

# Izučavanje adsorpcije acetamiprida na površinu fotokatalizatora

---

**Pavlović, Bernard**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:415639>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-30**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Bernard Pavlović

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2021.

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

Kandidat           **Bernard Pavlović**          

Predao je izrađen završni rad dana:           15. rujna 2021.          

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana:           20. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Bernard Pavlović

**IZUČAVANJE ADSORPCIJE ACETAMIPRIDA NA POVRŠINU  
FOTOKATALIZATORA**

**ZAVRŠNI RAD**

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

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Zagreb, rujan 2021.

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

## SAŽETAK

U ovom radu adsorbens je fotokatalizator pripremljen od brusnog papira koji služi kao nosač na koji je nanešena smjesa titanijeva (IV) oksida i procola, a adsorbat je insekticid acetamiprid. Svrha samog rada je izučavanje adsorpcije insekticida acetamiprida na površinu fotokatalizatora kako bi se acetamiprid uklonio u što većoj mjeri iz otopine, što predstavlja korak prije fotokatalitičke razgradnje. Proces adsorpcije odvijao se u reaktoru (čaši) na dnu kojeg je bio pripremljen fotokatalizator, a otopina acetamiprida je stalno recirkulirala pomoću pumpe. Adsorpcija se provodila pri različitim uvjetima koncentracije, protoka i pH otopine acetamiprida pri čemu je praćen utjecaj tih parametara na proces adsorpcije, a otopina je uzorkovana u danim vremenskim intervalima kroz 60 minuta te analizirana na HPLC (engl. high performance liquid chromatography) uređaju.

**Ključne riječi:** *acetamiprid, adsorbat, adsorbens, adsorpcija, fotokatalizator*

## **ABSTRACT**

In this paper, the adsorbent is a photocatalyst prepared from sandpaper, that serves as a carrier on which a mixture of Titanium (IV) Oxide and Procol is applied, and the adsorbate is an insecticide acetamiprid. The purpose of this paper is to study the adsorption of acetamiprid insecticide on the surface of the photocatalyst in order to remove the acetamiprid from the solution as much as possible, which is a step previous to the photocatalytic degradation. The adsorption itself took place in a reactor (a beaker) at the bottom of which a photocatalyst was prepared and the acetamiprid solution was constantly recirculated with the help of a pump. Adsorption was performed under different conditions of concentration, flow and pH of acetamiprid solution, monitoring the influence of these parameters on the quality of adsorption, then the solution was sampled at given time intervals throughout 60 minutes and analysed on HPLC (high performance liquid chromatography) device.

**Key words:** *acetamipride, adsorbate, adsorbent, adsorption, photocatalyst*

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. NEONIKOTINOIDNI INSEKTICIDI .....	2
2.1.1 Acetamiprid.....	3
2.2. METODE UKLANJANJA PESTICIDA IZ OTPADNIH VODA .....	4
2.2.1 Heterogena fotokataliza.....	5
2.2.2. Karakteristike i upotreba TiO <sub>2</sub> u fotokatalizi .....	6
2.3. ADSORPCIJA .....	8
2.3.1. Vrste adsorpcija .....	9
2.3.2. Tipovi adsorpcijskih izoterma.....	10
2.4. DIZAJN EKSPERIMENTA .....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. OPIS PROVEDBE EKSPERIMENTA .....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	23
5. ZAKLJUČAK .....	25



## 1. UVOD

Onečišćenje okoliša zasigurno je jedan od najaktualnijih problema današnjice, a jedan od razloga su i pesticidi zbog njihovog prekomjernog korištenja uslijed povećane poljoprivredne proizvodnje. Pesticidi su tvari koje se koriste za suzbijanje i sprječavanje pojave organizama koji se smatraju štetnima te se na taj način štite usjevi, ali zbog prekomjerne upotrebe i njihove toksičnosti sa sobom nose mnoge negativne posljedice. Pesticidi se mogu podijeliti prema podrijetlu na kemijske i biološke, ali najčešća podjela je prema vrsti štetnog organizma kojeg se suzbija pa se tako dijele na: zoocide za suzbijanje životinja (insekticidi, akaricidi, nematocidi...), fungicide za suzbijanje gljiva, herbicide za suzbijanje korova i ostala sredstva poput regulatora rasta [1].

Većina postojanih organskih tvari, a među njima su i insekticidi, mikrobiološki se ne razgrađuju pa se moraju razvijati metode koje će ih uspješno uklanjati ili razgraditi, ali bez primjene opasnih kemikalija. Najčešće primjenjivane tehnologije za njihovo uklanjanje su niskotemperaturna toplinska desorpcija, spaljivanje, bioremedijacija i fitoremedijacija [2].

Heterogena fotokataliza definitivno je jedna od nadolazećih obećavajućih tehnika za razgradnju pesticida u vodi, a njena je definicija promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima odnosno fotokatalizatorom, a najčešće se radi o titanijevom (IV) oksidu i njegovim modifikacijama [3].

Ono što prethodi samoj heterogenoj fotokatalizi jest proces adsorpcije. Adsorpcija je akumuliranje čestica iz plinovite ili kapljevite faze na površini krutine, a uzrok je djelovanje privlačnih sila između čestica adsorbensa i čestica adsorbata. Adsorbens jest kruta faza na kojoj se događa adsorpcija, dok je adsorbat tvar koja se adsorbira, odnosno ona koja je podložna procesu adsorpcije. Na proces adsorpcije utječu mnogi parametri, a neki od važnijih su: površina, temperatura, pH otopine, priroda adsorbata, koncentracija otopine i vrsta adsorbensa [4].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. NEONIKOTINOIDNI INSEKTICIDI

Neonikotinoidi su aktivne tvari koje svoje ime duguju nikotinu zbog strukturalne sličnosti s njime, a koriste se kao sredstva za zaštitu bilja od štetnih insekata. Neonikotinoidi su sistemski pesticidi koje biljka upija i prenosi ih po cijeloj biljci uključujući lišće, cvijeće, korijenje, stabljike, pelud i nektar. Osim sistemskih, postoje i kontaktni pesticidi koji se ne prenose cijelom biljkom nego samo ostaju na površini tretiranih dijelova biljaka npr. na lišću [5]. Neonikotinoidi su vrsta neuroaktivnih insekticida koji se koriste za suzbijanje insekata tako da djeluju štetno na njihov živčani sustav uzrokujući paralizu [6].

U posljednjem desetljeću neonikotinoidni insekticidi bili su jedni od najraširenijih klasa insekticida u suvremenoj zaštiti usjeva upravo zbog svoje široke uporabe, a u njih ubrajamo imidakloprid, acetamiprid, dinotefuran, tiametoksam i klotianidin [7].

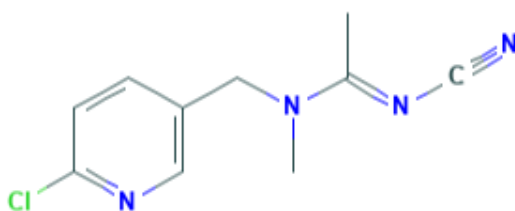
Neonikotinoidi se poput nikotina vežu na nikotinske receptore acetilkolina u stanici, a ti receptori se u sisavaca nalaze u stanicama središnjeg i perifernog živčanog sustava dok su kod insekata ti receptori u središnjem živčanom sustavu. Kod životinja, kronična prehrambena primjena acetamiprida rezultirala je smanjenom tjelesnom težinom dok su više doze rezultirale neurološkom disfunkcijom [6].

Poslije nekoliko godina njihovog masovnog korištenja, zamijećeno je znatno smanjenje populacije pčela što je dovedeno u vezu s neonikotinoidima, uslijed čega su provedena mnoga istraživanja koja su dokazala toksičnost neonikotinoide po pčele [8]. S obzirom na utvrđenu toksičnost neonikotinoide po pčele, donesene su zabrane prodaje i korištenja svih neonikotinoide kako u Europi tako i u Hrvatskoj i to 1.4.2020. godine kada je Ministarstvo poljoprivrede objavilo tu odluku [9].

