematičkih i statističkih metoda kojima se modeliraju i analiziraju utjecaji nekoliko faktora (nezavisnih varijabli) na promatrani odziv. Odziv je mjerljiva veličina kvalitete proizvoda ili procesa. Kada se jednom ustanovi zakonitost ili odnos nezavisnih varijabli preko matematičkog oblika odzivne funkcije, takav oblik opisa pojave može poslužiti za donošenje konkretnih zaključaka o prirodi pojave i biti dobrom podlogom optimiranju poznatim metodama optimizacije. Osnovna ideja metodologije odzivne površine jest dobiti odnos utjecajnih faktora na zavisnu varijablu (odziv) kroz odzivnu funkciju. Također je moguće razlučiti efekte pojedinih članova modela kao glavne efekte ili interakcije. Odzivna površina prikazuje se grafički u cijelom eksperimentalnom području, odnosno području mogućih kombinacija faktora. Kako bi

se lakše vizualizirala odzivna površina, upotrebljava se i konturni dijagram koji u suštini daje obrise odzivne površine. Kao uvjet za uporabu RSM trebaju postojati barem dvije nezavisne varijable ( $x_1$  i  $x_2$ ) i jedna zavisna varijabla ( $y$ ). Funkcionalna ovisnost je polinom, obično nižeg stupnja, koji se najčešće određuje korištenjem punog faktorskog plana prema jednadžbi (15):

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (15)$$

gdje  $\varepsilon$  predstavlja šum ili pogrešku uočenu u odgovoru  $y$ , a površina dobivena iz  $f(x_1, x_2)$  je odzivna površina. Dva različita modela se obično koriste u metodi odzivnih površina, model prvog stupnja i model drugog stupnja. Češće se koristi model drugog stupnja jer može znatno poboljšati optimizacijski proces, dok model prvog stupnja to ne može zbog nedostatka interakcije varijabli i zakrivljenosti površine [51].

## 2.12. Metode karakterizacije produkata razgradnje imidakloprida

Kao što i sama riječ kaže metode karakterizacije koriste se kako bi se analizirao dobiveni uzorak te dobili željeni odgovori. Ovisno koji parametri se žele ispitati, na temelju toga se odabire prigodna metoda karakterizacije.

### Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

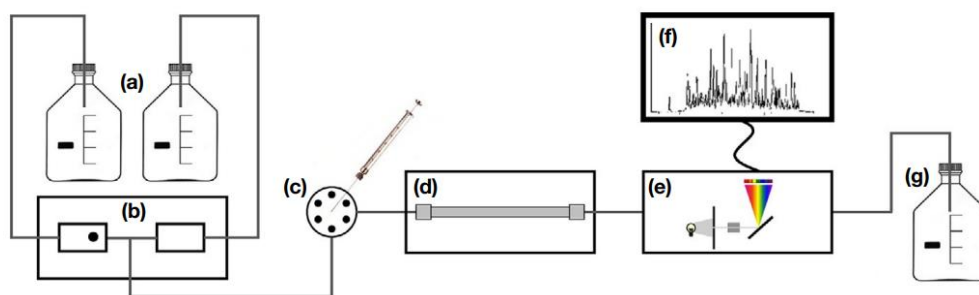
Kromatografija je fizikalno-kemijska tehnika odjeljivanja u kojoj se komponente neke smjese raspoređuju između dviju faza. Jedna od tih faza je nepokretna, a druga je pokretna. Nepokretna faza dio je kromatografskog sustava, a može biti čvrsta, kapljevita ili u obliku gela. Pokretna faza je fluid koji prolazi kroz nepokretnu fazu ili uzduž nje u određenom smjeru. To može biti kapljevina (tekućinska kromatografija) ili plin (plinska kromatografija). Prema obliku kromatografske podloge kromatografija se dijeli na kolonsku i plošnu kromatografiju.

Nadalje, kromatografske se metode često dijele prema fizikalnom stanju pokretne i nepokretne faze, pa s obzirom na to razlikujemo:

- plinsko-tekućinsku kromatografiju (GLC),
- plinsko-čvrstu kromatografiju (GSC),
- tekućinsko-tekućinsku kromatografiju (LLC),
- tekućinsko-čvrstu kromatografiju (LSC) i
- plinsko-tekućinsku razdjelnu kromatografiju (GLPC) [52].



Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) je analitička metoda koja se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu tekućih uzoraka [53]. Njena glavna područja primjene kreću se od farmaceutskih, biokemijskih i kemijskih analiza hrane do ekoloških i kliničko-kemijskih analiza [54]. Kromatografija je tehnika odvajanja, kromatogram je rezultat kromatografije, a kromatograf je instrument kojim se provodi kromatografija. Uređaj za HPLC sastoji se od: rezervoara za mobilnu fazu, pumpe, injektora, kolone, detektora, dijela za snimanje i obradu podataka i rezervoara za otpad, a njegov shematski prikaz dan je na slici 10 [55].

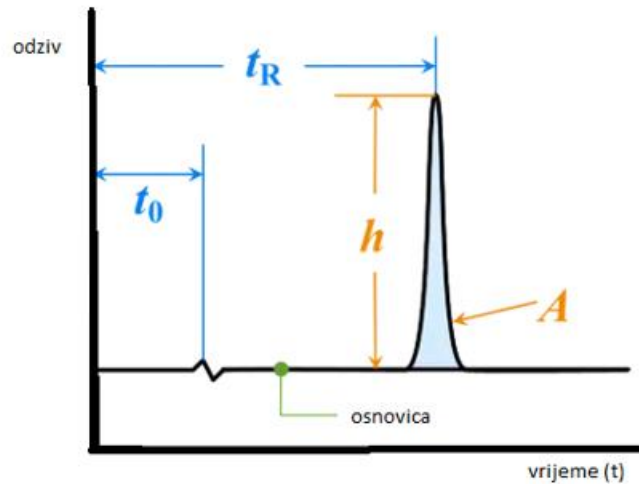


**Slika 10.** Shematski prikaz HPLC uređaja; a) rezervoar s mobilnom fazom, b) pumpa, c) injektor, d) kolona, e) detektor, f) dio za snimanje i obradu podataka, g) rezervoar za otpad [56]

U HPLC-u komponente uzorka se odvajaju dok migriraju kroz kolonu različitim brzinama i eluiraju iz sustava u različitim vremenima. Analiti sudjeluju u tromodnoj interakciji između stacionarne faze, uzorka i mobilne faze. Analiti koji su snažno zadržani na stacionarnoj fazi kasno eluiraju, dok analiti koji nemaju jaku interakciju migriraju brže i eluiraju ranije kroz sustav. HPLC koristi različite formate stupaca, dimenzije i kemikalije, dok mobilne faze uključuju širok raspon organskih otapala i smjesa pufera. Detekcija eluiranih analita može se postići jednim detektorom ili više detektora spojenih u seriju [54]. Kao rezultat kromatografije dobije se kromatogram koji služi za identifikaciju i kvantifikaciju spojeva prisutnih u uzorku. Identifikacija spojeva provodi se usporedbom retencijskog vremena,  $t_R$  (vrijeme između injektiranja uzorka i odziva tj. pojave signala na detektoru) svakog pika s retencijskim vremenom ubrizganog referentnog standarda u istom kromatografskom sustavu. Zatim se provodi kvantifikacija spojeva. Što je koncentracija spoja veća, to je signal jači tj. visina pika je veća.

Kromatogram s označenim osnovnim veličinama prikazan je na slici 11., a osnovne veličine su:

- $t_R$  - retencijsko vrijeme (s),
- $t_0$  – mrtvo vrijeme (s),
- $h$  –visina pika (mm) i
- $A$  – površina pika ( $\text{mm}^2$ ) [55].



*Slika 11.* Kromatogram [55]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

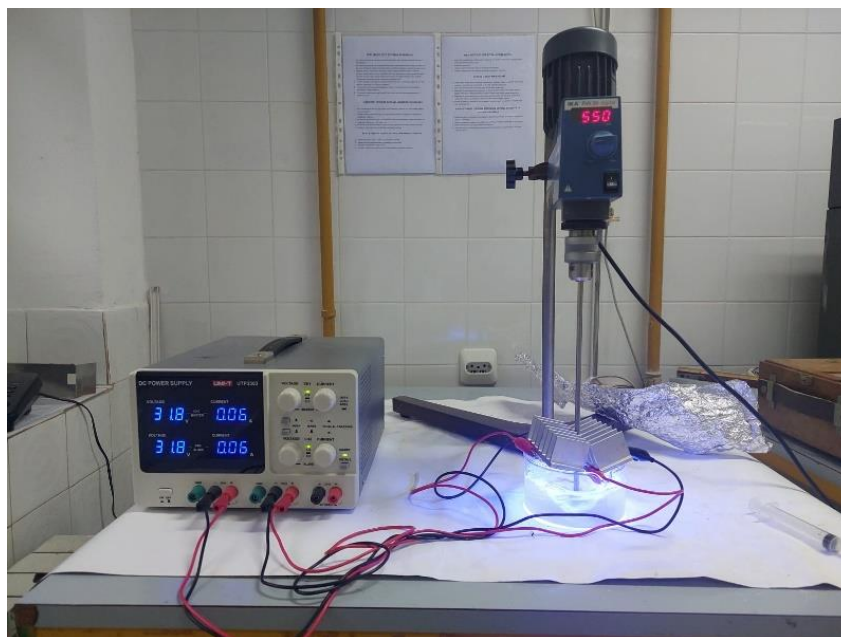
#### 3.1. Opis eksperimentalnog sustava i provedba eksperimenta