Čovjek uglavnom unosi neonikotinoide u organizam putem hrane i vode. S obzirom na njihovu stabilnost u vodi i tlu neonikotinoidi se brzo šire u okolišu i ulaze u prehrambeni lanac. Iako su njihove koncentracije vrlo male, dugotrajno izlaganje može dovesti do štetnih posljedica.

### 2.1.1 Acetamiprid

Jedan od predstavnika skupine neonikotinoidnih insekticida zasigurno je acetamiprid čija je molekulska formula  $C_{10}H_{11}ClN_4$ . Acetamiprid je karboksamid, u kojemu su amino vodici supstituirani (6-kloropiridin-3-il) metilnom skupinom, dok je vodik vezan za imino dušik zamijenjen cijano skupinom. Acetamiprid je bijela kristalna tvar bez mirisa. Topljiv je u vodi, acetonu, metanolu, etanolu, kloroformu i acetonitrilu. Stabilan je pri pH 4, 5, 7, a polako se razgrađuje pri pH 9 i temperaturi od 45 °C. [10].



**Slika 2.1.** Struktura acetamiprida [10]

Namijenjen je za suzbijanje insekata koji uništavaju usjeve lisnatog povrća, agruma, grožđa, pamuka i ukrasnih biljaka. Također, koristi se za zaštitu trešanja od ličinki trešnjine muhe te za suzbijanje štetočina u kućanstvu [6].

Valja napomenuti kako su zabilježena dva slučaja akutnog trovanja pripravkom insekticida koji sadrži acetamiprid. U oba slučaja osobe su imale jaku mučninu i povraćanje, slabost mišića i hipotermiju te su se javljali simptomi poput tahikardije, hipotenzije, hipoksije i žeđi u slučaju veće koncentracije acetamiprida. Navedeni simptomi kod akutnog trovanja slični su onima u pacijenata koji su doživjeli trovanje drugim neonikotinoidnim insekticidima [16].

Acetamiprid označen je kao toksičan te je kao takav uz ostale neonikotinoidne insekticide zabranjen za korištenje i prodaju od 1.4.2020. godine [9].

## 2.2. METODE UKLANJANJA PESTICIDA IZ OTPADNIH VODA

Napredni oksidacijski procesi općenito se koriste za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari iz otpadnih voda koristeći hidroksilne radikale koji su vrlo reaktivni te im oksidacijski potencijal iznosi visokih +2,8 eV [17-18]. Takvi procesi mogu se kombinirati s ultraljubičastim zračenjem, ozonom ili katalizatorima čime se dobiva veća učinkovitost obrade otpadnih voda [17]. Kada otpadna voda sadrži spojeve koji nisu biorazgradivi ili su visoke kemijske stabilnosti preporučuje se korištenje naprednih oksidacijskih procesa kojima se onečišćujuće tvari mogu prevesti u CO<sub>2</sub> i vodu ili u biorazgradive spojeve.

Jedna od poznatijih i uspješnijih metoda jest Fentonov proces u kojem se organske molekule oksidiraju hidroksilnim radikalima nastalih kemijskom reakcijom između H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i željeza, pri kojoj uz radikale nastaju Fe<sup>3+</sup> i OH<sup>-</sup>. Glavna mana je produkt Fe<sup>3+</sup> koji uzrokuje nastajanje takozvanog „željeznog mulja“ zbog čega se Fentonov proces kombinira s UV zračenjem kojim se taj Fe<sup>3+</sup> vraća u prvobitno stanje, odnosno Fe<sup>2+</sup>.

Kao i hidroksilni radikali, ozon je prilično snažno oksidacijsko sredstvo te se kao takvo koristi u metodama uklanjanja onečišćujućih tvari, a dobiva se pomoću električnog pražnjenja u prisutnosti zraka. Ozon se može koristiti direktno u reakciji s otopljenim onečišćujućim spojevima ili posredno, gdje se njegovom razgradnjom dobivaju radikali koji zatim reagiraju s otopljenim onečišćujućim spojevima. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može se kombinirati s ozonom kako bi se pospješilo nastajanje hidroksilnih radikala. U otopini je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> slaba kiselina koja djelomično disocira u hidroperoksidni ion HO<sub>2</sub><sup>-</sup> u vodi. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s ozonom reagira sporo, dok HO<sub>2</sub><sup>-</sup> brzo reagira s njime te se formira hidroksilni radikal. Primjenom ultraljubičastog zračenja na ozoniranu vodu također se mogu dobiti hidroksilni radikali. Dolazi do fotolize ozona čime se stvara vodikov peroksid, a tada se ponavlja prethodno opisani mehanizam nastajanja radikala kao kod kombinacije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>. Kod metode u kojoj se odmah kombiniraju ozon, vodikov peroksid i UV zračenje dolazi do brže dekompozicije ozona, a time i do bržeg nastanka željenih radikala.

Postoji uistinu mnogo učinkovitih naprednih oksidacijskih procesa, a na sve većoj važnosti dobiva metoda heterogene fotokatalize [18].

## 2.2.1 Heterogena fotokataliza

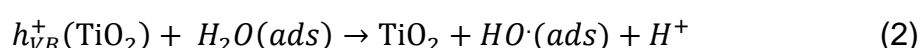
Pojam fotokatalize može se definirati kao promjena u kinetici kemijske reakcije uslijed djelovanja svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima koje se nazivaju fotokatalizatori. U procesu fotokatalize, poluvodiče se pobuđuje pomoću svjetlosti čija je energija veća od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina.

Za razumijevanje fotokatalize potrebno je poznavati elektronsku strukturu poluvodiča, koju čine popunjena valentna (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Između te dvije vrpce nalazi se energijsko područje u kojem nema dopuštenih energijskih razina za elektrone, a ono se naziva zabranjena zona,  $E_g$ . Ta zabranjena zona definira energiju potrebnu da se elektroni pobude iz valentne u vodljivu vrpcu. Određeni poluvodički materijali, kao što su npr. poluvodički oksidi, mogu apsorbirati svjetlost niže energije, a vrijednost pripadne energije  $E_g$  je pri sobnoj temperaturi manja od 4 eV. Ukoliko se, npr. materijal  $\text{TiO}_2$  izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone izloženog  $\text{TiO}_2$ , dolazi do pobuđivanja elektrona  $e_{CB}^-$  iz valentne u vodljivu vrpcu, zbog čega nastaje pozitivna šupljina  $h_{VB}^+$ , prema reakciji:

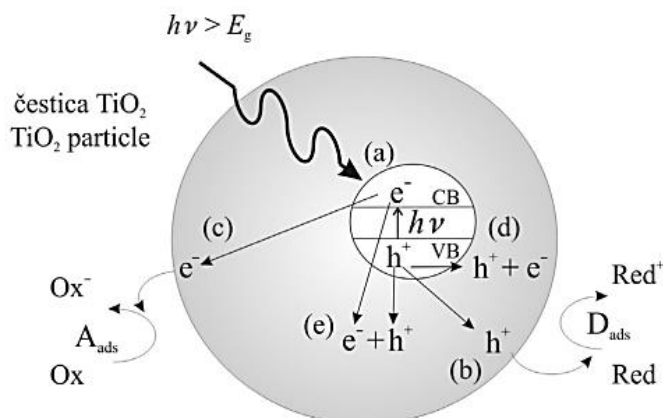


Produkti iz reakcije (1) mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica, a može doći i do rekombinacije te oslobađanja energije.