Prije samog početka eksperimenta bilo je potrebno pripremiti plan eksperimenta što se učinilo primjenom Box-Behnken dizajna. Na taj način odabrana su tri faktora koja će se mijenjati, a to su jakost magneta, masa fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i brzina okretanja mehaničkog miješala. U faktorskom planu s tri razine svaki faktor ima tri nivoa označena kao -1, 0 i 1. -1 označava najnižu, 1 najvišu vrijednost varijable, a 0 predstavlja srednju vrijednost. Box-Behnkenovim dizajnom eksperimenta predviđena je provedba 15 eksperimenata pri čemu je važno napomenuti da se 3 puta ponavlja eksperiment sa srednjim vrijednostima svih triju faktora (0, 0, 0). Prema tome, za jakost magneta odabrano je da će -1 biti provedba eksperimenta bez magneta, 0 predstavlja provedbu eksperimenta s magnetom N35 (0,20 T) i 1 s magnetom N52 (0,34 T). Nadalje, kod mase fotokatalizatora određeno je da će -1 biti masa fotokatalizatora od 1 mg, 0 će biti 3 mg, a 1 predstavlja masu fotokatalizatora od 5 mg. Što se tiče brzine okretanja mehaničkog miješala, sa -1 je označena vrijednost od 250 okr/min, s 0 400 okr/min i s 1 550 okr/min. Kao konstantni faktori postavljeni su intenzitet zračenja, volumen reakcijske smjese i koncentracija imidakloprida. Za provedbu eksperimenta korištena je vodena otopina imidakloprida početne koncentracije 15 ppm, a pripremala se dodavanjem 10  $\mu\text{L}$  Boxer 200 SL 200 g/L otopine imidakloprida u odmjernu tikvicu od 1000 mL. Kao fotokatalizator korišten je praškasti  $\text{TiO}_2$  P25, a njegove mase odvagane su na analitičkoj vagi. Prilikom pripreme eksperimentalnog sustava bilo je potrebno prvenstveno dodati odvagani  $\text{TiO}_2$  i pripremljenu otopinu imidakloprida u staklenu posudu (kristalizerku) i, prije pokretanja eksperimentalnog postupka, izmjeriti pH vrijednost otopine. Eksperimenti su provedeni u staklenoj posudi volumena 350 mL (dodano je 300 mL otopine u posudu), koja predstavlja reaktor u šaržnom načinu rada. Kako bi se postiglo odgovarajuće miješanje, primijenjeno je mehaničko miješalo. Nadalje, kao izvor ultraljubičastog zračenja korištene su dvije UVA-LED lampe snage 30 W spojene na izvor napona (DC Supply, UNIT-T UTP3303). UVA-LED lampe su se postavljale na vrh posude, koja je tokom provedbe reakcije oblagana aluminijskom folijom kako bi se spriječio gubitak zračenja. Magneti, korišteni za provedbu eksperimenta, postavljeni su ispod staklene posude. Eksperiment je proveden pri intenzitetu zračenja od 31,8 V. Sveukupno vrijeme trajanja provedbe eksperimenta bilo je 270 minuta za svaki pojedini eksperiment, što uključuje prvih 30 minuta praćenja adsorpcije između imidakloprida i

TiO<sub>2</sub> te narednih 240 minuta izlaganja pripremljene smjese UVA zračenju, odnosno fotokatalitičke razgradnje. Uzorci su se iz staklene posude izuzimali u 0., 30., 60., 90., 120., 180., 240. i 270. minuti. Na kraju eksperimenta, također je mjerena pH vrijednost tako dobivene smjese, ali i električna vodljivost. Uzorci su se tokom provedbe eksperimenta prikupljali u viala, koje su potom poslana na analizu HPLC-om. Važno je pri tome napomenuti da se svaki uzorak prilikom izuzimanja profiltrirao dva puta kako bi se spriječilo začepljenje sustava za analizu. Jedan primjer eksperimentalnog sustava moguće je vidjeti na slici 12., dok su reakcijski uvjeti dani u tablici 3.

**Tablica 3.** Reakcijski uvjeti:

Volumen reakcijske smjese	300 mL		
Vrijeme trajanja reakcije	240 min + 30 min adsorpcija		
Koncentracija imidakloprida	15 ppm		
Intenzitet zračenja	31,8 V		
Magnet / T	0 (-1)	0,20 (0)	0,34 (1)
Masa TiO <sub>2</sub> / mg	1 (-1)	3 (0)	5 (1)
Brzina miješanja / okr/min	250 (-1)	400 (0)	550 (1)

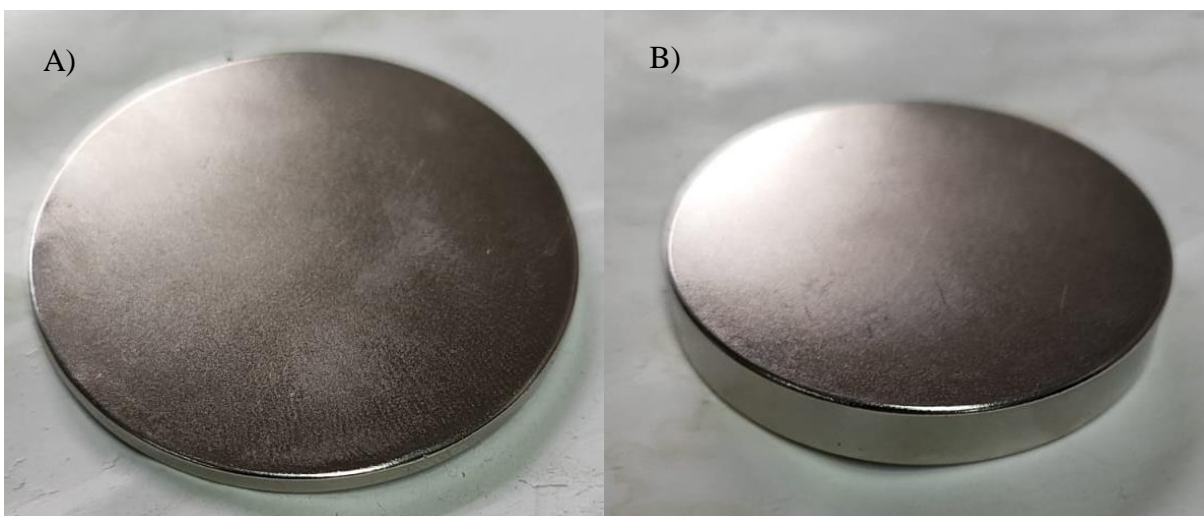


**Slika 12.** Eksperimentalni sustav za fotokatalitičku razgradnju imidakloprida u šaržnom reaktoru uz mehaničko miješanje, magnet i UVA-LED izvor zračenja

Za provedbu eksperimenta korišteni su magneti dimenzija 50 x 10 mm (N52) i 50 x 2,5 mm (N35). N35 i N52 ukazuju na klasu magneta, odnosno N označava da se radi o neodimijskom magnetu, a pripadajući broj ukazuje na maksimalnu energiju produkta izraženu u MGO (mega Gauss Oersteds). Detaljno prikazana svojstva za navedene magnetete dana su u tablici 4., a isto tako prikazani su na slici 13.

**Tablica 4.** Svojstva korištenih permanentnih magneta:

Klasa	N35	N52
Br [T]	1,17 – 1,21	1,44 – 1,48
Hcb [KA/m]	876	876
Hci [KA/m]	955	955
BH max [KJ/m]	263 - 279	394 - 414
T max [°C]	80	80



**Slika 13.** A) Mali magnet i B) Veliki magnet

U sljedećoj tablici dane su kemikalije i materijali korišteni u eksperimentu (Tablica 5.)

**Tablica 5.** Kemikalije i materijali:

Kemikalije	Proizvođač
Ultračista voda	-
TiO <sub>2</sub> P25	Degussa/Evonik
Boxer 200 SL, 200 g/L imidakloprid	Chromos Agro

Važno je napomenuti da prije samog početka 15 eksperimenata prema planu, napravljen je i jedan usporedbeni eksperiment koji se provodio sa svrhom određivanja hidrodinamike. Naime, izabrana su dva reaktorska sustava (dvije kristalizerke), u oba su dodana po 2 mg TiO<sub>2</sub> i 200 mL 10 ppm pripremljene otopine imidakloprida, s time da je jedan sustav miješan uz pomoć mehaničkog miješala (400 okr/min), a drugi pomoću pumpe (60 okr/min). Također, za svaki sustav su korištene po dvije UV-LED lampe snage 30 W, intenzitet je podešen na 31,8 V, a reakcije su se provodile bez magneta. Ukupno vrijeme provedbi reakcije je bilo 120 minuta, a uzorak se izuzimao na svakoj 30. minuti, kao i u 0. minuti. Naime, polazilo se pod pretpostavkom da će se prilikom upotrebe mehaničkog miješanja ostvariti bolja raspodijeljenost fotokatalizatora, stoga bi to trebao biti napredak u odnosu na upotrebu pumpe.

Analiza reakcijske smjese provedena je određivanjem promjene koncentracije imidakloprida s vremenom, ali i mjerenjem pH otopine na početku i na kraju te električne vodljivosti nakon provedbe eksperimenta. Promjena koncentracije imidakloprida u reakcijskoj smjesi praćena je primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC), a dobiveni rezultati dani su u tablicama 6. i 7.

**Tablica 6.** Rezultati dobiveni HPLC-om za svaki pojedini eksperiment (1):

t / min	c / ppm						
	<b>-1,1,0</b>	<b>1,0,1</b>	<b>-1,0,1</b>	<b>0,1,1</b>	<b>0,0,0</b>	<b>-1,-1,0</b>	<b>0,-1,-1</b>
-30	14,93	13,281	13,678	14,667	15,842	16,673	11,203
0	15,031	13,375	13,124	14,844	16,086	16,931	11,375
30	13,669	12,299	12,95	13,591	15,353	16,403	10,981
60	10,561	10,832	12,218	12,487	14,319	16,168	10,499
90	9,263	9,828	11,38	11,087	13,356	15,957	10,037
120	7,856	8,812	10,784	10,153	12,353	15,67	9,697
180	5,876	7,174	9,639	8,126	10,671	15,029	8,475
240	4,014	5,765	8,023	6,242	9,281	14,959	7,488

**Tablica 7.** Rezultati dobiveni HPLC-om za svaki pojedini eksperiment (2):

t / min	c / ppm							
	0,1,-1	0,-1,1	-1,0,-1	1,-1,0	0,0,0	1,0,-1	0,0,0	1,1,0
-30	11,182	13,516	13,746	13,993	13,543	12,997	13,2	13,2
0	11,239	13,667	13,806	14,09	9,935	13,037	13,429	13,189
30	9,822	13,311	12,907	13,855	9,498	12,411	13,031	12,315
60	8,395	12,916	11,617	13,684	9,316	11,422	12,52	11,166
90	6,604	12,61	9,94	13,435	8,42	10,316	11,94	10,242
120	5,36	12,116	8,728	13,295	8,116	9,365	11,517	9,308
180	3,055	11,361	6,325	12,763	7,418	7,777	10,65	7,553
240	1,461	10,417	4,151	12,278	5,063	6,17	9,926	5,715

**Tablica 8.** Vrijednosti pH otopine i električne vodljivosti:

Eksperiment	pH vrijednost na početku	pH vrijednost na kraju	Električna vodljivost / $\mu\text{S/cm}$
-1,1,0	4,56	3,22	0,15
1,0,1	3,73	3,51	0,12
-1,0,1	4,12	3,41	0,08
0,1,1	4,72	3,09	0,13
1,1,0	4,20	2,65	0,13
0,0,0	4,80	3,10	0,14
-1,-1,0	4,59	3,48	0,01
0,-1,-1	4,15	3,69	0,05
0,1,-1	3,65	2,90	0,13
0,-1,1	4,32	3,22	0,05
-1,0,-1	4,16	3,09	0,14
1,-1,0	4,52	3,87	0,01
0,0,0	3,92	2,75	0,09
1,0,-1	3,90	3,58	0,11
0,0,0	4,01	2,67	0,05

Promjena vodljivosti određivana je pomoću konduktometrijske ćelije, a promjena pH vrijednosti pomoću pH-metra. Električna vodljivost i pH vrijednost otopine određivale su se uranjanjem elektrode u otopinu. U tablici 8. prikazane su vrijednosti pH prije početka i na kraju reakcije te električne vodljivosti.

Iz tablice je moguće iščitati da su se pH vrijednosti uglavnom kretale između 4 i 5 prije početka reakcije te između 3 i 4 po završetku reakcije što ukazuje na uspješnost procesa fotokatalitičke razgradnje pesticida imidakloprida. Na kraju svakog eksperimenta u posudu sa otopinom je uranjana i konduktometrijska ćelija radi određivanja električne vodljivosti sustava. S obzirom da se mineralizacijom pesticida mijenja električna vodljivost, ona nam može ukazati na samu uspješnost fotokatalitičke razgradnje. Ultračista voda ima vrijednost električne vodljivosti od 0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  te je za očekivati da se nakon provedbe reakcije ona poveća. Poželjno je da se u eksperimentima u kojima su korištene veće mase fotokatalizatora i/ili veći magneti i/ili brže miješanje budu veće vrijednosti električne vodljivosti. Iz prikazanih podataka (Tablica 8.) vidljivo je da, kao što je i pretpostavljeno, da su veće mase fotokatalizatora korištene u sustavu dovodile do većih vrijednosti električne vodljivosti. Također je vidljivo da su miješanje i magnet imali manje značajan utjecaj na dobivene vrijednosti. Važno je naglasiti da konduktometrijsko mjerenje ne daje kvalitativnu, nego kvantitativnu informaciju, stoga se ne može sigurno tvrditi da veća vrijednost električne vodljivosti znači i više produkata dobivenih fotokatalitičkom razgradnjom.

Uvjeti kromatografske analize dani su u tablici 9.

**Tablica 9.** 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	ACN/H <sub>2</sub> O (30/70)
Protok kroz sustav	1 mL/min
Radna temperatura kolone	40 °C
Volumen injektiranja	100 mL
Trajanje analize	20 min
Tlak u koloni	66 bar



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Izuzeti uzorci poslani su na analizu HPLC-om prilikom čega su dobivene vrijednosti koncentracija imidakloprida nakon fotokatalitičke razgradnje. Iz dobivenih koncentracija izračunate su vrijednosti  $c_A/c_{A0}$ , a iz tako dobivenih vrijednosti i konverzija putem formule  $1-c_A/c_{A0}$ .

U tablici 10. prikazan je Box-Behnken plan eksperimenta s pripadajućim konverzijama za svaki eksperiment.

**Tablica 10.** Box-Behnken plan eksperimenta s pripadajućim konverzijama:

Std	Run	Faktor 1 (magnet)	Faktor 2 (masa TiO <sub>2</sub> )	Faktor 3 (brzina okretanja miješala)	Konverzija/%
3	1	-1	1	0	73,30
8	2	1	0	1	56,90
7	3	-1	0	1	38,87
12	4	0	1	1	57,95
4	5	1	1	0	56,67
14	6	0	0	0	42,30
1	7	-1	-1	0	11,65
9	8	0	-1	-1	34,17
10	9	0	1	-1	87,00
11	10	0	-1	1	23,78
5	11	-1	0	-1	69,93
2	12	1	-1	0	12,86
13	13	0	0	0	49,04
6	14	1	0	-1	52,67
15	15	0	0	0	26,09

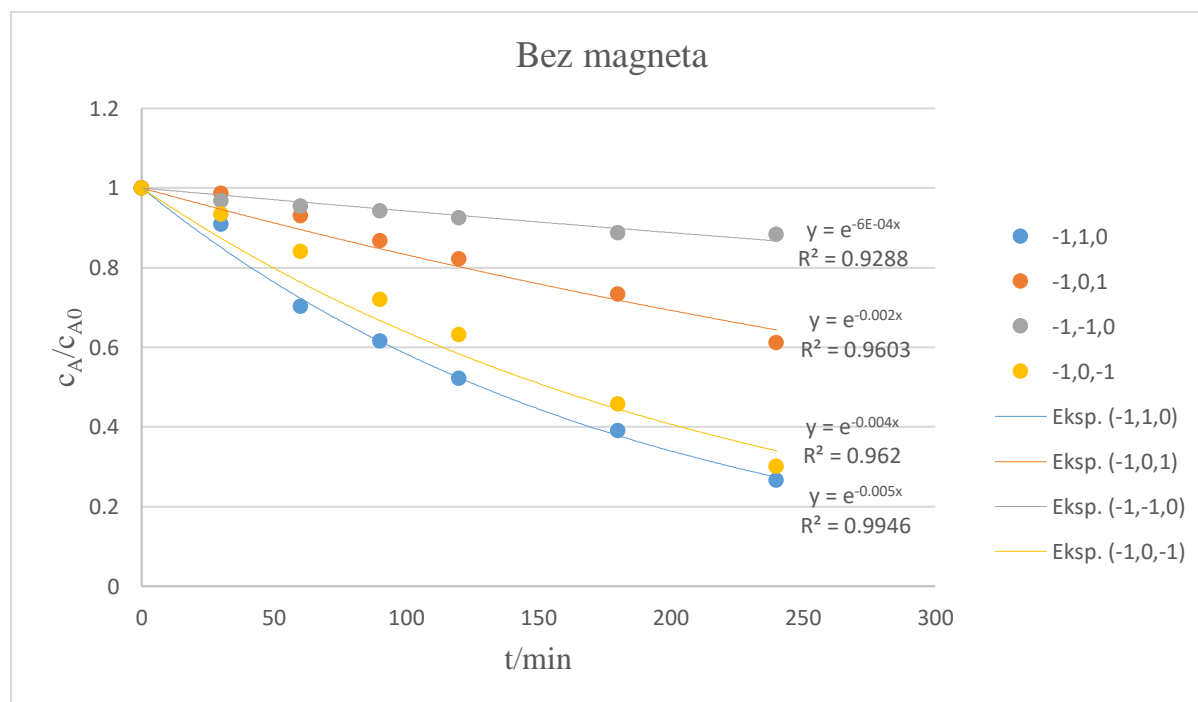
U daljnjem tekstu parametri će biti navedeni u istom redoslijedu kao što su i u tablici (magnet, masa TiO<sub>2</sub> i brzina okretanja miješala). Iz tablice je moguće iščitati kako je najveća postignuta

konverzija od 87 % pri uvjetima upotrebe malog magneta, mase TiO<sub>2</sub> od 5 mg i brzini miješanja od 250 okr/min. Iduća najveća konverzija iznosila je 73,30 %, a dobivena je eksperimentom u kojem nije korišten magnet te je korišteno 5 mg fotokatalizatora i miješalo je podešeno na 400 okr/min. Nadalje, kada nije bilo magneta te uz brzinu miješanja od 400 okr/min i masu TiO<sub>2</sub> od 1 mg postignuta je najmanja konverzija (11,65%). Sljedeća najmanja po redu konverzija je 12,86 %, a kao i u prethodnom eksperimentu masa TiO<sub>2</sub> je 1 mg, miješalo je podešeno na 400 okr/min, a korišten je veći magnet. Iz izračunatih konverzija moguće je vidjeti da je odlučujući faktor u uspješnosti procesa fotokatalitičke razgradnje masa TiO<sub>2</sub>, dok brzina okretanja mehaničkog miješala i prisutnost, odnosno odsutnost magneta imaju manju ulogu.