Na slici 2.2. nalazi se shematski prikaz glavnih procesa u čestici  $\text{TiO}_2$  tijekom fotokatalize. Heterogena fotokataliza započinje nastajanjem parova elektron–šupljina unutar poluvodiča, a do reakcije između elektrona i šupljina dolazi na više načina. Proces rekombinacije odvija se na površini poluvodiča ili unutar njega, a potaknuti ga može i oslobađanje topline. Pobuđeni elektron ili šupljina mogu prijeći na površinu poluvodiča, gdje elektron reducira elektron-akceptore (kisik ili vodu), a elektron-donor (voda) predaje pozitivnoj šupljini elektron. Hidroksilni radikali ključan su faktor u naprednim oksidacijskim procesima, a mogu nastati na dva načina:



Prvi je način reakcija šupljine s molekulom vode, a drugi reakcija šupljine s hidroksilnim ionom na površini TiO<sub>2</sub> [3].



**Slika 2.2.** Glavni procesi u poluvodiču TiO<sub>2</sub>:

- (a) nastajanje para elektron–šupljina
- (b) oksidacija adsorbirane molekule D
- (c) redukcija adsorbirane molekule A
- (d) rekombinacija na površini čestice
- (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice [3]

### 2.2.2. Karakteristike i upotreba TiO<sub>2</sub> u fotokatalizi

U obradi voda heterogenom fotokatalizom koristi se veliki broj čvrstih poluvodičkih materijala, uglavnom metalnih oksida poput TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>. Njihova otpornost na koroziju i vrijednosti energije zabranjene zone čine ih najučinkovitijima i najlakšim za upotrebu. Vrijednosti energije zabranjene zone  $E_g$  i pripadajuće valne duljine potrebne za pobuđivanje elektrona prikazane su u tablici 1.

**Tablica 1.** Vrijednosti energije zabranjene zone i pripadajuće valne duljine svjetlosti za neke poluvodičke materijale

Poluvodič	$E_g$ (eV)	Valna duljina (nm)
TiO <sub>2</sub> (rutil)	3.0	413
TiO <sub>2</sub> (anataz)	3.2	388
ZnO	3.2	388
ZnS	3.6	335
CdS	2.4	516

TiO<sub>2</sub> se od svih njih pokazao kao najučinkovitiji fotokatalizator i najčešće se koristi još od 70-ih godina prošlog stoljeća. Pokazao se učinkovitim za uklanjanje velikog broja različitih spojeva iz otpadnih voda, poput pesticida, dioksina, polikloriranih bifenila, fenola, raznih surfaktanata, za dezinfekciju voda od organizama otpornih na kloriranje, za obradu otpadnih voda iz bolnica, tekstilne, farmaceutske i prehrambene industrije[14]. Uz to koristi se i kao bijeli pigment u velikom broju proizvoda poput papira, boja, guma, plastika i u kozmetičkim proizvodima.

TiO<sub>2</sub> se pojavljuje u 3 kristalne strukture: rutil, anataz i brukit. Rutil i anataz su najčešći i najstabilniji oblici, pri čemu je rutil stabilan pri višim temperaturama, a anataz na nižim. Brukit je rjeđi oblik, nestabilan je i ne pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost.

TiO<sub>2</sub> posjeduje mnoge karakteristike koje ga čine najšire korištenim fotokatalizatorom. Odlikuju ga niska cijena, termička i kemijska stabilnost, niska toksičnost i velika fotoaktivnost. No njegov veliki nedostatak je činjenica da je, zbog velike širine zabranjene zone, pobuđivanje TiO<sub>2</sub> moguće samo apsorpcijom svjetlosti iz UV dijela spektra (do 400 nm). S obzirom da se Sunčeva svjetlost sastoji od samo 5% UV zračenja i oko 43% vidljivog zračenja valne duljine 400-700 nm, upotreba i aktivnost TiO<sub>2</sub> je značajno ograničena[14]. Zato se intenzivno radi na razvoju oblika TiO<sub>2</sub> koji bi bio fotokatalitički aktivan i u vidljivom dijelu spektra. Njegova aktivnost se može poboljšati različitim strukturnim i kemijskim modifikacijama.

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

1. Fotokatalizator mora biti snažno i trajno imobiliziran na materijalu
2. Ne smije doći do smanjenja aktivnosti fotokatalizatora prilikom imobilizacije
3. Nakon imobilizacije katalizator mora posjedovati veliku specifičnu površinu
4. Materijal za imobilizaciju mora biti sposoban adsorbirati i onečišćujuće tvari na svojoj površini kako bi fotokatalitička razgradnja bila učinkovita
5. Materijal mora biti stabilan, ne smije se razgraditi pod utjecajem radikala koji nastaju tijekom procesa
6. Mora osigurati veliku površinu za fotokatalitičku razgradnju[14]

Neki od često korištenih materijala za imobilizaciju uključuju staklo (kuglice, ploče), aktivni ugljen, silikati, zeoliti, minerali poput magnetita, kvarc, celuloza, keramika, silika, razni polimeri (PET, PVC, kuglice od polistirena, polietilenski film). U našem radu smo koristili brusni papir kao pogodan nosač za TiO<sub>2</sub>.

### 2.3. ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces u kojem se čestice, odnosno atomi, molekule ili ioni iz kapljevite/plinovite faze akumuliraju na površini krute faze odnosno adsorbensa uslijed djelovanja određene privlačne sile. Iz same definicije adsorpcije očito je kako ona prethodi svim procesima u kojima je površina ograničavajući faktor, među kojima su heterogena kataliza, korozija, flotacija i sl. [15].

Najpoznatiji faktori koji utječu na adsorpciju su:

1. Površina - može biti polarna i nepolarna, pri čemu će se polarna tvar bolje adsorbirati na polarnom adsorbensu koji može biti porozan ili neporozan. Također, adsorpcija će biti jača na hrapavim površinama i na bridovima dok će u udubinama biti slabija.
2. Priroda adsorbata - što je topljivost tvari manja adsorpcija je bolja, zato što je tada slabija veza između otapala i adsorbata i tada je sila između adsorbensa i adsorbata jača.
3. pH otopine - organske onečišćujuće tvari se iz vode bolje uklanjaju adsorpcijom ako je niži pH. Također, površina aktivnog ugljena je sposobnija za adsorpciju pri nižim pH vrijednostima.
4. Temperatura - povećanjem temperature smanjuje se adsorpcija jer je adsorpcijska ravnoteža egzotermnog karaktera te joj odgovaraju niže temperature.
5. Vrsta adsorbensa – svaka je krutina potencijalni adsorbens, ali kvaliteta adsorpcije ovisit će o površinskom karakteru te krutine. Najčešće je u uporabi aktivni ugljen, ali se koriste i: prirodni ugljeni, obrađeni ugljeni, tekući pepeo, metalni oksidi, drvene strugotine, treset i silikatni materijali (zeoliti) [4].



### 2.3.1. Vrste adsorpcija

S obzirom na vrstu veze koja se stvara između adsorbensa i adsorbata adsorpcija se dijeli na fizikalnu adsorpciju i kemijsku adsorpciju (kemisorpcija).

Fizikalnu adsorpciju uzrokuju van der Waalove sile između adsorbensa i adsorbata koje djeluju na velikim udaljenostima, ali su prilično slabe. Zato, energija koja se oslobađa prilikom fizikalne adsorpcije nije velika. Entalpija fizikalne adsorpcije može se izmjeriti pomoću praćenja porasta temperature uzorka poznatog toplinskog kapaciteta, a vrijednosti se kreću u intervalu od 20 do 100 kJ mol<sup>-1</sup> što nije dovoljno za pucanje veza stoga adsorbirana molekula zadržava svoj identitet iako na njega može utjecati prisutnost adsorbensa/površine.

Kemisorpciju uzrokuju kemijske veze, najčešće kovalentne, između adsorbensa i adsorbata te je jasno kako će oslobođena energija biti veća nego u slučaju fizikalne adsorpcije. Kovalentna veza je u usporedbi s van der Waalovim silama puno kraća i jača pa je entalpija kemisorpcije znatno veća i iznosi joj se kreću oko vrijednosti od 200 kJ mol<sup>-1</sup>. Ukoliko valencija atoma adsorbensa nije zadovoljena može doći do kidanja veze u adsorbiranoj molekuli i do nastanka molekulskih fragmenata koji su jedan od razloga zašto površine krutina kataliziraju reakcije.