Jednadžbom (16) je prikazana formula putem koje se došlo do konstanti brzine:

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-k \cdot t} \quad (16)$$

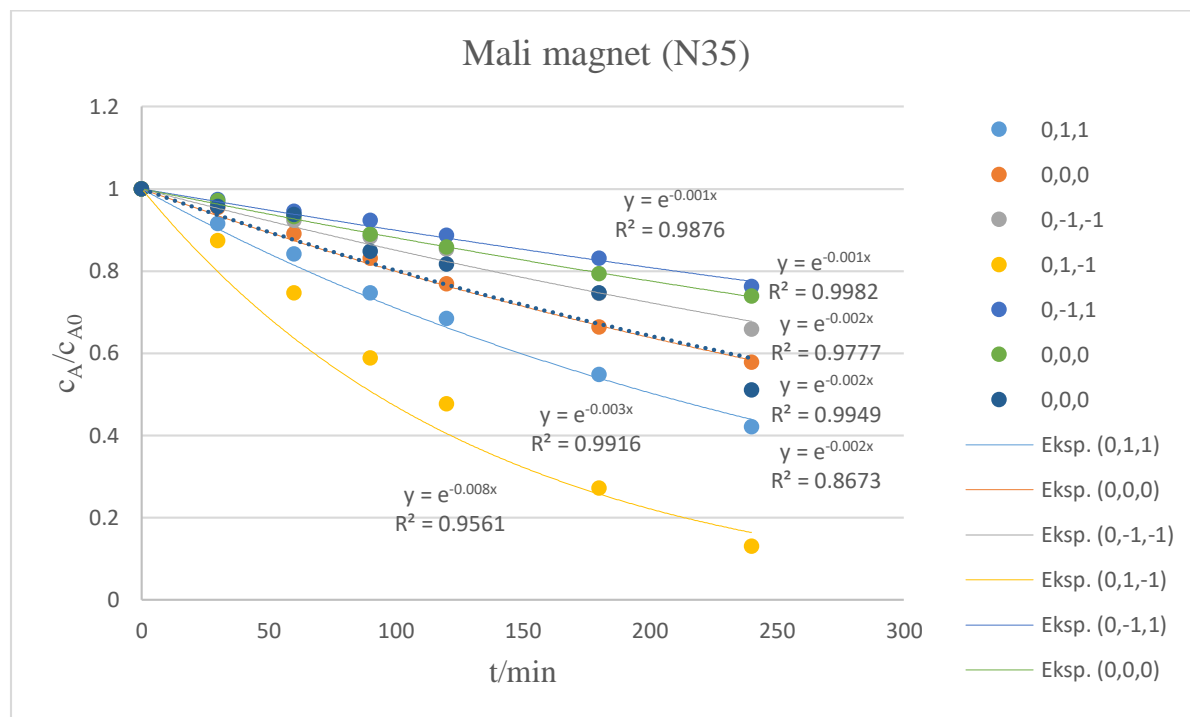
Vrlo je važno i na temelju dobivenih rezultata provesti kinetičku analizu. Na slici 14. dan je grafički prikaz u kojem su uspoređeni svi eksperimenti u kojima nije korišten magnet.



**Slika 14.** Fotokatalitička razgradnja imidakloprida bez upotrebe permanentnog magneta

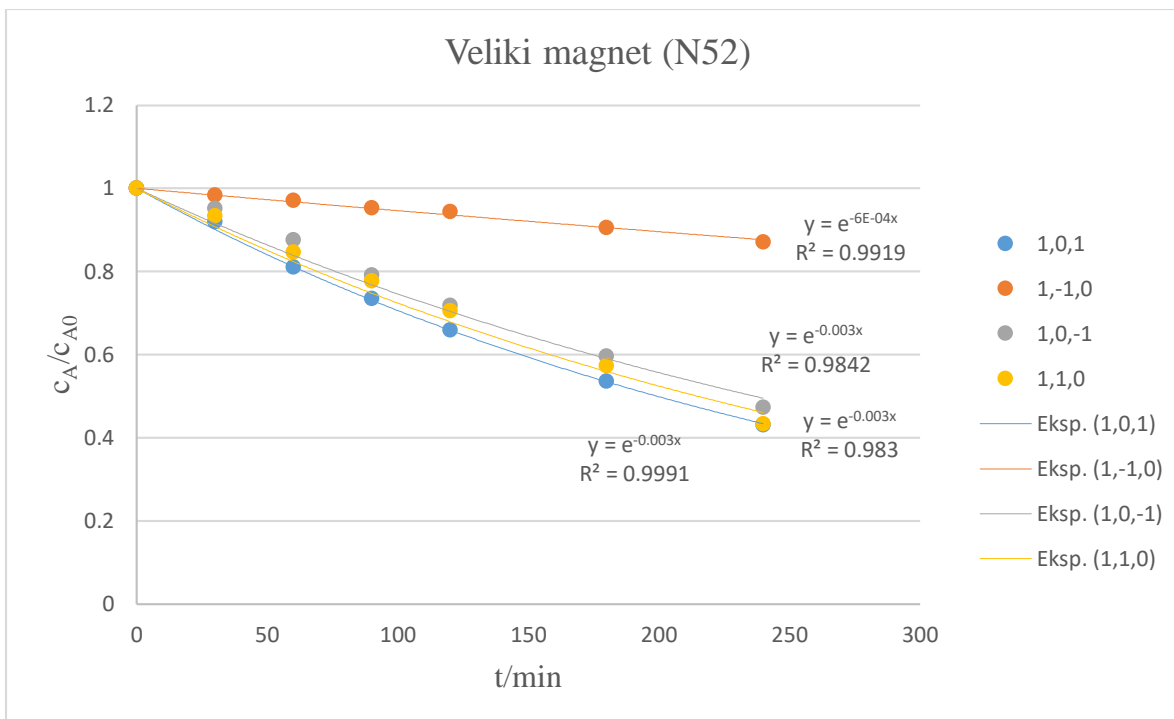
Na temelju grafičkog prikaza vidljivo je da najmanja vrijednost konstante  $k$  iznosi 0,0006 min<sup>-1</sup>, a najveća 0,005 min<sup>-1</sup>. Iz prikazanog je moguće zaključiti da vrijednost konstante  $k$  raste sa porastom

mase fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  koja predstavlja dominantni faktor u uspješnosti procesa fotokatalitičke razgradnje. Međutim, isto tako je vidljivo da se iz dobivenih trendova ne može ništa reći o utjecaju promjene brzine okretanja miješala na proces.



**Slika 15.** Fotokatalitička razgradnja imidakloprida uz primjenu malog magneta

Na slici 15. dan je grafički prikaz kojim se uspoređuju svi eksperimenti u kojima je korišten mali magnet. Najmanja vrijednost konstante  $k$  je  $0,001 \text{ min}^{-1}$ , a najveća  $0,008 \text{ min}^{-1}$ . Kao i iz prethodnog grafičkog prikaza, i u ovome je moguće vidjeti da najznačajniji utjecaj na proces fotokatalitičke razgradnje ima masa fotokatalizatora, pri čemu se za najveće korištene mase fotokatalizatora postižu najveće vrijednosti  $k$ , a analogno tome, za najmanje mase fotokatalizatora postižu se najmanje vrijednosti  $k$ . Također, vidljivo je da brzina okretanja mehaničkog miješala nema značajniju ulogu u utjecaju na sam proces. Iz gornjih triju linija trendova vidljivo je da se uz sve tri brzine okretanja mehaničkog miješala (250, 400 i 550 okr/min) postižu niske vrijednosti konstante  $k$ .