Kemisorpcija je u najvećem broju slučajeva egzoterman proces. Kod spontanog procesa Gibbsova energija mora biti manja od nule, dakle vrijedi  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Kada se molekula adsorbira njeno je translacijsko gibanje smanjeno pa je entropija  $\Delta S$  također manja od nule te iz toga proizlazi da i entalpija  $\Delta H$  mora biti manja od nule kako bi  $\Delta G$  bio negativan. Kemisorpcija u iznimnim slučajevima može biti endotermna kada adsorbat disocira i ima veliku mobilnost na površini adsorbensa. Jedna od takvih iznimki jest vodik H<sub>2</sub> čija je adsorpcija na staklo endotermna zato što dolazi do velikog porasta entropije i disocijacije molekula u atome koji se tada mogu kretati puno slobodnije od molekula na površini adsorbensa [16]. Tada je promjena entropije u procesu disocijacije dovoljno pozitivna da prevlada, odnosno, bude veća od promjene entalpije koja je prilično mala. Entalpija adsorpcije ovisit će o pokrivenosti površine adsorbensa molekulama adsorbata upravo zato što su te molekule u međusobnoj interakciji te se mogu privlačiti ili odbijati. Posljedica njihovog privlačenja jest rast egzoternosti dok odbijanje uzrokuje pad egzoternosti adsorpcije kako raste pokrivenost površine [16].

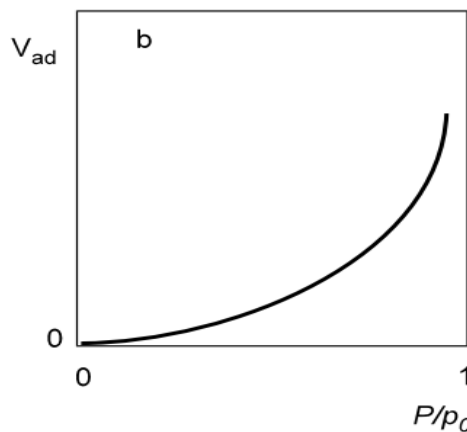
### 2.3.2. Tipovi adsorpcijskih izotermi

Adsorpcijske izoterme su grafički prikazi ovisnosti volumena/mase adsorbata na adsorbensu i tlaka/koncentracije/mase adsorbata. Ta ovisnost jest karakteristična za svaku temperaturu te se zbog toga grafičke ovisnosti nazivaju izoterme [4].

Jedna od najjednostavnijih izotermi koja kvalitetno opisuje slučajeve fizičke adsorpcije plinova i kapljevina na krutinama jest Freundlichova izoterma do koje je empirijski došao Herbert Freundlich. Njen matematički oblik glasi:

$$V_{ad} = cp_A^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

gdje  $V_{ad}$  predstavlja volumen adsorbirane tvari,  $p$  je tlak,  $n$  intenzitet adsorpcije, dok konstanta  $c$  govori o kapacitetu adsorpcije. Na slici 2.3. prikazana je Freundlichova izoterma za koju je karakteristično da uz povećanje tlaka količina adsorbirane tvari nema maksimalnu vrijednost što ukazuje na postojanje više slojeva adsorbirane tvari [4,17].



**Slika 2.3.** Freundlichova adsorpcijska izoterma [17]

Druga iznimno važna adsorpcijska izoterma jest Langmuirova izoterma koja dobro služi za opisivanje kemisorpcije, a temelji se na 3 pretpostavke:

1. Adsorpcija se odvija do nastajanja monosloja
2. Površina adsorbensa je savršena na mikroskopskoj skali
3. Ne postoje interakcije između adsorbiranih molekula [16]

Važno je napomenuti da su Langmuirova istraživanja adsorpcije dovela do formuliranja opće kinetike reakcija na površinama. Langmuir je pokazao kako se adsorpcijske izoterme mogu primijeniti za tumačenje kinetike raznih reakcija na površini, a njegova jednačba predstavlja takozvani idealni monosloj [18].

Dinamička ravnoteža je  $A(g) + M(\text{površina}) \leftrightarrow AM(\text{površina})$  s konstantama  $k_a$  za adsorpciju i  $k_d$  za desorpciju. Promjena pokrivenosti površine  $\theta_A$  po vremenu  $t$  uslijed adsorpcije proporcionalna je parcijalnom tlaku  $p_A$  tvari A i broju slobodnih mjesta  $N(1 - \theta)$ , gdje je  $N$  ukupan broj mjesta na površini adsorbensa:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a p_A N (1 - \theta_A) \quad (5)$$

Promjena pokrivenosti površine  $\theta$  po vremenu  $t$  uslijed desorpcije proporcionalna je broju adsorbiranih vrsta,  $N\theta$ :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = -k_d N (1 - \theta_A) \quad (6)$$

U ravnoteži jest suma ovih promjena pokrivenosti površine jednaka nuli i rješavanjem se dobiva Langmuirova izoterma:

$$\theta_A = \frac{K_p}{1 + K_p} \quad (7)$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (8)$$

Kod adsorpcije s disocijacijom brzina adsorpcije je proporcionalna tlaku i vjerojatnosti da će atomi pronaći slobodna mjesta na adsorbensu, što je proporcionalno kvadratu broja slobodnih mjesta.

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a p_A \{N(1 - \theta_A)\}^2 \quad (9)$$

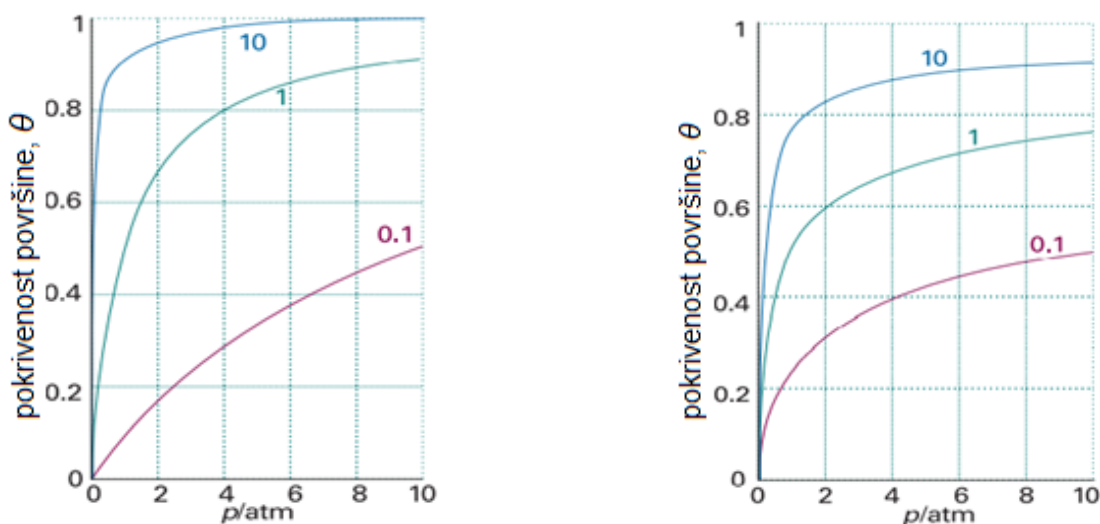
Brzina desorpcije proporcionalna je frekvenciji sudara atoma na površini stoga jednačba glasi:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = -k_d(N\theta_A)^2 \quad (10)$$

U uvjetima ravnoteže dobiva se izoterma:

$$\theta_A = \frac{(K_p)^{1/2}}{1 + (K_p)^{1/2}} \quad (11)$$

Pokrivenost površine sada manje ovisi o tlaku nego kod adsorpcije kod koje nema disocijacije. Na slici 2.4. vidljivi su oblici Langmuirove izoterme za adsorpciju s disocijacijom (lijevo) i bez disocijacije (desno) za različite vrijednosti ravnotežne konstante  $K$ .



**Slika 2.4.** Langmuirove izoterme za adsorpciju s disocijacijom (lijevo) i bez disocijacije (desno) za različite vrijednosti ravnotežne konstante  $K$  [16].

Dobivaju se različite krivulje (a time i različite vrijednosti  $K$ ) na različitim temperaturama, a temperaturna ovisnost  $K$  može se koristiti za određivanje standardne entalpije adsorpcije  $\Delta_{ad}H$  za stalnu pokrivenost površine. Za izračunavanje te entalpije koristi se poznata van't Hoffova jednačba:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta_A} = \frac{\Delta_{ad}H^\ominus}{RT^2} \quad (12)$$

Treća adsorpcijska izoterma koju valja spomenuti jest BET izoterma koja se učestalo koristi, a za nju su zaslužni Stephen Brunauer, Paul Emmett, i Edward Teller [16]. Za razliku od Langmuirove izoterme kod koje je adsorpcija traje samo do stvaranja monosloja, ovdje se događa višeslojna adsorpcija gdje se taj prvi sloj ponaša kao podloga za adsorbiranje novih atoma ili molekula. Glavna pretpostavka BET izoterme je ta da za svaki adsorpcijski sloj vrijedi Langmuirova jednadžba [18]. Izraz za BET izotermu glasi:

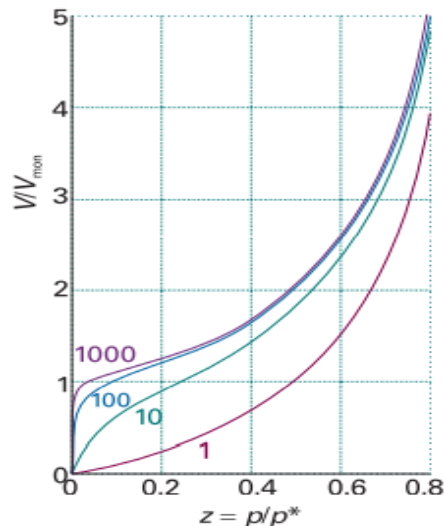
$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}}, \quad z = \frac{p}{p^*} \quad (13)$$

U navedenom izrazu  $p^*$  je tlak pare iznad sloja adsorbata čija je debljina veća od debljine jedne molekule,  $V_{mon}$  je volumen monosloja, a  $c$  je konstanta koja je velika kada je entalpija desorpcije iz monosloja velika u usporedbi sa entalpijom isparavanja tekućeg adsorbata:

$$c = e^{(\Delta_{des}H^\ominus - \Delta_{vap}H^\ominus)/RT} \quad (14)$$

Na slici 2.5. vidljivi su grafički prikazi BET izotermi za različite vrijednosti konstante  $c$  te je vidljivo da krivulje rastu neograničeno zato što se radi o višeslojnoj adsorpciji, dakle nema ograničenja monosloja. Točnost BET izotermi nije velika pri svim tlakovima, ali se često koristi u industriji za određivanje površina krutina. Kad je konstanta  $c$  puno veća od 1, izoterma poprima jednostavniji oblik:

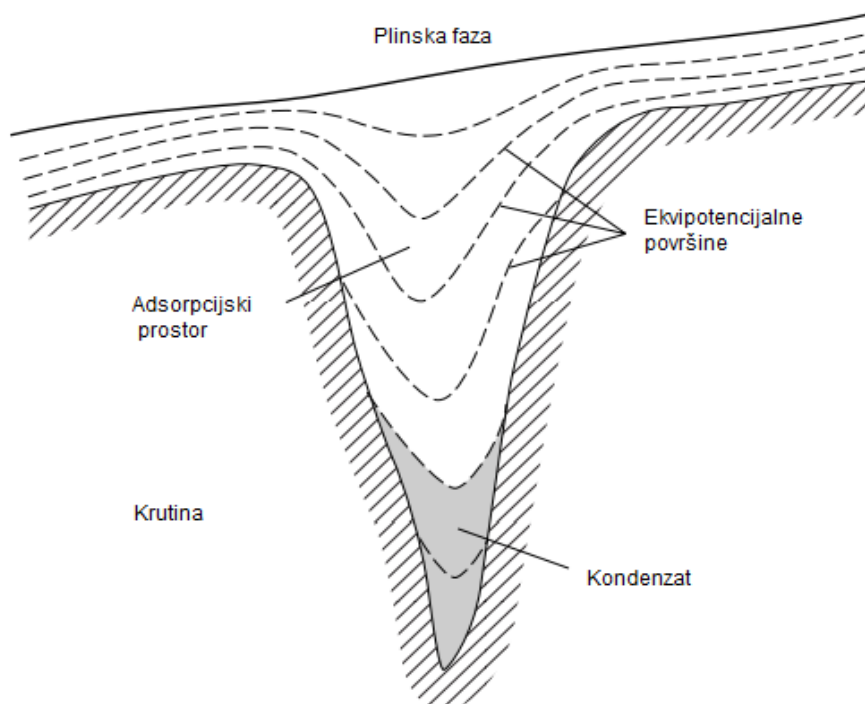
$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{1}{1-z} \quad (15)$$



**Slika 2.5.** BET izoterme za različite vrijednosti konstante  $c$  [16].

Takav izraz primjenjuje se za nereaktivne plinove na polarnim površinama, za koje je  $c \approx 102$  jer je entalpija desorpcije u tom slučaju znatno veća od entalpije isparavanja. BET izoterma dobro opisuje adsorpciju pri srednjim vrijednostima tlaka, ali zakazuje kod opisivanja adsorpcije pri niskim i visokim tlakovima [16].

Ako je adsorpcija visoko energetski heterogena, kao kod velike površine mikroporoznih krutina poput aktivnog ugljena i silikagela, podaci o adsorpciji pokazuju ozbiljna odstupanja od Langmuirovog i BET modela. Razlog tomu je taj što se polje sila unutar pora takvog mikroporoznog materijala koji privlači molekule znatno razlikuje ovisno o mjestu na površini. Polanyeva adsorpcijska teorija potencijala odavno je prepoznata kao kvalitetan model za opisivanje adsorpcije na takvim energetski heterogenim krutinama. Polanyeva teorija kaže da za molekulu koja se nalazi unutar polja privlačnih sila mikroporozne krutine postoji (privlačni) adsorpcijski potencijal  $\epsilon$  između molekule i čvrste površine, a za to privlačenje zaslužne su Londonove sile (inducirani dipol-inducirani dipol). Potencijal  $\epsilon$  na određenom mjestu unutar adsorpcijskog prostora može se smatrati kao energija potrebna za uklanjanje molekule s tog mjesta izvan privlačnog polja sila krutine. Dakle, veličina potencijala  $\epsilon$  ovisit će o blizini adsorbata površini krutine, a najveći će biti u najužim porama jer je tada adsorbat najbliže krutini. Kada se povežu točke adsorpcijskog prostora s istim adsorpcijskim potencijalom nastat će ekvipotencijalne površine prikazane na slici 2.6.



**Slika 2.6.** Shematski prikaz porozne površine ugljika koji prikazuje ekvipotencijalne površine koje odgovaraju nižim vrijednostima adsorpcijskog potencijala s povećanjem veličine pora [19].

Prema Polanyevoj teoriji para će kondenzirati kada adsorpcijski potencijal na ekvipotencijalnoj površini postane veći od energije koju je potrebno uložiti da se tlak pare sa sobnog tlaka dovede do njezinog tlaka zasićenja [19].