**Slika 16.** Fotokatalitička razgradnja imidakloprida uz primjenu velikog magneta

Na slici 16. dan je grafički prikaz kojim se uspoređuju svi eksperimenti u kojima je korišten mali magnet. Najveća vrijednost konstante  $k$  od  $0,003 \text{ min}^{-1}$  postiže se uz veliki magnet, masu fotokatalizatora od 3 mg i miješanje od 550 okr/min, dok najmanja vrijednost konstante ( $0,0006 \text{ min}^{-1}$ ) zabilježena je u eksperimentu u kojem se koristi 1 mg fotokatalizatora i u kojem je miješalo podešeno na 400 okr/min te uz veliki magnet. S obzirom da su tri eksperimenta vrlo bliskih vrijednosti  $k$ , a isto tako da se najveća konstanta ipak ne postiže uz najveću količinu fotokatalizatora, zanimljivo je primijetiti da je najmanji broj okretaja miješala rezultirao najvećom konstantom, a najmanji najmanjom vrijednošću  $k$ .

Kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom je normalizirano srednje kvadratno odstupanje (RMSD) koje se računa prema sljedećoj jednadžbi (17):

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

gdje  $N$  predstavlja broj eksperimentalnih točaka, a  $y_e$  i  $y_t$  eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable, odnosno u ovom slučaju koncentracije imidakloprida. U tablicama 11., 12. i 13. prikazane su vrijednosti konstanti  $k$  i RMSD na način da su eksperimenti grupirani prema magnetu.

**Tablica 11.** Vrijednosti  $k$  i RMSD za eksperimente u kojima nije korišten magnet:

Parametri	$k / \text{min}^{-1}$	RMSD
5 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0054	0,0302
3 mg TiO <sub>2</sub> , 550 okr/min	0,0018	0,0330
1 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0006	0,0102
3 mg TiO <sub>2</sub> , 250 okr/min	0,0045	0,0440

**Tablica 12.** Vrijednosti  $k$  i RMSD za eksperimente u kojima je korišten mali magnet:

Parametri	$k / \text{min}^{-1}$	RMSD
5 mg TiO <sub>2</sub> , 550 okr/min	0,0034	0,0296
3 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0022	0,0223
1 mg TiO <sub>2</sub> , 250 okr/min	0,0016	0,0418
5 mg TiO <sub>2</sub> , 250 okr/min	0,0075	0,0798
1 mg TiO <sub>2</sub> , 550 okr/min	0,0011	0,0101
3 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0022	0,0509
3 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0013	0,0282

**Tablica 13.** Vrijednosti  $k$  i RMSD za eksperimente u kojima je korišten veliki magnet:

Parametri	$k / \text{min}^{-1}$	RMSD
3 mg TiO <sub>2</sub> , 550 okr/min	0,0035	0,0343
1 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0006	0,0071
3 mg TiO <sub>2</sub> , 250 okr/min	0,0029	0,0259
5 mg TiO <sub>2</sub> , 400 okr/min	0,0032	0,0230

U svrhu analize utjecaja ispitivanih parametara i njihovih međusobnih interakcija, odnosno analize koji od parametara ima najveći utjecaj u eksperimentu, koristi se statističko planiranje eksperimenta. Analiza varijance (engl. *Analysis of variance*, ANOVA) je metoda koja se koristi kada se želi utvrditi postoji li značajna razlika između aritmetičke sredine više eksperimenata. Na temelju F-testa se donosi zaključak postoji li značajna razlika između sredina više populacija. Primjenom analize varijance i unosom konverzije u Design Expert, program predlaže model. Tako je za provedeni eksperiment, na temelju dobivenih rezultata, program predložio dva modela: linearni i kvadratni. Vrijednosti dobivene analizom varijance za linearni model dane su u tablici 14.

**Tablica 14.** Analiza varijance za linearni model:

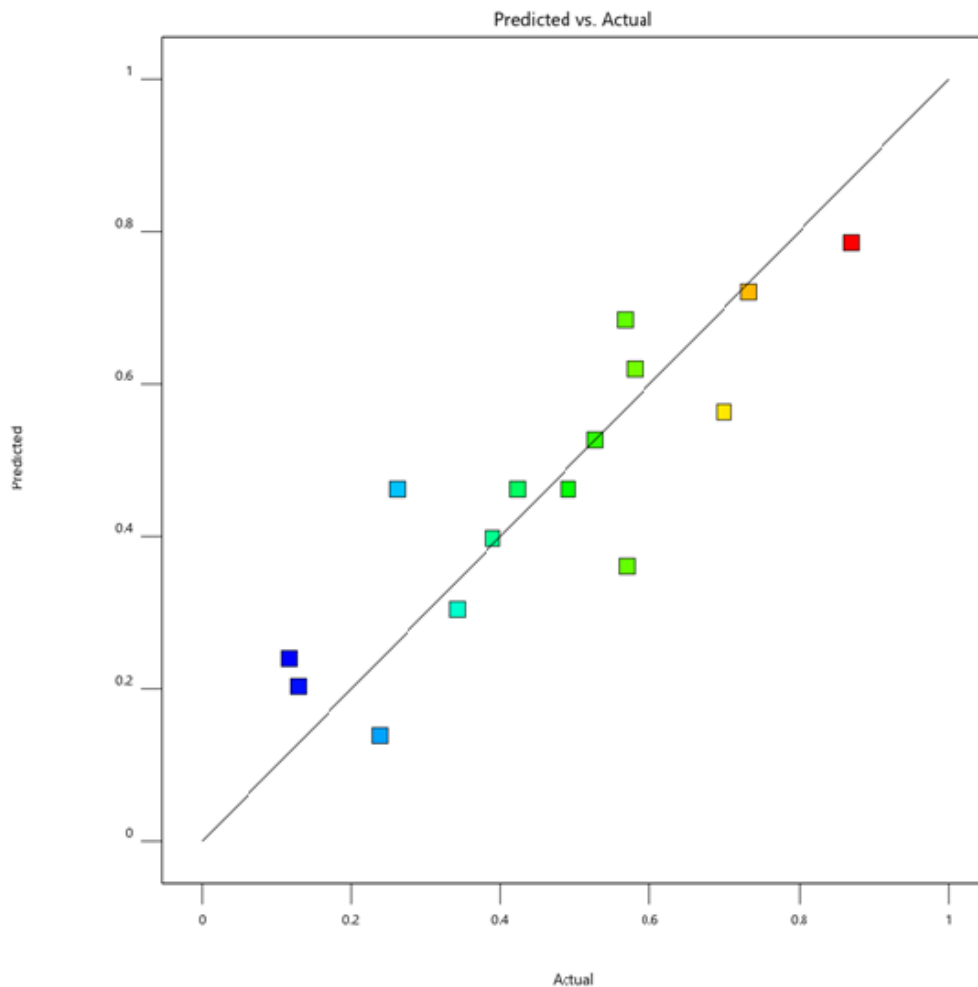
Faktor	SS	df	MSS	F	p
Model	0,5206	3	0,1735	11,97	0,0009
A - magnet	0,0027	1	0,0027	0,1849	0,6755
B - masa TiO <sub>2</sub>	0,4630	1	0,4630	31,94	0,0001
C - miješanje	0,0549	1	0,0549	3,79	0,0776
Ostatak	0,1595	11	0,0145		
Ukupno	0,6800	14			

F-vrijednost modela od 11,97 ukazuje na njegovu signifikantnost. Da bi se pojedini faktor smatrao signifikantnim, vrijednost  $p$  mora biti manja od 0,0500. Prema linearnom modelu jedini signifikantni faktor je masa fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> čija je vrijednost 0,0001, dok miješanje i primjena magneta nisu signifikantni. Jednadžba u smislu kodiranih faktora može se koristiti za

predviđanje odgovora za dane razine svakog faktora. Kodirana jednačba je korisna za identificiranje relativnog utjecaja faktora usporedbom faktorskih koeficijenata. Kodirana jednačba (18) glasi:

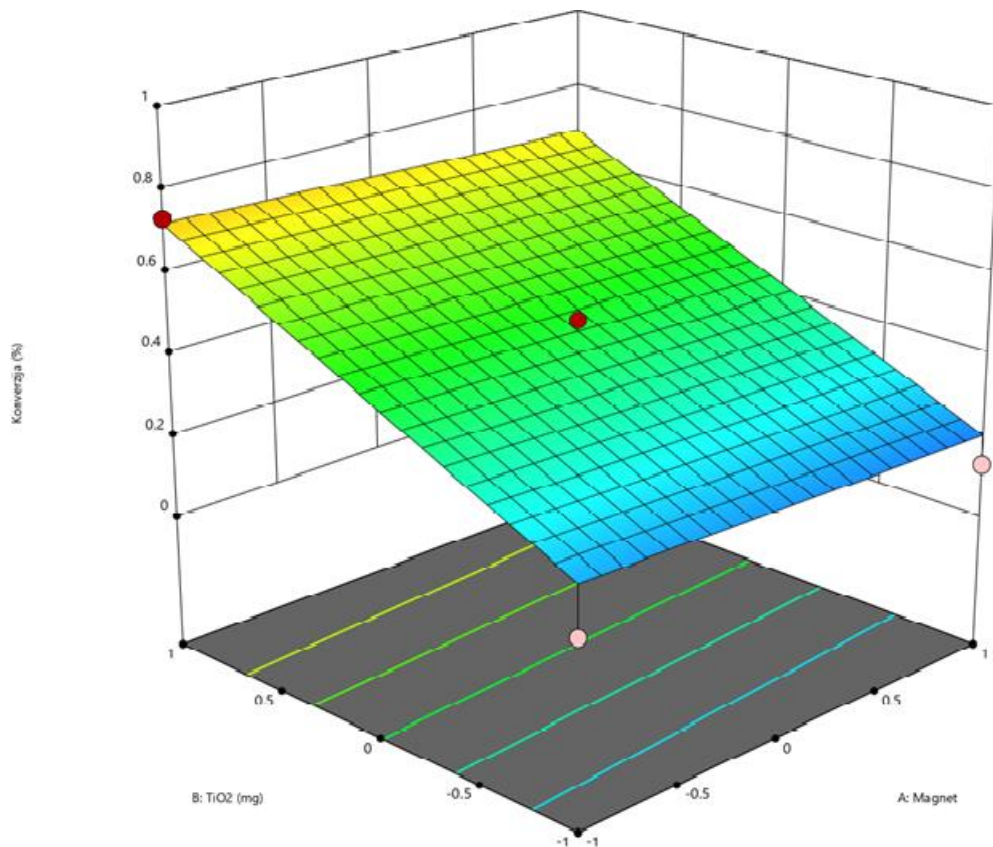
$$\text{Konverzija} = 0,4621 - 0,0183 A + 0,2406 B - 0,0829 C \quad (18)$$

Nadalje, na sljedećoj slici (17) dan je grafički prikaz odnosa eksperimentalne i procijenjene vrijednosti konverzije za linearni model.