Na kraju, vidljivo je kako postoji više teorija koje objašnjavaju mehanizam reakcije na površini, ali sve te teorije temelje se na pretpostavci da molekule plinovitog ili tekućeg reaktanta dolaze do površine katalizatora međufaznom difuzijom, na kojoj se zatim adsorbiraju te aktiviraju. Mjesto adsorbiranja reaktanta na površinu naziva se aktivnim centrom čime postaje jasno da ne mora sva površina biti u jednakoj mjeri aktivna i sposobna za katalitičko djelovanje. Aktivacija se objašnjava nastajanjem međuprodukata između reaktanta i aktivnih mjesta, odnosno već prije opisanom kemisorpcijom. Proučavajući kinetiku katalitičkih reakcija u heterogenom sustavu i prilikom postavljanja kinetičkog modela u obzir se uzimaju razni utjecaji, a jedan od važnijih je utjecaj adsorpcije [17].

## 2.4. DIZAJN EKSPERIMENTA

Dizajn eksperimenta izraz je koji se najčešće koristi u kontekstu opisa niza eksperimenata koji se provode u svrhu izrade nekog npr. regresijskog modela. Dizajn eksperimenta koristi se za učinkovito određivanje niza uvjeta potrebnih da se dobije proces ili produkt željenih karakteristika. Smisao je uz što manji financijski trošak, dakle, što manji broj izvedenih eksperimenata, dobiti kvalitetan regresijski model [20].

Prvi korak u samom dizajnu eksperimenta je izbor eksperimentalnih faktora koji mogu biti kvalitativni ili kvantitativni. Kvalitativni faktori odabiru se kada je pitanje utječe li npr. drugo otapalo na konačni produkt u procesu, dok se kod kvantitativnih odabire neki faktor npr. pH kojem se pridodaju različite brojčane vrijednosti koje se nazivaju razine. Svako provođenje eksperimenta uključuje kombinaciju razina različitih čimbenika koji se istražuju [21].

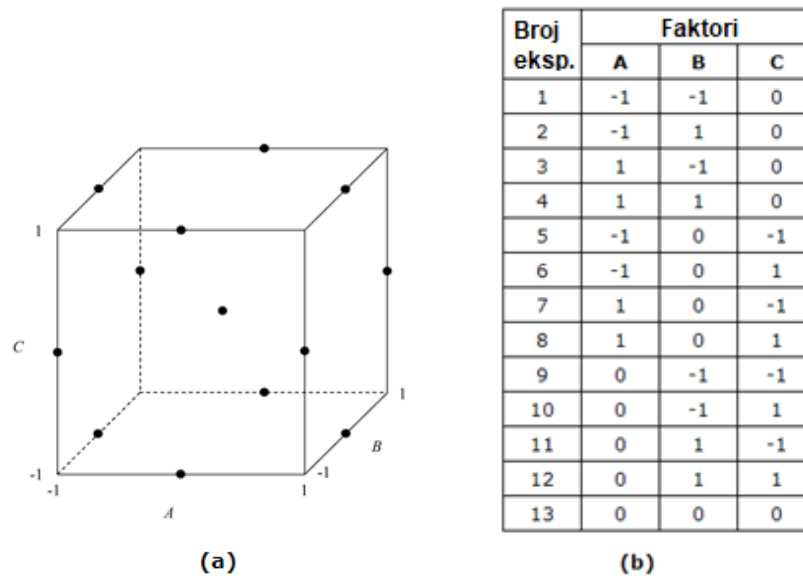
U prošlom stoljeću najviše se razvijala metoda odzivne površine (eng. *response surface methodology*, RSM) u području kemijske industrije za istraživanje procesa, nakon čega se primjena proširila i na ostala industrijska i znanstvena područja, naročito u razvoju novih materijala i postupaka. Metoda odzivne površine postala je jedan od glavnih alata u planiranju i analizi eksperimenata. Osnovna ideja RSM-a je dobiti odnos između nezavisnih faktora i zavisne varijable (odziva) kroz odzivnu funkciju [20,21].

U praksi se često koristi potpuni faktorijalni plan s varijacijom faktora na tri razine. Kako bi smanjili broj potrebnih pokusa za opis nelinearnih sustava, Box i Wilson su 1951. predložili centralno kompozitni plan pokusa (eng. *central composite design*, CCD) koji se svrstava u nefaktorijalne planove. Ukupan broj eksperimenata u takvom kompozitnom planu iznosi  $N = 2^k + 2k + n_0$ , pri čemu je  $n_0$  broj ponavljanja srednje točke. Izbor vrijednosti centralne točke  $a$  i broja ponavljanja srednje točke  $n_0$  određuje karakteristiku plana, odnosno njegovu ortogonalnost i okretljivost, što će ovisiti o broju faktora i broju ponavljanja istovrsnih uvjeta [20].

Uz Box-Wilsonov CCD plan za opis nelinearnih odziva primjenjuje se i Box-Behnkenov plan koji zahtijeva samo tri razine po faktoru za pokretanje eksperimenta. Box-Behnkenov plan služi kada nije moguće upotrijebiti CCD jer su vrijednosti razina često fizički limitirane na strogo definirane vrijednosti za određeni proces ili sustav. Box-Behnkenov plan je jednostavniji, ali i ima nižu pouzdanost od CCD plana čija je velika prednost mogućnost sekvencijalnog izvođenja. Promatran na kocki sastoji se od



centralne točke i polovišta bridova. Najvažnije od svega jest ekonomičnost i jednostavnost Box-Behnkenovog dizajna jer za 3 eksperimentalna faktora zahtijeva sve skupa 13 eksperimenata [21].



**Slika 2.7.** Primjer Box-Behnkenovog dizajna za 3 faktora:

(a) geometrijski prikaz

(b) dizajn eksperimenta [22]

U svrhu ovog rada korišten je programski paket Design-Expert kako bi se dobio optimalni plan eksperimenata. Parametri čiji se utjecaj ispitivao su protok recirkulacije, pH i koncentracija otopine acetamiprida. Kao odziv, odnosno zavisna varijabla, uzet je doseg adsorpcije neonikotinoidnog insekticida acetamiprida na površinu katalizatora. Nakon što je pomoću programa dobivena tablica s planom eksperimenata, s obzirom na podatke iz literature i mogućnosti aparature dogovorene su točne vrijednosti granica i medijana za svaki parametar.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada dan je pregled korištenih kemikalija i instrumenata te je opisana provedba eksperimenta. Za provedbu eksperimenta korišten je standardni laboratorijski pribor (čaše, pipete, tikvice...) te pH-metar i peristaltička pumpa s crijevom. U tablici 3.1. navedene su korištene kemikalije i njihovi proizvođači.

**Tablica 3.1.** Popis kemikalija

Kemikalija	Proizvođač
Mospilan 20 SP, 20% Acetamidrid	Deggusa/Evonik
Titanijev (IV) oksid, TiO <sub>2</sub>	Genera
Procol	Ceramic system
Klorovodična kiselina, HCl, c=0,01M	VWR Chemicals
Natrijeva lužina, NaOH, c=0,01M	Kemika
Ultračista voda	-

Prije početka provedbe eksperimenta potrebno je dizajnirati eksperiment pomoću prethodno opisanog Box-Behnkenovog dizajna za 3 faktora dobivajući 13 eksperimenata s njihovom različitom kombinacijom, a u ovom radu ti faktori su: koncentracija, pH vrijednost i protok recirkulacije otopine acetamidrida. Plan eksperimenta prikazan je u tablici 3.2.

**Tablica 3.2.** Plan eksperimenta

Broj eksperimenata	Faktor 1 Recirkulacija mL/min	Faktor 2 pH vrijednost	Faktor 3 Koncentracija ppm
1	0	0	0
2	0	-1	-1
3	1	0	-1
4	-1	0	-1
5	0	1	-1
6	1	-1	0
7	1	0	1
8	-1	1	0
9	0	-1	1
10	-1	0	1
11	0	1	1
12	1	1	0
13	-1	-1	0

U tablici 3.3. nalaze se vrijednosti odabranih faktora te su im pridružene oznake iz plana eksperimenta iz tablica 3.2. Broj -1 predstavlja najmanju vrijednost faktora, broj 1 najveću, a broj 0 srednju vrijednost.

**Tablica 3.3.** Vrijednosti faktora za eksperiment

<b>Faktori</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>Koncentracija / ppm</b>	5	10	15
<b>pH</b>	4	6	8
<b>Protok / ml min<sup>-1</sup></b>	100	200	300

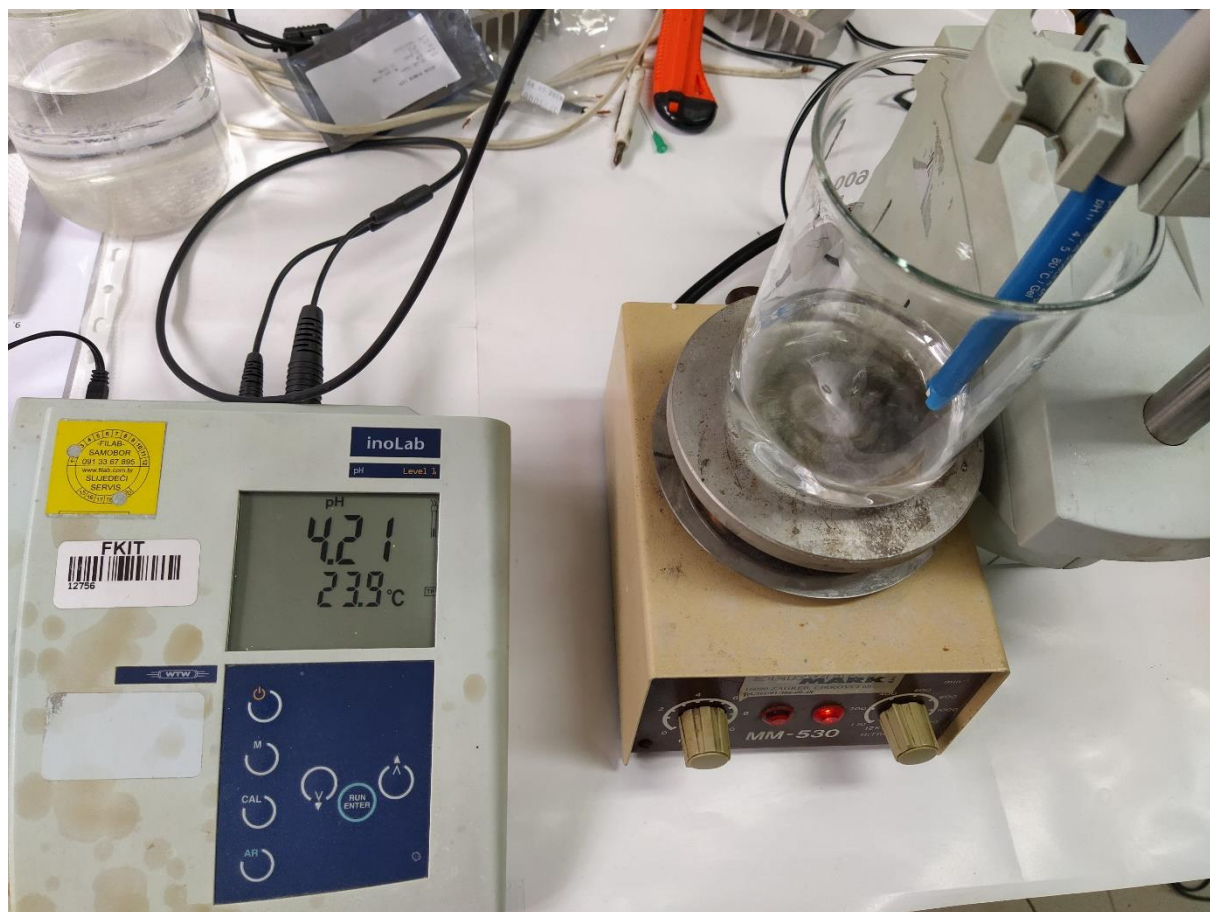
### 3.1. OPIS PROVEDBE EKSPERIMENTA

Za svaki od 13 eksperimenata potrebno je 100 mL otopine acetamiprida te je najprije određena ukupna količina potrebne otopine acetamiprida. Pripravljena je otopina koncentracije 15 ppm te je njenim razrjeđivanjem dobivena potrebna količina otopine od 5 i 10 ppm. Za pripravu katalizatora korišten je brusni papir izrezan u obliku kruga na koji je malenim slikarskim kistom nanosena vodom razrijeđena pasta Titanijeva (IV) oksida  $\text{TiO}_2$  i procola u omjeru 3:1. Pripravljene katalizator sušio se 12 dana te je stavljen u čašu od 600 mL koja je služila kao reaktor tokom cijele provedbe eksperimenta. Na slici 3.1. prikazan je katalizator koji na sebi sadrži i nepoželjne dlačice koje su otpale s kista.



**Slika 3.1.** Katalizator

Kako bi se postigla recirkulacija otopine potrebno je koristiti peristaltičku pumpu s crijevom koja ima mogućnost namještanja protoka u rasponu od 100 do 300 mL/min. Za namještanje željene pH vrijednosti korištene su otopine klorovodične kiseline i natrijeve lužine čije su koncentracije iznosile 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Na slici 3.2. prikazana je aparatura korištena za namještanje željene pH vrijednosti u jednom od eksperimenata.



**Slika 3.2.** Aparatura za namještanje pH vrijednosti s pH metrom, njegovim držačem, magnetskom miješalicom i magnetom.

Prvi eksperiment proveden je 23.4.2021., a zadnji 14.5.2021. Prilikom provedbe svakog eksperimenta potrebno je pripremiti otopinu zadane koncentracije i pH vrijednosti te na pumpi nagoditi zadani protok recirkulacije. Nakon što je otopina pripravljena i vrijednost pH namještena, slijedi recirkulacija otopine pomoću aparature prikazane na slici 3.3. Jedan eksperiment traje 1 sat, a otopina je uzorkovana u danim vremenskim intervalima od: 0, 15, 30, 45 i 60 minuta pomoću medicinske šprice, gumene cjevčice i filtra što je prikazano na slici 3.4. Uzorci su analizirani na

suvremenom uređaju za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC-u) koji je prikazan na slici 3.5.



**Slika 3.3.** Aparatura sa peristaltičkom pumpom i crijevom, sučeljem za namještanje željenog protoka i reaktorom.



**Slika 3.4.** Pribor za uzimanje uzoraka





**Slika 3.5.** HPLC uređaj

Nakon 7 provedenih eksperimenata i nezadovoljavajućih rezultata nakon HPLC analize pripremljen je novi katalizator na kojem neće biti nepoželjnih ostataka kista za koje je smatrano da su mogući uzrok slabih rezultata. Na slici 3.6. nalazi se novi katalizator koji je pripremljen na isti način, uz isti omjer  $\text{TiO}_2$  i procola, ali uz korištenje novog kista. Na novom katalizatoru provedeno je ostalih 6 od ukupnih 13 eksperimenata.



**Slika 3.6.** Novi katalizator u procesu sušenja

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon provedbe prvih 7 eksperimenata adsorpcije na prvom katalizatoru i poslije njihove HPLC analize dobiveni su rezultati prikazani u tablici 4.1., dok su rezultati ostalih 6 eksperimenata adsorpcije provedenih na drugom katalizatoru prikazani u tablici 4.2. Tablica 4.3. prikazuje početnu i krajnju koncentraciju te konverziju acetamiprida za svaki eksperiment.

**Tablica 4.1.** Prikaz promjene koncentracije u vremenu za prvih 7 eksperimenata

	23.4.	26.4.	27.4.	30.4. (1)	30.4. (2)	3.5.	4.5.
t/min	c/ppm						
0	9,772	4,802	14,742	9,979	9,563	4,856	15,339
15	9,249	4,812	12,438	9,874	9,713	4,895	14,887
30	9,187	4,852	12,292	9,896	9,628	4,924	14,922
45	9,304	4,859	12,316	9,861	9,644	4,982	14,961
60	9,238	4,882	12,429	9,857	9,779	4,952	14,95

**Tablica 4.2.** Prikaz promjene koncentracije u vremenu za ostalih 6 eksperimenata

	11.5. (1)	11.5. (2)	12.5. (1)	12.5. (2)	14.5. (1)	14.5. (2)
t/min	c/ppm					
0	6,028	16,209	15,704	10,167	10,523	5,455
15	5,517	15,297	15,572	9,937	10,306	5,265
30	5,353	15,229	15,74	10,025	10,511	5,384
45	5,336	15,214	15,702	10,122	10,394	5,411
60	5,248	15,236	15,713	10,08	10,45	5,442

Acetamiprid je postojani organski spoj kojeg karakterizira biootpornost i stabilnost te nije podložan fotorazgradnji. Njegovo djelovanje uglavnom ovisi o supstituentu, odnosno cijano skupini (trostruka veza) koja inicira njegovu fotorazgradnju. Usporedno sa srodnim neonikotinoidima (imidakloprid - =NO, dvostruka veza) puno teže se kida veza ključnog supstituenta. Moguće je da slični efekti djeluju i na uspješnost adsorpcije.

**Tablica 4.3.** Prikaz početne i krajnje koncentracije te doseg adsorpcije acetamiprida za svih 13 eksperimenata.

Datum	Početna koncentracija, ppm	Završna koncentracija, ppm	Doseg, %
23.4.	9,772	9,238	5,46%
26.4.	4,802	4,882	-1,67%
27.4.	14,742	12,429	15,69%
30.4. (1)	9,979	9,857	1,22%
30.4. (2)	9,563	9,779	-2,26%
3.5.	4,856	4,952	-1,98%
4.5.	15,339	14,95	2,54%
11.5. (1)	6,028	5,248	12,94%
11.5. (2)	16,209	15,236	6,00%
12.5. (1)	15,704	15,713	-0,06%
12.5. (2)	10,167	10,08	0,86%
14.5. (1)	10,523	10,45	0,69%
14.5. (2)	5,455	5,442	0,24%

Eksperimenti provedeni 27.4. i 11.5.(1) su jedini kod kojih je konverzija postigla vrijednosti vrijedne spomena te su ta dva retka u tablici 4.3. označena zelenom bojom. U 4 eksperimenata konverzija je postigla negativnu vrijednost te su ti reci u tablici 4.3. označeni crvenom bojom, a objašnjenje negativnih vrijednosti bit će dano u zaključku. Ostale konverzije manje su od 6,00% te kao takve nisu zadovoljavajuće, kao i prethodno spomenute negativne konverzije.

S obzirom da se kroz 13 provedenih eksperimenata nije uspjela dobiti zadovoljavajuća adsorpcija acetamiprida na površinu heterogenog fotokatalizatora nije bilo moguće provesti statističku ANOVA analizu. Takva analiza dala bi nam međuzavisnosti između odziva (dosega adsorpcije) i početno odabranih varijabli procesa (pH, recirkulacija, koncentracija).



## 5. ZAKLJUČAK

Od 13 provedenih eksperimenata adsorpcije acetamiprida na katalizator, u samo dva slučaja koja su u tablici 4.3. označena zelenom bojom dobivena je zadovoljavajuća adsorpcija s konverzijom od 15,69% i 12,94%, dok su rezultati u ostalih 11 eksperimenata poražavajući. U 4 eksperimenta koja su u tablici 4.3. označena crvenom bojom, konverzija je negativna, dakle krajnja koncentracija veća je od početne što se objašnjava pojavom desorpcije acetamiprida sa katalizatora u otopinu.

Iako se pristupilo pripremljanju novog katalizatora, do poboljšanja adsorpcije nije došlo unatoč mišljenju da su ostaci kista mogući uzrok slabe adsorpcije. Iz dobivenih rezultata da se zaključiti da je acetamiprid postojana organska onečišćujuća tvar s iznimnom biootpornošću te se kao takva teško adsorbira pa proces adsorpcije nije pogodan za njegovo uklanjanje iz otopine. Jedan od razloga može biti njegova izrazita topljivost u vodi koja je značajno veća od npr. imidakloprida što automatski znači slabiju adsorpciju.

## 6. LITERATURA

1. A. Bokulić, Ž. Budinščak, D. Čelig, B. Deždek, D. Hamel, D. Ivić, M. Novak, V. Novaković, Z. Pavunić Miljanović, G. Peček, I. Poje, I. Prpić, T. Rehak, M. Ševar, M. Šimala, R. Turk, Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb, 2015., str. 76-93.
2. M. Đokić, N. Bilandžić i F. Briški, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, Kem. Ind. 61 (7-8) 341–348 (2012).
3. F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind., 60 (7-8) 387–403 (2011).
4. K. Košutić, Fizikalna kemija II Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Sveučilište u Zagrebu.
5. [https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/neonicotinoids\\_en](https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/neonicotinoids_en)  
(18.7.2021.)
6. A. M. Lee, Characterization of the insecticidal properties of acetamiprid under field and laboratory conditions, 2003.
7. D. Wallace, 2005. Acetamiprid, Encyclopedia of Toxicology, Elsevier Inc., 2005. 23–25.
8. D. Biddinger, How Neonicotinoids Can Kill Bees, Xerces Society for Invertebrate Conservation, 2016.
9. <https://poljoprivreda.gov.hr/vijesti/povlacenje-s-trzista-republike-hrvatske-sredstava-za-zastitu-bilja-na-osnovi-aktivne-tvari-tiaklopid/3964>  
(15.7.2021.)
10. [Acetamiprid | C10H11ClN4 - PubChem \(nih.gov\)](#)  
(15.7.2021.)
11. T. Imamura, Y. Yanagawa, K. Nishikawa, N. Matsumoto, T. Sakamoto, Two cases of acute poisoning with acetamiprid in humans, Clinical Toxicology, 2010. 48(8), 851–853. [doi:10.3109/15563650.2010.517207](https://doi.org/10.3109/15563650.2010.517207)

12. D. Ghime, P. Ghosh, A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds, Advanced Oxidation Processes, C. Bustillo-Lecompte, Advanced Oxidation Processes, Toronto, 2020., 3-14 str.
13. P. A. Fasnabi, Studies on Advanced Oxidation Processes for the Removal of Acetamiprid from Wastewater, doktorski rad, Division of Safety and Fire Engineering, School of Engineering, Cochin University of Science and Technology, Kerala, 2015.
14. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 44 (2005.) 8269–8285.
15. K. Wandelt, Basics of Adsorption, Surface and Interface Science, 2015.  
<https://doi.org/10.1002/9783527680573.ch31>
16. P. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, New York, 8th Edition, 2006.
17. Z. Gomzi, Kemijski reaktori, HINUS, Zagreb, 1998., 230. str.
18. A. Dąbrowski, Advances in Colloid and Interface Science, Adsorption — from theory to practice, 2001., 93(1-3), 135–224.  
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
19. Cary T. Chiou, Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, John Wiley & Sons, Inc. Fundamentals of the Adsorption Theory, 2002., 39–52.  
doi:10.1002/0471264326.ch4
20. M. Ukrainczyk, Planiranje pokusa u industriji, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam, Vol. 5 No. 3-4, 2010., str. 96-105.
21. D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A, Elsevier, Amsterdam, 1998.
22. [Box-Behnken Designs for Optimizing Product Performance \(weibull.com\)](https://www.weibull.com/)  
(4.8.2021.)