**Slika 17.** Grafički prikaz odnosa eksperimentalne i procijenjene konverzije za linearni model

Vidimo na slici da postoje odstupanja od linearne krivulje što pokazuje nedovoljnu preciznost linearnog modela kojim je opisan ovaj sustav. Na slici 18. moguće je vidjeti odzivnu površinu ovisnosti utjecaja magneta i mase fotokatalizatora te konverzije kao odziva za linearni model.



**Slika 18.** Odzivna površina dobivena linearnim modelom

Design Expert predlaže linearni model za ovaj sustav eksperimenata s obzirom da je njegova p-vrijednost nakon analize varijance manja u odnosu na druge modele. Međutim, važno je napomenuti kako linearni model ne opisuje dobro ovakav sustav jer bi konverzija trebala ovisiti o tri postavljena parametra, a ne samo o jednom (masi  $\text{TiO}_2$ ).

Osim linearnog modela, eksperimentalni sustav može se opisati i kvadratnim modelom, koji predstavlja korak unaprijed u odnosu na linearni model. U tablici 15. prikazane su vrijednosti dobivene analizom varijance za kvadratni model. Uz upotrebu kvadratnog modela, osim što se može vidjeti signifikantnost svakog pojedinog parametra, moguće je vidjeti i interakciju između pojedinih parametara.



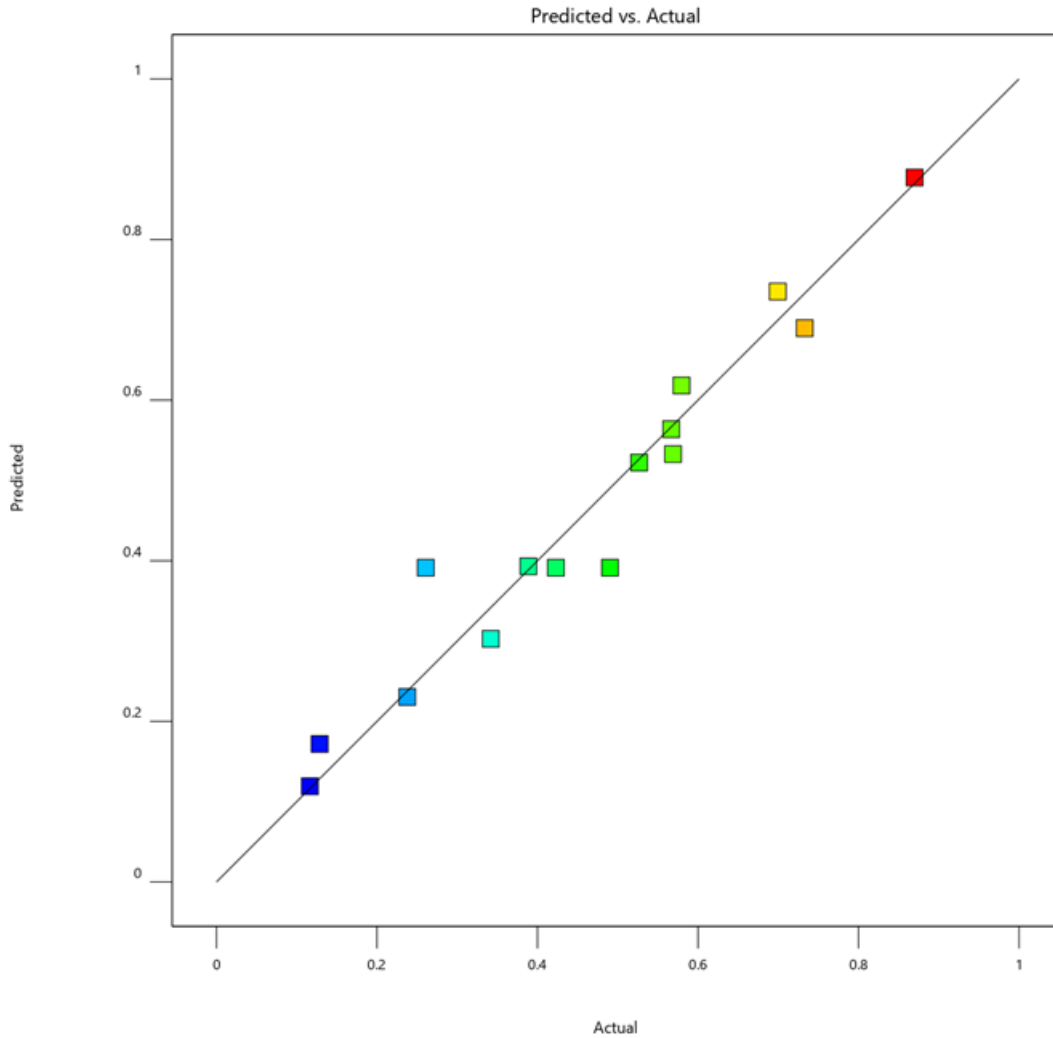
**Tablica 15.** Analiza varijance za kvadratni model:

Faktor	SS	df	MSS	F	p
Model	0,6427	9	0,0714	9,56	0,0115
A - magnet	0,0027	1	0,0027	0,3588	0,5753
B – masa TiO <sub>2</sub>	0,4630	1	0,4630	61,96	0,0005
C – miješanje	0,0549	1	0,0549	7,35	0,0422
AB	0,0080	1	0,0080	1,06	0,3494
AC	0,0311	1	0,0311	4,17	0,0967
BC	0,0087	1	0,0087	1,17	0,3297
A <sup>2</sup>	0,0010	1	0,0010	0,1380	0,7255
B <sup>2</sup>	0,0018	1	0,0018	0,2384	0,6461
C <sup>2</sup>	0,0701	1	0,0701	9,38	0,0280
Ostatak	0,0374	5	0,0075		
Ukupno	0,6800	14			

F-vrijednost iznosi 9,56 što ukazuje na signifikantnost modela. Kao i za linearni model, ako je p-vrijednost manja od 0,0500 za pojedini parametar ona ukazuje na njegovu signifikantnost. Tako su prema kvadratnim modelu signifikantni parametar mase TiO<sub>2</sub> čija je p-vrijednost 0,0005, parametar miješanja čija je p-vrijednost 0,0422 te parametar C<sup>2</sup> čija p-vrijednost iznosi 0,0280. Također, i za kvadratni model program je dao kodiranu jednadžbu (19) koja glasi:

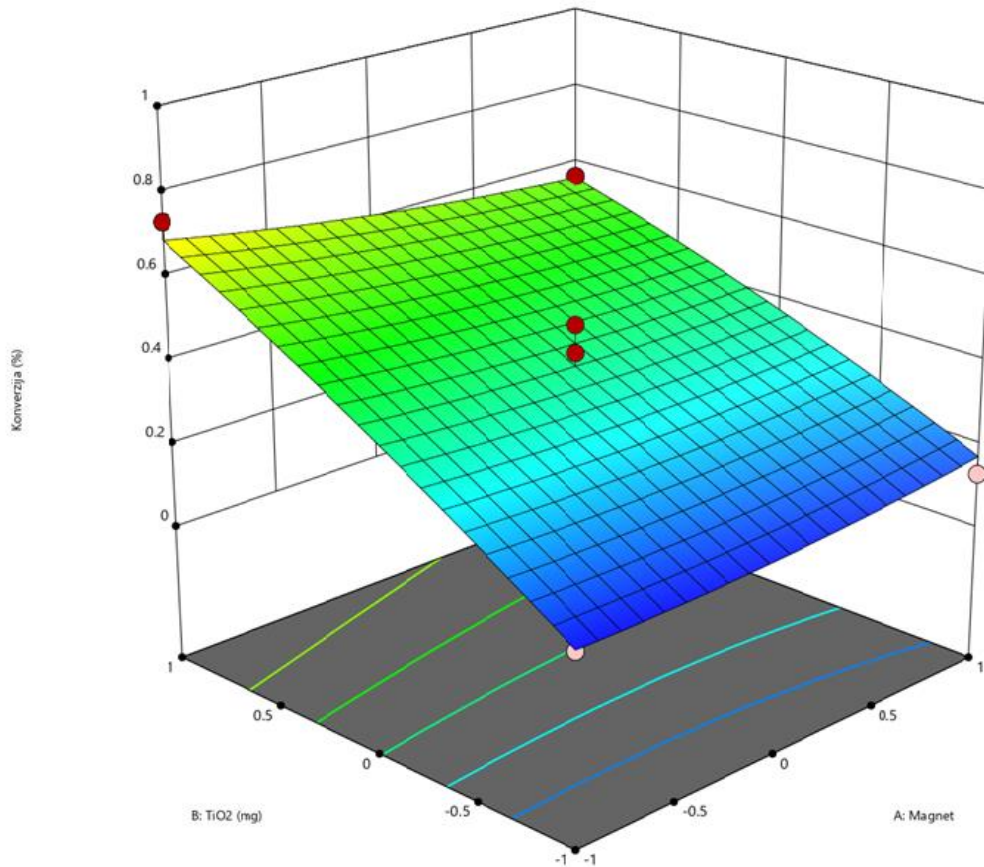
$$\begin{aligned} \text{Konverzija} = & 0,3914 - 0,0183 A + 0,2406 B - 0,0829 C - 0,0446 AB + 0,0882 AC - \\ & 0,0466 BC + 0,0167 A^2 - 0,0220 B^2 + 0,1378 C^2 \end{aligned} \quad (19)$$

Na sljedećoj slici (19) dan je grafički prikaz odnosa eksperimentalne i procijenjene vrijednosti konverzije za kvadratni model.



*Slika 19.* Grafički prikaz odnosa eksperimentalne i procijenjene konverzije za kvadratni model

Prema ovoj slici se može vidjeti da kvadratni model puno bolje opisuje eksperimentalni sustav s obzirom da su odstupanja točaka od linearne krivulje puno manja nego što je to bilo u slučaju kod linearnog modela. Slikom 20. dana je odzivna površina ovisnosti utjecaja magneta i mase fotokatalizatora te konverzije kao odziva u kvadratnom modelu.



**Slika 20.** Odzivna površina dobivena kvadratnim modelom

Design Expert predlaže i kvadratni model za ovaj sustav eksperimenata s obzirom da je njegova p-vrijednost nakon analize varijance dovoljno mala. Kvadratni model puno je bolji za opis ovakvog sustava, u usporedbi sa linearnim modelom, jer ukazuje na činjenicu da su dva parametra (masa fotokatalizatora i brzina okretanja miješala) utjecajna na odziv, odnosno konverziju. Idealno bi bilo kada bi se sustav mogao opisati kubnim modelom gdje bi sva tri parametra imala važnu ulogu, međutim prema programu on nije signifikantan.

Naime, provedbom ovog eksperimenta ustanovljeno je da magnet nije pokazao željeni učinak na poboljšanje procesa fotokatalitičke razgradnje kako je očekivano, odnosno masa fotokatalizatora pokazala se prevladavajućim faktorom koji utječe na dani proces. U nekim budućim istraživanjima trebalo bi postaviti eksperimentalne uvjete tako da su promjenjive varijable brzina okretanja miješala, pH otopine i magnet, a konstantne varijable masa fotokatalizatora (3 mg) i intenzitet zračenja te vidjeti hoće li u tom slučaju magnet imati značajniji utjecaj na proces.

## 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovoga rada provedeni su eksperimenti kojima je cilj bio pratiti utjecaj magnetskog polja na proces fotokatalitičke razgradnje pesticida imidakloprida uz primjenu  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora. Eksperiment je predložen na osnovi Box-Behnken plana pri čemu su postavljene tri promjenjive varijable: masa fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$ , brzina okretanja miješala i jakost magneta (uključujući i njegovu odsutnost). Kao odziv procesa odabrana je konverzija imidakloprida. Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- ❖ Brzina fotokatalitičke razgradnje imidakloprida raste s porastom mase fotokatalizatora, što se može vidjeti iz dobivenih konverzija. Naime, najveće konverzije dobivene su upravo u eksperimentima kod kojih su korištene mase fotokatalizatora iznosile 5 mg. Važno je napomenuti da veća masa fotokatalizatora doprinosi povećanju broja aktivnih mjesta na kojima je moguće odvijanje reakcije.
- ❖ Dobivene vrijednosti konstanti brzine fotokatalitičke razgradnje  $k$  i proračunate vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja (RMSD) ukazuju na visoki stupanj podudaranja dobivenih eksperimentalnih rezultata sa vrijednostima dobivenim prema modelu pseudo prvog reda.
- ❖ Program Design Expert predlaže dva modela za opis ispitivanog sustava: linearni i kvadratni. Kvadratni model puno bolje opisuje sustav jer ukazuje na činjenicu da su dva parametra značajnije utjecala na proces fotokatalitičke razgradnje imidakloprida (brzina okretanja miješala i masa fotokatalizatora), dok se magnet pokazao manje značajnim za proces.
- ❖ Jedno od potencijalnih rješenja za povećanje utjecaja magneta na proces fotokatalitičke razgradnje je postavljanje intenziteta zračenja i mase fotokatalizatora kao konstantne varijable uz pH, miješanje i jakost magneta kao promjenjive varijable.
- ❖ Praćenjem pH vrijednosti smjese prije i poslije provedbe procesa ustanovljeno je da se pH smanjuje što ukazuje na uspješnost procesa razgradnje imidakloprida.
- ❖ Isto tako, važno je primijetiti da su veće vrijednosti konverzija bile praćene većim vrijednostima električne vodljivosti. Veća vodljivost ukazuje na veći stupanj mineralizacije, odnosno na uspješniju provedbu procesa. Povećanje vodljivosti nakon provedbe reakcije može se pripisati nastanku iona poput klorida, nitrata, nitrita i drugih.

## 6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

### *Popis kratica*

DDT – diklorodifeniltrikloroetan

2,4-D – 2,4-diklorofenoksiocetna kiselina

•OH – hidroksilni radikal

OH<sup>-</sup> - hidroksidni ion

H<sup>+</sup> - vodikov ion

O<sub>2</sub><sup>-</sup> - superoksidni ion

HO<sub>2</sub><sup>•</sup> - hidroperoksidni radikal

CEC – onečišćivača koja uzrokuju zabrinutost

UV – ultraljubičasto zračenje

LED – svjetleća dioda

RSM – metoda odzivne površine

GLC – plinsko-tekućinska kromatografija

GSC – plinsko-čvrsta kromatografija

LLC – tekućinsko-tekućinska kromatografija

LSC – tekućinsko-čvrsta kromatografija

GLPC – plinsko-tekućinska razdjelna kromatografija

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

RMSD – normalizirano srednje kvadratno odstupanje

ANOVA – analiza varijance

## ***Popis simbola***

$E_g$  – energija zabranjene zone, J

$h$  – Planckova konstanta, J/s

$\nu$  – frekvencija, Hz

$e_{CB^-}$  - elektron

$h_{VB^+}$  - šupljina

$r$  – brzina razgradnje

$k$  – kinetička konstanta,  $\text{min}^{-1}$

$c_A$  – koncentracija onečišćujuće tvari (imidakloprida), ppm

$c_{A0}$  – početna koncentracija onečišćujuće tvari (imidakloprida), ppm

$K_{LH}$  – Langmuir-Hishelwood adsorpcijska konstanta

$K_{obs}$  – promatrana konstanta brzine

$c$  – brzina svjetlosti, m/s

$\lambda$  – valna duljina, nm

$E$  – energija zračenja, J

$D$  – doza ultraljubičastog zračenja,  $\text{cm}^2\text{s}$

$I$  – ozračena površina,  $\text{cm}^2$

$t$  – vrijeme, min

$B$  – gustoća magnetskog toka, T

$H$  – jakost magnetskog polja, A/m

$E$  – jakost električnog polja, N/C

$F$  – sila na česticu, N

$q$  – naboj čestice, Q

$v$  – brzina čestice, m/s

$x$  – nezavisna varijabla

$y$  – zavisna varijabla

$\varepsilon$  – šum, pogreška u odgovoru

$t_R$  - retencijsko vrijeme, s

$t_0$  – mrtvo vrijeme, s

$h$  –visina pika, mm

$A$  – površina pika, mm<sup>2</sup>

$N$  – broj eksperimenata

$y_t$  – teorijski izračunata vrijednost zavisne varijable

$y_e$  – eksperimentalno izračunata vrijednosti zavisne varijable

## 7. LITERATURA

- [1] Krakowiak, R., Musial, J., Bakun, P., Spychala, M., Czarczynska-Goslinska, B., Mlynarczyk, D. T., Koczorowski, T., Sobotta, L., Stanisz, B., Goslinski, T., Titanium Dioxide-Based Photocatalysts for Degradation of Emerging Contaminants including Pharmaceutical Pollutants, *Appl. Sci.* **11** (2021) 8674.
- [2] Aydinalp. C., Porca, M., The effects of pesticides in water resources, *Journal of Central European Agriculture* **5** (2004) 5-12.
- [3] Lushchak, V. I., Matviishyn, T. M., Husak, V. V., Storey, J. M., Storey, K. B., Pesticide Toxicity: A Mechanistic Approach, *EXCLI Journal* **17** (2018) 1101-1136.
- [4] Enesca, A., The Influence of Photocatalytic Reactors Design and Operating Parameters on the Wastewater Organic Pollutants Removal - A Mini-Review, *Catalysts* **11** (2021) 556.
- [5] <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/chemical-safety-pesticides> (pristup 26.2.2023.)
- [6] <https://www.pesticidereform.org/pesticides-human-health/> (pristup 26.2.2023.)
- [7] <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/imidacloprid.html> (pristup 26.2.2023.)
- [8] Ensley, S. M., Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles - Neonicotinoids, Academic Press, SAD, 2018., str. 521-524.
- [9] <https://www.medchemexpress.com/Imidacloprid.html> (pristup 26.2.2023.)
- [10] <https://ec.europa.eu/assets/sante/food/plants/pesticides/lop/index.html> (pristup 5.3.2023.)
- [11] <http://chm.pops.int/> (pristup 5.3.2023.)
- [12] <http://www.pic.int/> (pristup 5.3.2023.)
- [13] Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A., Argiris, C., Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review, *ChemEngineering* **6** (2022) 1-22.



- [14] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u Industriji* **60** (2011) 387-403.
- [15] Singh, S., Mishra, P. K., Upadhyay, S. N., Recent developments in photocatalytic degradation of insecticides and pesticides, *Reviews in Chemical Engineering* **39** (2021) 225-270.
- [16] Lu, S. Y., Wu, D., Wang, Q. L., Yan, J., Buekens, A. G., Cen, K. F., Photocatalytic Decomposition on Nano-TiO<sub>2</sub>: Destruction of Chloroaromatic Compounds, *Chemosphere* **82** (2011) 1215-1224.
- [17] Ahmed, S. N., Haider, W., Heterogeneous Photocatalysis and Its Potential Applications in Water and Wastewater Treatment: A Review, *Nanotechnology* **29** (2018) 342001.
- [18] Lin, Y., Mehrvar, M., Photocatalytic Treatment of an Actual Confectionery Wastewater Using Ag/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Optimization of Photocatalytic Reactions Using Surface Response Methodology, *Catalysts* **8** (2018) 409.
- [19] Musiał, J., Krakowiak, R., Młynarczyk, D. T., Goslinski, T., Stanisław, B. J., Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products-What Do We Know about Their Safety?, *Nanomaterials* **10** (2020) 1110.
- [20] Ziental, D., Czarczynska-Goslinska, B., Młynarczyk, D. T., Glowacka-Sobotta, A., Stanisław, B., Goslinski, T., Sobotta, L., Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine, *Nanomaterials* **10** (2020) 387.
- [21] Wiesenthal, A., Hunter, L., Wang, S., Wickliffe, J., Wilkerson, M., Nanoparticles: Small and Mighty: Nanoparticles, *Int. J. Dermatol.* **50** (2011) 247-254.
- [22] Wiatr, E., Nowakowska, D., Zastosowanie nanocząstek w materiałach stomatologicznych-przegląd piśmiennictwa, *Protet. Stomatol.* **63** (2013) 466-475.
- [23] Hooshmand, S., Kargozar, S., Ghorbani, A., Darroudi, M., Keshavarz, M., Baines, F., Kim, H. W., Biomedical Waste Management by Using Nanophotocatalysts: The Need for New Options, *Materials* **13** (2020) 3511.

- [24] Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., Gharanjig, K., Photocatalytic Degradation of Agricultural N-Heterocyclic Organic Pollutants Using Immobilized Nanoparticles of Titania, *J. Hazard. Mater.* **145** (2007) 65-71.
- [25] McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., Robertson, P., Photocatalytic Reactors for Environmental Remediation: A Review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86** (2011) 1002-1017.
- [26] Dijkstra, M., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H., Winkelman, J., Beenackers, A., Comparison of the Efficiency of Immobilized and Suspended Systems in Photocatalytic Degradation, *Catal. Today* **66** (2001) 487-494.
- [27] Manassero, A., Satuf, M., Alfano, O., Photocatalytic Reactors with Suspended and Immobilized TiO<sub>2</sub>: Comparative Efficiency Evaluation, *Chem. Eng. J.* **326** (2017) 29-36.
- [28] McCullagh, C., Robertson, P., Adams, M., Pollard, P., Mohammed, A., Development of a Slurry Continuous Flow Reactor for Photocatalytic Treatment of Industrial Waste Water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **211** (2010) 42-46.
- [29] MiarAlipour, S., Friedmann, D., Scott, J., Amal, R., TiO<sub>2</sub>/porous Adsorbents: Recent Advances and Novel Applications, *J. Hazard. Mater.* **341** (2018) 404-423.
- [30] Dionysiou, D., Rotating Disk Photocatalytic Reactor: Development, Characterization, and Evaluation for the Destruction of Organic Pollutants in Water, *Water Res.* **34** (2000) 2927-2940.
- [31] Hamill, N., Weatherley, L., Hardacre, C., Use of a Batch Rotating Photocatalytic Contactor for the Degradation of Organic Pollutants in Wastewater, *Appl. Catal. B Environ.* **30** (2001) 49-60.
- [32] Feitz, A., Boyden, B., Waite, T., Evaluation of Two Solar Pilot Scale Fixed-Bed Photocatalytic Reactors, *Water Res.* **34** (2000) 3927-3932.
- [33] <https://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html> (pristup 12.3.2023.)
- [34] <https://www.uib.no/en/hms-portalen/75292/electromagnetic-spectrum> (pristup 12.3.2023.)
- [35] Shama, G., Ultraviolet Light, *Encyclopedia of Food Microbiology* **3** (2014) 665-671.
- [36] <https://www.twinschip.com/LED-Ultraviolet-Light-Emitting-Diode-5mm> (pristup 13.3.2023.)

- [37] 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) 103248.
- [38] Arfken, G. B., Griffing, D. F., Kelly, D. C., Priest, J., International Edition University Physics - Magnetism and the Magnetic Field, Academic Press, SAD, 1984., str. 603-605.
- [39] [https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abc6-6f535c3b5254/html/7578\\_Magneti\\_i\\_magnetsko\\_polje.html](https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abc6-6f535c3b5254/html/7578_Magneti_i_magnetsko_polje.html) (pristup 13.3.2023.)
- [40] Galsin, J. S., Solid State Physics – Magnetism, Academic Press, SAD, 2019., str. 383.
- [41] Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M., The Feynman Lectures on Physics, California Institute of Technology, USA, 1963., str.
- [42] <https://ece.northeastern.edu/fac-ece/nian/mom/work.html> (pristup 13.3.2023.)
- [43] Jiles, D. C., Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, CRC, USA, 1998., str.
- [44] Purcell, E., Electricity and Magnetism, Cambridge University Press, UK, 2011, str.
- [45] Bian, Y., Zheng, G., Ding, W., Hu, L., Sheng, Z., Magnetic field effect on the photocatalytic degradation of methyl orange by commercial TiO<sub>2</sub> powder, *RSC Adv.* **11** (2021) 6284.
- [46] Fujiwara M., Chie K., Sawai J., Shimizu D., Tanimoto Y., On the movement of paramagnetic ions in an inhomogeneous magnetic field, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3531-3534.
- [47] Peng Z. M., Wang J., Huang Y. J., Chen Q. W., Magnetic field-induced increasing of the reaction rates controlled by the diffusion of paramagnetic gases, *Chem. Eng. Technol.* **27** (2004) 1273-1276.
- [48] Ding W., Hu L., Dai J., Tang X., Wei R., Sheng Z., Liang C., Shao D., Song W., Liu Q., Chen M., Zhu X., Chou S., Zhu X., Chen Q., Sun Y., Dou S. X., Highly Ambient Stable 1T-MoS<sub>2</sub> and 1T-WS<sub>2</sub> by Hydrothermal Synthesis under High Magnetic Fields, *ACS Nano* **13** (2019) 1694-1702.

- [49] Karmoker, J. R., Hasan, I., Ahmed, N., Saifuddin, M., Reza, M. S., Development and Optimization of Acyclovir Loaded Mucoadhesive Microspheres by Box-Behnken Design, *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences* **18** (2019) 1-12.
- [50] <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3362.htm> (pristup 8.6.2023.)
- [51] Ukrainczyk, M., Planiranje pokusa u industriji, *Hr. čas. za preh. tehnologiju, bioteh. i nutr.*, **5** (2010) 96-105.
- [52] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34154> (pristup 15.3.2023.)
- [53] [https://www.waters.com/waters/en\\_US/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en\\_US](https://www.waters.com/waters/en_US/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en_US) (pristup 15.3.2023.)
- [54] Petrozzi, S., Practical Instrumental Analysis, Wiley-VCH, Njemačka, 2013., str. 159
- [55] [https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what\\_is\\_hplc.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html) (pristup 15.3.2023.)
- [56] Gika, H., Kaklamanos, G., Manesiotis, P., Theodoridis, G., Chromatography: High-Performance Liquid Chromatography, *Encyclopedia of Food and Health* (2016) 93-99.

## ŽIVOTOPIS

Marko Jajčević [REDACTED] Srednju školu završava u Gimnaziji Požega te 2016. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. 2021. godine završava preddiplomski studij Ekoinženjerstvo izradom završnog rada na temu *Ispitivanje utjecaja temperature na rast titanijevih nanocjevčica metodom anodizacije* pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Vilka Mandića. Iste godine stručnu praksu odrađuje u firmi Komunalac Požega d.o.o. te potom upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo.