

Utjecaj procesnih uvjeta na fotorazgradnju imidakloprida

Lazinica, Antonija

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:149:813020>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Lazinica

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Antonija Lazinica**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 26. 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: 29. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Lazinica

Utjecaj procesnih uvjeta na fotorazgradnju imidakloprida

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 svome mentoru izv. prof. dr. sc. Vanji Kosaru na strpljenju i stručnom vodstvu pri izradi diplomskog rada i asistentici mag. ing. cheming. Luciji Bogdan za pomoć tijekom rada u laboratoriju.

Posebno hvala mojim roditeljima, dečku, bratu i prijateljima na podršci i pomoći tijekom cijelog studiranja.

SAŽETAK

Naglim porastom broja stanovništva te razvojem industrije dolazi do sve većeg onečišćenja voda, ali i drugih sastavnica okoliša. Zbog sve većih potreba za hranom potrebno je osigurati sredstva koja će pomoći pri očuvanju kvantitete i kvalitete usjeva u poljoprivredi. Iz tog razloga svjedoci smo sve češćoj upotrebi pesticida. S obzirom da je onečišćenje okoliša poprimilo velike razmjere, pred čovječanstvo je stavljen izazov suzbijanja kako pesticida, tako i ostalih vrsta onečišćenja.

U tu svrhu znanost i struka ulažu maksimalne napore u razvoj naprednih oksidacijskih procesa, među kojima se posebno ističe fotokatalitička razgradnja kao inovativno rješenje. Fotokatalitička razgradnja je proces koji se, na temelju iskustva, odlikuje visokom učinkovitošću degradacije raznovrsnih organski spojeva, a isto tako je bitno napomenuti da njome nastaju minimalne količine nusprodukata štetnih za okoliš.

U teorijskom dijelu rada bit će nešto više rečeno o samim pesticidima i njihovim štetnim utjecajima. Nadalje, detaljno će biti predstavljen fotokatalitički proces s primjenom TiO_2 kao fotokatalizatora uz posebni naglasak na procesne uvjete koji utječu na sam proces.

Cilj ovog rada bio je ispitati kako pojedini parametri utječu na fotorazgradnju neonikotinoida imidakloprida u vodenom mediju. Putem statističko planiranje, odnosno eksperimentalnog plana, sustav je postavljen na način da se mijenjaju tri varijable: pH, izvor zračenja i tip oksidansa.

U ovom radu bit će opisan eksperimentalni postupak, uvjeti rada i korištene analitičke metode, kao i dobiveni rezultati potkrijepljeni objašnjenjima, grafičkim prikazima i tablicama. Za kraj bit će dan zaključak koji će predstavljati kratki rezime cijelog rada, kao i koji parametri imaju najveći utjecaj na fotorazgradnju.

Ključne riječi: imidakloprid, fotokataliza, titanijev dioksid, izvori zračenja, Box-Behnken

SUMMARY

The sudden increase in population and the development of industry lead to increasing pollution of water and other components of the environment. Because of the growing demand for food, it is necessary to provide means to help maintain the quantity and quality of agricultural crops. For this reason, pesticides are being used with increasing frequency. As environmental pollution has reached great proportions, mankind is faced with the challenge of combating both pesticides and other types of pollution.

To this end, science and practice are investing utmost efforts in developing advanced oxidation processes, among which photocatalytic decomposition stands out as an innovative solution. Photocatalytic decomposition is a process that, according to experience, is characterized by a high efficiency of degradation of various organic compounds, producing only small amounts of environmentally harmful by-products.

In the theoretical part of the paper, some more is said about the pesticides themselves and their harmful effects. In addition, the photocatalytic process using TiO_2 as a photocatalyst is presented in detail, with a special emphasis on the process conditions that influence the process itself.

The aim of this work was to investigate how certain parameters affect the photodegradation of the neonicotinoid imidacloprid in an aqueous medium. Through statistical design, i.e., the experimental design, the system is set up to change three variables: pH, radiation source, and type of oxidant.

In this paper, the experimental procedure, the working conditions and the analytical methods used, as well as the results obtained, are described and supplemented with explanations, graphical representations and tables. At the end, a conclusion is drawn, which is a brief summary of the whole work, and it is shown which parameters have the greatest influence on photodegradation.

Keywords: imidacloprid, photocatalysis, titanium dioxide, radiation sources, Box-Behnken

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Otpadne vode	2
2.2. Pesticidi	3
2.2.1. Insekticidi.....	4
2.2.2. Neonikotinoidi	5
2.2.3. Imidakloprid.....	6
2.3. Napredni oksidacijski procesi.....	7
2.4. Fotokataliza	9
2.4.1. Mehanizam heterogene fotokatalize	10
2.4.2. Fotokalizatori	12
2.4.3. Kinetika fotokatalitičkih reakcija.....	15
2.5. Utjecaj procesnih uvjeta na fotorazgradnju	16
2.6. Eksperimentalni plan	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. Opis eksperimentalnog sustava i provedba mjerenja	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
5. ZAKLJUČAK	38
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	39
7. LITERATURA	41
8. PRILOZI.....	45
ŽIVOTOPIS	50

1. UVOD

Posljednjih nekoliko desetljeća industrijalizacija, tehnološki napredak i potrošnja neobnovljivih izvora energije drastično rastu zbog povećane potražnje za materijalima koji se odnose na tekstil, boje, gnojiva, plastiku itd. Ovaj rast dovodi do ozbiljnih ekoloških problema i energetske kriza. Industrijski otpad često sadrži toksične i teško razgradive tvari kao što su masti, ulja, teški metali, fenoli i amonijak. Otpadne vode iz poljoprivrede i farmaceutske industrije mogu sadržavati pesticide i druge kemijske tvari koje predstavljaju rizik za zdravlje ljudi i okoliš te čine vodu neprikladnom za piće i druge svrhe.

Stoga je potrebno održivo rješenje, odnosno razvoj ekološki prihvatljivih tehnologija koje mogu učinkovito razgraditi ili potpuno ukloniti onečišćivala iz okoliša. Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes*, AOP) predstavljaju ekološki prihvatljivu tehniku za uklanjanje različitih vrsta onečišćivala, uključujući one u zraku i vodi, kao što su aromati, naftni derivati, klorirani spojevi, pesticidi, insekticidi, hlapljivi organski spojevi, bojila i drugi organski materijali. Prednost AOP-a u usporedbi sa konvencionalnim metodama je ta što stvaraju termodinamički stabilne oksidacijske produkte, uključujući ugljikov dioksid, vodu i biološki razgradive organske tvari [1]. Među različitim AOP-ima, fotokataliza uporabom poluvodiča privlači sve veću pozornost kao metoda za razgradnju organskih onečišćivala zbog niza prednosti kao što su visoka učinkovitost, niska cijena i zbog zelenog pristupa [2].

Prvi ključni doprinos fotokatalizi dogodio se 1972. godine s istraživanjem Fujishime i Hondea. U njihovom radu otkrivena je mogućnost pretvorbe sunčeve energije putem cijepanja vode na vodik i kisik. Koristili su sustav fotoelektrokemijske ćelije koji se sastojao od titanijevog dioksida (TiO_2) kao anode i platine (Pt) kao katode. Ovaj rad pobudio je interes znanstvene zajednice, posebno u svjetlu naftne krize 1973. godine, otvarajući nove mogućnosti za primjenu fotokatalize u različitim područjima. Pet godina kasnije, Frank i Bard su proučavali redukciju CN^- što je označilo prvu primjenu TiO_2 za obradu vode. Nakon toga, objavljeno je mnogo istraživanja koja su pokazala učinkovitost TiO_2 u različitim primjenama. Ovo je označilo početak istraživanja i razvoja fotokatalize za širok spektar primjena, uključujući obradu vode, pročišćavanje zraka, razgradnju organskih onečišćivala i mnoge druge ekološki važne procese [3].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Otpadne vode

Onečišćenje vode kemijskim tvarima postalo je jedan od glavnih izvora zabrinutosti i prioriteta, ne samo za društvo i javne vlasti, nego i za cijeli industrijski svijet. Kada se u vodu ispusti jedna ili više tvari koje negativno utječu na nju, dolazi do onečišćenja vode pa te tvari dospjele u vodu mogu uzrokovati štetne učinke na ljude, životinje, biljke te utjecati i na sam okoliš. Postoje razni uzroci onečišćenja vode kao što su pesticidi, otpadne vode, industrijski otpad, radioaktivni otpad, kemijska gnojiva, urbani razvoj itd. [4].

Voda se općenito može podijeliti u četiri kategorije: kišnica (otjecanje s nepropusnih površina), komunalne otpadne vode, poljoprivredne vode i industrijske otpadne vode. Industrijske otpadne vode dalje se mogu podijeliti na proizvodne ili procesne vode (biorazgradive ili potencijalno toksične), vodu za hlađenje i otpadnu vodu od pranja [4]. Otpadne vode mogu se definirati kao tekućine u kojima je otopljen ili emulgiran tekući otpad, odnosno dispergirani kruti otpad [5]. Razlika između otpadnih voda i pitke vode je u razini onečišćenja, odnosno koncentracijama onečišćivala, u pitkoj vodi su one niske u usporedbi s koncentracijama u otpadnim vodama koje potječu iz industrijskih aktivnosti. Otpadne vode mogu se klasificirati u smislu njihovih onečišćujućih sastojaka na temelju fizikalno-kemijskih parametara kao što je protok, brzina, pH, kemijska potrošnja kisika (KPK), biološka potrošnja kisika (BPK), itd. [6]. Toksičnost otpadnih voda ovisi o njihovom sastavu što pak ovisi o njihovom industrijskom podrijetlu, što dovodi do problema vezanih uz njihovo pročišćavanje jer se različiti efluenti moraju obraditi na drugačije načine [4].

Proces pročišćavanja sastoji se od pet koraka:

- 1) preliminarna ili prethodna obrada (fizikalna i mehanička),
- 2) primarna obrada (fizikalno-kemijska i kemijska),
- 3) sekundarna obrada (kemijska i biološka),
- 4) tercijarna ili konačna obrada (fizikalna i kemijska) i
- 5) obrada nastalog mulja (prevrtanje, recikliranje ili spaljivanje) [4].

Konvencionalna obrada otpadnih voda kombinira fizikalne, kemijske i/ili biološke procese i operacije kako bi uklonila krute tvari, što uključuje koloide, hranjive tvari, organske tvari i topljiva onečišćivala [4].

Metoda obrade koja će se koristiti za uklanjanje štetnih tvari iz otpadnih voda ovisit će o karakteristikama samih otpadnih voda te izvedivosti, pouzdanosti, učinkovitosti, zahtjeva i poteškoća same metode te će ovisiti o utjecaju na okoliš i stvaranju potencijalno toksičnih nusprodukata [4].

2.2. Pesticidi

Pesticidi se definiraju kao tvar ili smjesa više tvari koje se koriste kako bi se uništile ili suzbile štetočine koje mogu biti prijenosnici bolesti ili stvarati gubitke u raznim područjima proizvodnje. Pesticidi se dijele na razne načine, a jedna od najčešćih podjela je s obzirom na djelovanje pojedinog pesticida na određenu skupinu organizama. Na taj način pesticidi su razvrstani unutar 11 skupina što je prikazano tablicom 1. [7].

Tablica 1. Podjela pesticida prema namjeni [7]:

Pesticidi	Namjena
akaricidi	suzbijaju grinje
algicidi	suzbijaju rast algi
avicidi	odbijaju ptice od usjeva
baktericidi	sprečavaju rast bakterija
fungicidi	sprečavaju rast gljivica
herbicidi	suzbijaju rast korova
insekticidi	suzbijaju štetne kukce
moluscidi	suzbijaju puževe
nematocidi	suzbijaju nematode
rodenticidi	suzbijaju glodavce
virucidi	sprečavaju virozu

Pesticidi se ne koriste samo za suzbijanje štetnika, već se koriste i u druge svrhe kao što su poboljšavanje i održavanje nepoljoprivrednih površina poput javnih parkova, zelenih površina, sportskih terena itd. [8]. Također, postoje i manje poznate primjene pesticida poput

šampona za kućne ljubimce, u građevinskim materijalima te u proizvodnji dna čamaca kako bi se spriječila prisutnost neželjenih vrsta mikroorganizama ili različitih vrsta algi [9].

Mnogi pesticidi uzrokuju zdravstvene i ekološke probleme. Pesticidi u ljudski organizam mogu ući inhalacijom, ingestijom ili preko kože. Vrsta i koncentracija pesticida, vrijeme izloženosti i stabilnost organizma odlučujući su čimbenici o kojima će ovisiti toksičnost pesticida na organizam. U ljudskom i životinjskom organizmu pesticidi se mogu metabolizirati, izlučiti, pohraniti ili bioakumulirati u tjelesnoj masti [10]. Brojni negativni učinci na zdravlje koji su povezani s pesticidima uključuju dermatološke, gastrointestinalne, neurološke, kancerogene, respiratorne, reproduktivne i endokrine učinke [11]. Veliki broj pesticida nalazi se u svakodnevnom namirnicama i pićima kao što su kuhana jela, voda, vino, voćni sokovi, hrana za životinje, voće, povrće [12]. Bitno je napomenuti da prilikom guljenja i pranja voća i povrća ne dolazi do potpunog uklanjanja pesticida, ali koncentracija pesticida u nabrojanim namirnicama najčešće ne prelazi zakonom određene sigurnosne razine. Međutim, ta granica dozvoljene koncentracije pesticida ne uzima u obzir stvarni zdravstveni rizik u slučaju istodobne izloženosti dvjema ili više kemijskih tvari, što se događa u stvarnim životnim uvjetima i može imati sinergijske učinke [13].

2.2.1. Insekticidi

Insekticidi su kemijske tvari koje se koriste za suzbijanje kukaca kako bi se spriječila nepoželjna ili destruktivna ponašanja. Primjena insekticida je raširena i obuhvaća područja poput poljoprivrede, javnog zdravstva, industrije te kućanstva i komercijalne upotrebe. Postoje različite vrste insekticida, uključujući one koji djeluju na živčani sustav kukaca, regulatore rasta ili endotoksine. Klasificiraju se na temelju strukture i načina djelovanja [14].

Insekticidi se obično mogu podijeliti u dvije kategorije:

- 1) **Sistemi insekticidi** - ovi insekticidi se distribuiraju unutar biljke putem njezinog vaskularnog sustava. Kukci koji konzumiraju tretirane biljke unose insekticid u sebe i time se eliminiraju. Sistemski insekticidi obično imaju produljeno djelovanje.
- 2) **Kontaktni insekticidi** - ova kategorija uključuje insekticide koji djeluju kada kukci dođu u fizički kontakt s tretiranom površinom. Mogu biti prirodnog ili sintetskog podrijetla. Djelovanje kontaktnih insekticida obično je brzo, a učinak je kratkoročnog trajanja [15].

Organofosfati, piretroidi i karbamati su neki od najčešće korištenih insekticida.

Suvremeni insekticidi su često manje postojani, što zahtijeva češću primjenu za učinkovito suzbijanje štetočina. Mobilizacija insekticida vrši se putem otjecanja u tlo, atmosferskog taloženja ili protoka ispod površine. Intenzivna poljoprivreda može uzrokovati eroziju tla koja olakšava transport insekticida u vodena tijela. Vodeni organizmi mogu akumulirati insekticide i prenijeti ih putem prehrambenog lanca.

Ispitivanje toksičnosti vode ili sedimenta može se koristiti za procjenu učinaka insekticida. Stoga ako je uzorak vode ili sedimenta otrovan, mogu se provesti testovi identifikacije toksičnosti kako bi se utvrdili specifični spojevi koji uzrokuju štetu. Toksičnost insekticida može biti podložna utjecaju različitih čimbenika u vodenom okolišu, kao što su kvaliteta vode, temperatura i interakcije s drugim onečišćivačima. Temperatura može utjecati na adsorpciju, razgradnju i toksičnost insekticida.

Nadalje različiti izvori, kao što su postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda ili industrijski pogoni, također mogu doprinijeti povišenim koncentracijama insekticida u vodenim sustavima. Korištenje insekticida u poljoprivredi, šumarstvu i urbanim područjima može rezultirati unošenjem tih spojeva u vode putem različitim putevima, kao što su oborinsko otjecanje ili infiltracija u podzemne vode [14].

Insekticidi općenito predstavljaju rizik za vodene organizme i okoliš te zahtijevaju pažljivo upravljanje kako bi se minimizirali negativni učinci, međutim imaju i pozitivnih strana, odnosno insekticidi mogu povećati prinose, poboljšati proizvodnju i prihod, poboljšavaju kvalitetu usjeva, mogu pružiti zaštitu od više vrsta štetnika te se neprestano razvijaju kako bi pružili zaštitu čak i protiv novih vrsta štetnika [15].

2.2.2. Neonikotinoidi

Neonikotinoidi predstavljaju relativno novu klasu sintetskih insekticida koja je postala komercijalno dostupna tijekom 1990-ih. Ovi insekticidi nove generacije su potencijalna zamjena za neke od toksičnijih organofosfatnih i metilkarbamatnih insekticida [16]. Kao što i samo ime kaže, neonikotinoidi su kemijski povezani s nikotinom koje proizvode biljke duhana. Neonikotinoidi djeluju na živčani sustav kukaca, odnosno napadaju nikotinski acetilkolinški receptor kukaca koji je ključan u živčanoj signalizaciji [17].

Za razliku od nikotina, neonikotinoidi su umjereno toksični za sisavce zbog nižeg afiniteta prema neuralnim i mišićnim nikotinskim acetilkolinškim receptorima sisavaca. Testiranje neonikotinoida na neurotoksičnost, reproduktivnu toksičnost, teratogenezu i mutagenezu na

različitim laboratorijskim životinjama, koja se obično provode u svrhu registracije insekticida, su pokazala negativne rezultate te također nisu uzrokovali rast malignih tumora [16]. Neonikotinoidi su topljivi u vodi, stoga ih biljke mogu preuzeti i distribuirati u sva tkiva pa se iz tog razloga mogu primijeniti na sjeme prije sadnje i zaštititi usjevi bez potrebe za ponovnim prskanjem. Najčešće se koriste u poljoprivredi kako bi se zaštitili usjevi od napada kukaca te se također koriste i za kontrolu ljudskih i životinjskih parazita poput stjenica i buha [17].

S obzirom na trenutna saznanja, neonikotinoidi se smatraju sigurnima za ljude, domaće životinje i kućne ljubimce, međutim imaju neke toksične učinke na neciljane korisne vodene i kopnene člankonošce kao što su pčele jer one posjeduju nikotinske acetilkolinske receptore slične onima kod insekata štetnika. Općenito, ekološka sigurnost neonikotinoida nadmašuje sigurnost drugih insekticida [16]. Među najpoznatijim predstavnicima neonikotinoida su acetamiprid, imidakloprid, tiakloprid, tiametoksam, klotianidin koji se intenzivno primjenjuju u svijetu za suzbijanje štetnika [18].

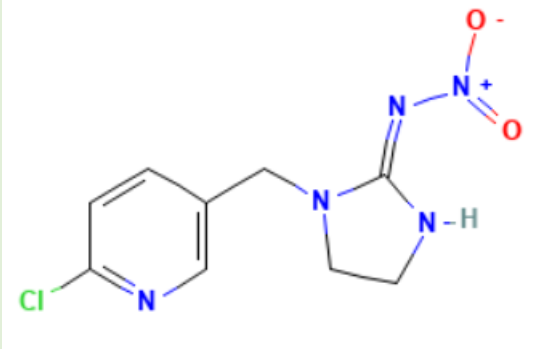
2.2.3. Imidakloprid

Imidakloprid (IMI) je prvi sintetizirao Nihon Bayer Agrochem 1991. godine što je označilo početak ere neonikotinoidnih insekticida [19]. Njegovo insekticidno djelovanje temelji se na stimulaciji postsinaptičkih nikotinskih acetilkolinskih receptora (nAChR) kod kukaca. Ova stimulacija uzrokuje štetno djelovanje na kukce, dok je toksičnost za kralježnjake relativno niska zbog slabe interakcije s nAChR podtipovima kod kralježnjaka i ograničenog prodiranja kroz krvno-moždanu barijeru. Imidakloprid se ističe kao insekticid širokog spektra djelovanja s izvrsnim sistemskim i kontaktnim učinkom. Koristi se za suzbijanje štetnih kukaca u poljoprivredi i hortikulturi, kontrolu ličinki i termita te suzbijanje buha i krpelja na domaćim životinjama [20].

Imidakloprid ima nizak koeficijent raspodjele, što ukazuje na nisku tendenciju nakupljanja u biološkim tkivima ili hranidbenom lancu te ima iznimno nizak tlak pare, što znači da ne isparava u atmosferu [20]. Također, nije kancerogen, mutagen, teratogen niti reproduktivno toksičan [21]. S obzirom na visoku topivost imidakloprida u vodi, postoji značajan rizik od ulaska ovog insekticida u vodene ekosustave putem otjecanja, što potencijalno može ugroziti neciljane vodene organizme. Imidakloprid je osjetljiv na fotolizu, što znači da se njegove koncentracije u vodi obično smanjuju pod utjecajem visokih razina ultraljubičastog svjetla i povišene temperature. Koncentracije imidakloprida u površinskim vodama diljem svijeta variraju u rasponu od 0,001 do 320 µg/L. Dodatno, istraživanja su pokazala da se toksičnost

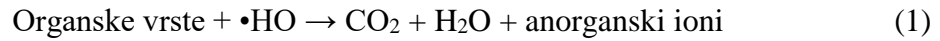
imidakloprida povećava s porastom temperature. To znači da veće koncentracije ovog insekticida pri višim temperaturama mogu predstavljati ozbiljniju prijetnju vodenim organizmima [22]. Međutim, zbog visoke insekticidne specifičnosti i niske toksičnosti za sisavce, siguran je za korištenje [21]. U tablici 2. su dani različiti podaci vezani za insekticid imidakloprid.

Tablica 2. Podaci o imidaklopridu [23]:

Ime prema IUPAC nomenklaturi	1-[(6-kloro-3-piridinil) metil]-N-nitro-2-imidazolidinimin
ISO ime	Imidakloprid
CAS broj	138261-41-3; 105827-78-9
Boja/oblik	Bezbojni kristali ili bež prah
Gustoća	1,54 g/cm ³
Molekularna masa	255,66 g/mol
Molekularna formula	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂
Strukturna formula	

2.3. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (AOP) su visoko učinkovite tehnologije za pročišćavanje otpadnih voda koje se koriste za uklanjanje onečišćivala niske biorazgradljivosti, inhibitornih ili visoko kemijski stabilnih onečišćivala [24]. Također, koriste se i za pročišćavanje vode za piće koja sadrži organska onečišćenja [25]. Mehanizam AOP-a temelji se na *in situ* stvaranju visoko reaktivnih vrsta oksidansa, uglavnom hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$). Hidroksilni radikali su vrlo snažni, reaktivni, prisutni u prirodi i neselektivni, sa redoks potencijalom od 2,8 V. Oni ubrzavaju oksidaciju i razgradnju različitih onečišćivala u otpadnim vodama izdvajajući vodikove atome iz alifatskog ugljika ili dodavajući vodikove atome dvostrukim vezama i aromatskim prstenima. Također, $\bullet\text{OH}$ radikali mogu potpuno razgraditi onečišćivala te ih mineralizirati u ugljikov dioksid, vodu i anorganske soli što je prikazano jednačbom (1).



Vijek trajanja $\bullet\text{OH}$ radikala je izuzetno kratak (oko 10^{-3} sekunde), a nakon stvaranja mogu sudjelovati u nizu elementarnih reakcija. AOP-ovi se obično provode pri sobnoj temperaturi. Osim hidroksilnih radikala, u AOP-ovima se stvaraju i drugi radikali i aktivne kisikove vrste poput superoksidnih radikala ($\bullet\text{O}_2^-$), hidroperoksidnih radikala ($\bullet\text{HO}_2^-$), sulfatnih radikala ($\bullet\text{SO}_4^-$) i organskih peroksidnih radikala ($\bullet\text{ROO}$). Ovi radikali se formiraju iz manje reaktivnih primarnih oksidansa poput vodikovog peroksida (H_2O_2) ili ozona (O_3). Formiranje ovih reaktivnih spojeva postiže se putem različitih procesa kao što su ozoniranje, ultraljubičasto (UV) zračenje, Fenton oksidacija, foto-Fenton oksidacija, ultrazvuk, fotokataliza i kombinacije ovih tehnologija kao što su Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$), peroksidacija uz ultraljubičasto svjetlo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), perokson ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), perokson uz ultraljubičasto svjetlo ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), O_3/UV sustav, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{elektronsko zračenje}$ [24].

AOP koji se temelji na UV zračenju uklanja onečišćivala na dva načina:

- 1) adsorpcijom UV zračenja prekidaju se kemijske veze nekih onečišćivala čime se oni uklanjaju, i
- 2) neka onečišćivala dodaju se s oksidansima, jer ih UV zračenje ne može razgraditi , [25].

AOP-ovi pružaju niz prednosti u obradi otpadnih voda, ali imaju određena ograničenja i nedostatke.

Prednosti AOP-ova:

1. Transformiraju organske spojeve u jednostavnije stabilne anorganske spojeve poput vode, ugljikovog dioksida i soli, čime se eliminira potreba za dodatnim stupnjem obrade otpadnih voda.
2. Odlikuju se velikom brzinom reakcije.
3. Mogu se koristiti kao prethodna obrada za transformaciju otpornih onečišćivala kako bi se oni kasnije mogli biološki tretirati. Također se mogu primijeniti kao naknadna obrada prije ispuštanja otpadnih voda u okoliš.
4. Transformiraju onečišćivala u anorganske spojeve, smanjujući nastajanje mulja u obradi otpadnih voda [24].

Nedostaci AOP-ova:

1. Često zahtijevaju upotrebu skupih kemikalija i povećane potrošnje energije što može povećati ukupne troškove obrade.
2. Mnogi AOP-ovi, kao što je Fenton oksidacija, optimalno funkcioniraju u kiselim uvjetima, što može zahtijevati dodavanje kiselina ili baza i povećati troškove obrade.
3. Mogu stvoriti nepoznate nusprodukte koji su potencijalno toksični i teže se detektiraju i uklanjaju.
4. Nisu uvijek učinkoviti protiv svih vrsta onečišćivala, kao primjerice postojanih organskih spojeva u što se ubrajaju i pesticidi.
5. AOP sustavi koji koriste H_2O_2 mogu biti štetni za ljude i okoliš.
6. Učinkovitost AOP-ova ovisi o dozi primijenjenih kemijskih tvari, te je potrebno osigurati odgovarajuće količine hidroksilnih radikala kako bi se postigao željeni stupanj obrade [24].

Unatoč ovim ograničenjima, AOP-ovi su i dalje koristan alat za obradu otpadnih voda, pogotovo za teško razgradiva onečišćivala [24]. Isto tako AOP-ovi su učinkovitiji od pojedinačnih oksidacijskih procesa, kao i od konvencionalnih metoda obrade [25]. Međutim, svaka primjena AOP-a treba biti pažljivo planirana i prilagođena specifičnim uvjetima obrade otpadnih voda [24].

2.4. Fotokataliza

Fotokatalitički proces koristi obnovljive izvore i poluvodičke materijale za pročišćavanje voda, stoga se smatra jednom od najboljih i učinkovitih pristupa ekonomičnom pročišćavanju voda [26]. Osim za pročišćavanje voda, fotokataliza se koristi i u pročišćavanju zraka, za samočišćenje, samosterilizaciju, antimikrobnu aktivnost, uklanjanje tragova metala itd [27]. Općenito, fotokatalizom se smatra promjena brzine ili pokretanje kemijskih reakcija pod djelovanjem svjetlosti uz prisutnost fotokatalizatora [28]. Fotokataliza može biti homogena i heterogena. Homogena fotokataliza je fotoinducirana reakcija u kojoj su reaktant i fotokatalizator u istoj fazi, dok je heterogena fotokataliza fotoinducirana reakcija u kojoj reaktant i fotokatalizator postoje u različitim fazama [27].

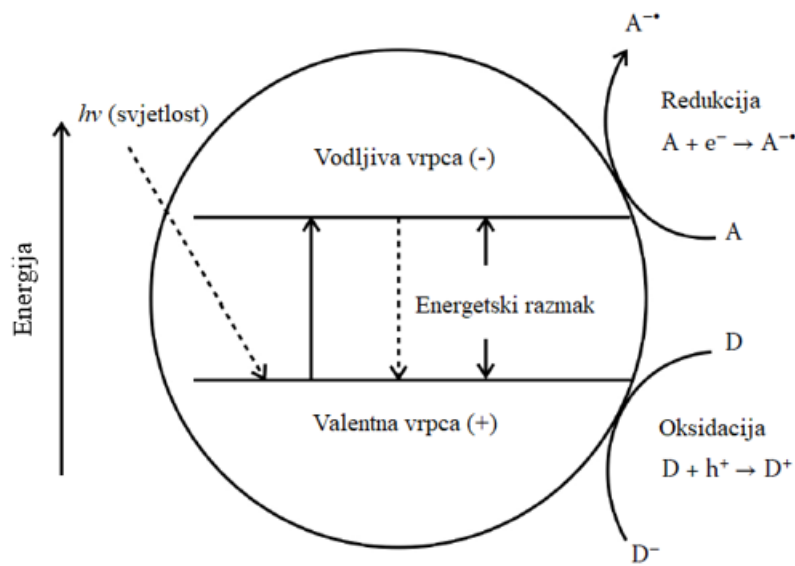
Fotokataliza se odvija kroz sljedeće korake:

- 1) generiranje para elektron-šupljina pobuđivanjem poluvodiča zračenjem odgovarajuće energije,
- 2) razdvajanje para elektron-šupljina zamkama koje imaju brzinu zarobljavanja veću od brzine rekombinacije,
- 3) redoks reakcija odvojenih elektrona i šupljina s adsorbiranim supstratima, prema termodinamičkim i kinetičkim ograničenjima, i
- 4) desorpcija produkata i regeneracija površine [28].

Neke od prednosti fotokatalize su sljedeće: nema proizvodnje sekundarnog otpada, visok stupanj razgradnje, mineralizacija toksičnih spojeva, mogućnost recikliranja fotokatalizatora, upotreba obnovljivih izvora, ekološki prihvatljiva, ekonomski izvediva te je potrebno manje vremena za proces [26].

2.4.1. Mehanizam heterogene fotokatalize

Elektronska struktura poluvodiča obuhvaća popunjenu valentnu vrpću (engl. *Valence band*, VB) i praznu vodljivu vrpću (engl. *Conduction band*, CB). Između ovih dviju vrpći nalazi se energetska zona, tzv. zabranjena zona gdje nema elektrona. Na sobnoj temperaturi samo vrlo mali broj elektrona termički se pobudi iz valentne vrpce u vodljivu vrpću. Energija potrebna za takvo pobuđivanje ovisi o širini zabranjene zone. Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpći i preostale šupljine u valentnoj vrpći mogu reagirati s elektron - donorima i elektron - akceptorima koji su adsorbirani na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica. Također, može doći i do rekombinacije elektrona i šupljina s oslobađanjem energije. Kada se elektroni fotoekscitiraju, stvoreni par elektrona (e_{CB}^-) i šupljina (h_{VB}^+) može reagirati na nekoliko različitih načina. Jedan od tih načina je prijenos naboja na molekule adsorbirane na površini poluvodiča u otopini ili plinovitoj fazi. U slučaju inertnog poluvodiča koji ne reagira kemijski, a prijenos naboja na adsorbirane molekule je stalan, rezultira egzotermnim procesom poznatim kao heterogeni fotokatalitički proces [29]. Na slici 1. prikazan je mehanizam heterogene fotokatalize.

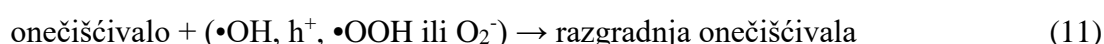
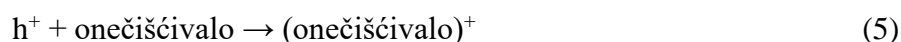


Slika 1. Mehanizam heterogene fotokatalize [28]

Proces heterogene fotokatalize obuhvaća tri glavna koraka:

- 1) apsorpciju svjetla i nastajanje parova elektron - šupljina,
- 2) odvajanje nositelja naboja, i
- 3) reakcije oksidacije i redukcije na površini poluvodiča [30].

Kada poluvodič apsorbira svjetlost energije jednake ili veće od energije zabranjene zone poluvodiča, elektroni (e^-) se pobude iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu, ostavljajući šupljine (h^+) iza sebe. Zatim pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine generirane u valentnoj vrpci migriraju prema površini poluvodiča uz istovremenu međusobnu rekombinaciju do koje dolazi zbog elektrostatske sile interakcije, vodećih fotona ili reproduktivne topline. Nadalje, elektroni u vodljivoj vrpci pokreću reakciju redukcije i reduciraju akceptorske vrste, dok u isto vrijeme šupljine migriraju na površinu valentne vrpce te pokreću reakciju oksidacije. Kroz niz reakcija (jednadžbe 2-11), uključujući stvaranje hidroksilnih radikala, fotokataliza može razgraditi različite vrste organskih onečišćivala i transformirati ih u manje štetne ili bezopasne produkte [30].



2.4.2. Fotokatalizatori

Elektromagnetska zračenja pojavljuju se u obliku valova raznih valnih duljina i frekvencija te čine elektromagnetski spektar. Ultraljubičasto (UV) zračenje oblik je elektromagnetskog zračenja koje emitiraju Sunce i umjetni izvori u rasponu valnih duljina od 100-400 nm. UV zračenje može se podijeliti u tri osnovne skupine: UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) i UVC (100-280 nm). Važno je napomenuti da veći dio UVB i gotovo svo UVC zračenje iz Sunčevog spektra apsorbiraju ozon, vodena para, kisik i ugljikov dioksid u atmosferi Zemlje prije nego što stigne do njene površine. Ovo apsorpiranje djeluje kao prirodni zaštitni sloj koji sprječava da veći dio ovog štetnog UV zračenja dosegne površinu Planeta. Smanjenje ozonskog omotača, što može biti posljedica ljudske aktivnosti i emisije štetnih tvari, može rezultirati povećanom izloženošću UV zračenju na površini Zemlje, što može imati ozbiljne posljedice za zdravlje ljudi i okoliš [31].

Fotokatalizatori su poluvodiči, odnosno tvari koje pomoću apsorpcije kvanta svjetlosti (fotona) stvaraju parove elektron-šupljina i vrše kemijske transformacije sudionika reakcije te se regeneriraju nakon svakog ciklusa takvih interakcija [28]. Kako bi uopće došlo do apsorpcije fotona, energija fotona trebala bi biti jednaka ili veća od energije prijelaza fotokatalizatora, a ona je važna zbog stvaranja nositelja naboja (elektrona i šupljina) koji sudjeluju u redoks reakcijama za razgradnju toksičnih tvari, adsorbiranih na površini fotokatalizatora. Paralelno sa prethodno rečenim dolazi do proizvodnje hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$) koji djeluju kao jaki oksidansi te razgrađuju toksične tvari [26].

Fotokatalizatori koji su aktivni pod Sunčevom svjetlošću od velike su važnosti kod uklanjanja organskih onečišćivala u okolišu. Najpoželjniji fotokatalizatori su oni koji mogu u potpunosti razgraditi onečišćivala pri niskim koncentracijama. Fotokatalizatori aktivni unutar vidljivog dijela zračenja ne moraju nužno biti poluvodiči s uskom zabranjenom zonom, već mogu uključivati poluvodiče s širokom zabranjenom zonom u kombinaciji s nanočesticama plemenitih metala [32]. Neke od karakteristika izvrsnog poluvodičkog fotokatalizatora su: fotoaktivan, sposoban apsorbirati UV te vidljivi dio zračenja, biološki i kemijski inertan, fotostabilan, jeftin, netoksičan [33]. Oksidi metala imaju široku primjenu u rješavanju okolišnih problema zbog mogućnosti stvaranja nositelja naboja kada su izloženi svjetlosti. Oksidi metala imaju odgovarajuću elektronsku strukturu, svojstvo apsorpcije svjetlosti te svojstvo transporta naboja [32].

Za pročišćavanje otpadnih voda koriste se fotokatalizatori od poluvodičkih i nanohibridnih materijala kao što su TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CuO , SrTiO_3 , Bi_2WO_6 , WO_3 , CdS , MoS_2 , $\text{Ag/Ag}_2\text{Te}$ itd. Međutim, najviše se primjenjuju TiO_2 i ZnO zbog visoke zastupljenost, netoksičnosti, ekonomske izvedivost, kemijske i toplinske stabilnosti, ekološke prihvatljivost, a najvažnije od svega zbog optičkih i električnih karakteristika [26].

Titanijev dioksid (TiO_2)

Titanijev dioksid (slika 2.), poznat kao titanijev (IV) oksid, TiO_2 , bijela je krutina molarne mase $79,866 \text{ g mol}^{-1}$. Titanijev dioksid ima široku primjenu. Netoksičan je pa se koristi u mnogim kozmetičkim proizvodima, kao što su kreme za sunčanje, ruževi za usne, sapuni, paste za zube i drugi. Primjenjuje se i u farmaciji te prehrambenoj industriji, gdje se koristi kao umjetno bijelo bojilo za hranu E171, a može se pronaći i u omotima za pojedine mesne prerađevine [34].



Slika 2. Titanijev dioksid [34]

Fotokatalitička svojstva TiO_2 proizlaze iz stvaranja fotoinduciranih nosača naboja koji nastaju apsorpcijom ultraljubičastog (UV) zračenja dovoljno velike energije ovisno o širini zabranjene zone. Fotogenerirane šupljine u valentnoj vrpici difundiraju na površinu TiO_2 i reagiraju s adsorbiranim molekulama vode, stvarajući hidroksilne radikale ($\bullet\text{OH}$). Fotogenerirane šupljine i hidroksilni radikali oksidiraju organske molekule na površini TiO_2 . Za to vrijeme elektroni u vodljivoj vrpici sudjeluju u procesima redukcije, pri čemu obično reagiraju s molekularnim kisikom iz zraka dajući superoksidne radikalne anione ($\bullet\text{O}_2^-$). Uz to, površina TiO_2 postaje superhidrofilna ako je kontaktni kut pod UV zračenjem manji od 5° . Superhidrofilnost je uzrokovana promjenama kemijske konformacije površine. Većina šupljina se naknadno troši izravnom reakcijom s adsorbiranim organskim molekulama ili adsorbiranom vodom, stvarajući $\bullet\text{OH}$ radikale. Međutim, mali dio šupljina zarobljen je u rešetki kisika i može reagirati sa samim TiO_2 što slabi veze između titanijevih i kisikovih iona. Molekule vode mogu zatim prekinuti te veze, stvarajući nove hidroksilne skupine. Jednostruko koordinirane OH skupine nastale UV-svjetlosnim zračenjem termodinamički su manje stabilne i imaju veliku površinsku energiju, što dovodi do stvaranja superhidrofilne površine [35].

TiO_2 se može primjenjivati u obliku suspenzije ukoliko se radi o preliminarnim istraživanjima ili može biti imobiliziran na odgovarajući nosač. TiO_2 u obliku suspenzije pokazuje brojne prednosti, kao što su stabilnost, kemijska inertnost, velika površina dostupna za provođenje reakcije i veća sposobnost oksidacije u odnosu na TiO_2 imobiliziran na odgovarajući čvrsti nosač. Međutim, naknadna separacija fotokatalizatora od produkata fotorazgradnje, što je dugotrajan proces koji iziskuje velike troškove, glavno je tehničko ograničenje TiO_2 u obliku suspenzije. Dodatan problem je i velika disperzija zračenja, posebice u uvjetima povećane koncentracije fotokatalizatora u suspenziji, što dovodi do smanjenja učinkovitosti procesa. Imobiliziranje TiO_2 na učinkovite nosače, kao što su staklo, nehrđajući čelik, keramika, SiO_2 , zeolit, aktivni ugljen ili polimeri učinkovito je rješenje prethodno opisanog problema. Do sada su provedena mnoga istraživanja u kojima je istražena mogućnost imobilizacije TiO_2 na različite inertne nosače. Međutim, još uvijek postoje brojni problemi vezani uz imobilizaciju, kao što su nedovoljna mehanička stabilnost zbog pucanja fotokatalitičkog sloja, gubitak mase fotokatalitički aktivne komponente tijekom rada u uvjetima recirkulacije reakcijske smjese i dr. koji još uvijek nisu uspješno riješeni [36].

2.4.3. Kinetika fotokatalitičkih reakcija

Određivanje kinetike reakcije od iznimne je važnosti radi utvrđivanja optimalnih uvjeta, odnosno radnih uvjeta fotokatalitičkih procesa. Stoga, kinetička analiza može poslužiti za potvrdu valjanosti predloženog mehanizma. Matematička funkcija koja opisuje ovisnost brzine reakcije o različitim parametrima obično se podrazumijeva pod terminom kinetički model [37].

Kinetika fotokatalitičke razgradnje najčešće se opisuje Langmuir – Hinshelwoodovim (L-H) mehanističkim modelom. U svom najjednostavnijem obliku, L-H reakcijska shema opisuje reakcijski korak u kojem se reaktant R reverzibilno adsorbira na aktivnom mjestu S , stvarajući adsorpcijski kompleks C . U drugom koraku, adsorpcijski kompleks može prelaziti u produkt P putem ireverzibilne transformacije, dok aktivno mjesto slobodno adsorbira drugu molekulu reaktanta. Ovaj proces adsorpcije može se opisati sljedećim izrazom (12):



gdje su k_a , k_d i k_{cat} konstante za korake adsorpcije, desorpcije i fotokatalitičke reakcije [37].

L-H model navodi da je brzina fotokatalitičke reakcije proporcionalna udjelu površine katalizatora koju pokrivaju molekule reaktanta, što se može opisati sljedećom jednačbom (13):

$$r = \frac{dc}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K c}{1 + K c}, \quad (13)$$

gdje je r brzina fotokatalitičke reakcije, c koncentracija organskih vrsta, t vrijeme, k_r konstanta brzine reakcije, θ_x pokrivenost površine organskim supstratom, a K Langmuirova adsorpcijska konstanta. Primjenjivost jednačbe ovisi o nekoliko pretpostavki:

- 1) Reakcijski sustav je u dinamičkoj ravnoteži.
- 2) Reakcija se odvija na površini katalizatora.
- 3) Međudjelovanje međuprodukta i drugih reaktivnih vrsta kisika za aktivne površinske točke katalizatora nije ograničavajuća.

Ako su ove pretpostavke valjane, reakcijski mehanizam uključuje aktivna mjesta (centre), organske molekule i njihove međuprodukte, parove elektron-šupljina i reaktivne kisikove vrste. Za većinu fotokatalitičkih reakcija u vodi k_r je reda veličine od 10^6 do 10^9 M s^{-1} , dok K parametar označava adsorpcijski kapacitet katalizatora. Jednačba (13) može biti eksplicitno

riješena za vrijednost t koristeći diskretne promjene c od početne koncentracije do referentne točke izrazom (14):

$$\ln \frac{c}{c_0} + K(c - c_0) = -k_r K t \quad (14)$$

K -vrijednost se može dobiti pomoću lineariziranog oblika jednadžbe (13), gdje je $\frac{1}{r}$ prikazano u odnosu na $\frac{1}{c}$:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K c_0} \quad (15)$$

Važno je napomenuti da stvarna K -vrijednost dobivena iz lineariziranog dijagrama $\frac{1}{r}$ u odnosu na $\frac{1}{c}$ može biti značajno manja, a do tog dolazi zbog razlika u fenomenima adsorpcije i desorpcije tijekom tamnog i osvijetljenog razdoblja. Konstanta brzine prvog reda može se prikazati jednadžbom (16) ukoliko je koncentracija organskih tvari niska (u mM), odnosno jednadžba (13) prelazi u:

$$-\frac{dc}{dt} = k_r K c = k' c \quad (16)$$

Preuređivanjem i integriranjem jednadžbe (16) dobiva se tipičan model pseudo-prvog reda, kao što je prikazano u jednadžbi (17):

$$c = c_0 e^{-k' t} \quad (17)$$

ili linearizacijom jednadžbe (17) prelazi u jednadžbu (18):

$$\ln \frac{c_0}{c} = -k_r K t = k' t \quad [38] \quad (18)$$

2.5. Utjecaj procesnih uvjeta na fotorazgradnju

Količina katalizatora

Povećanje količine katalizatora obično dovodi do povećane fotomineralizacije onečišćivala u vodi. To je posljedica veće izloženosti aktivnih mjesta na fotokatalizatoru koja adsorbiraju više fotona pod utjecajem zračenja, generirajući više •OH radikala i pozitivnih šupljina. Dolazi do povećanja stope razgradnje onečišćivala iz razloga što hidroksilni radikali i pozitivne šupljine sudjeluju u fotokatalitičkoj reakciji.

Pri nižim količinama katalizatora veći dio sunčevog svjetla prolazi kroz otopinu bez interakcije, dok samo mali dio katalizatora sudjeluje u reakciji. S druge strane, prekomjerna količina katalizatora, koja prelazi određeni prag, može usporiti brzinu fotorazgradnje onečišćujućih tvari. Postoje nekoliko mogućih razloga za ovo usporavanje. Prvi, veća količina katalizatora može uzrokovati zamućenost otopine, što blokira UV zračenje i povećava raspršivanje svjetla što uzrokuje smanjenje broja aktivnih fotokatalitičkih čestica, odnosno smanjuje se stopa razgradnje. Drugi mogući razlog je aglomeracija nanočestica u visokoj koncentraciji u otopini, što dovodi do smanjenja broja dostupnih aktivnih površinskih mjesta za reakciju [26].

Količina onečišćivala

Postotak razgradnje u fotokatalitičkoj reakciji uglavnom ovisi o količini organskog onečišćenja adsorbiranog na površini fotokatalizatora, dok ne pokazuje značajnu ovisnost o količini prisutnoj u vodenom mediju. Također, nastanak i reakcija •OH radikala s onečišćivalima ovise o stupnju razgradnje. Učinkovitost adsorpcije na fotokatalizatoru također ovisi o početnoj koncentraciji onečišćujućih tvari te raste porastom koncentracije onečišćujućih tvari. Efikasnost fotorazgradnje povećava se kada se više molekula onečišćivala pobuđuje svjetlosnim zračenjem, a to se može postići adsorpcijom onečišćivala visoke početne koncentracije.

Međutim, postoji granica početne koncentracije onečišćujućih tvari iznad kojeg se smanjuje učinkovitost fotorazgradnje, a to smanjenje se događa jer pri potpunom zasićenju površine fotokatalizatora molekulama onečišćenja te molekule apsorbiraju značajan dio svjetla umjesto da se fotokatalizator aktivira zračenjem. Ovime se smanjuje broj fotona koji dopiru do površine katalizatora te se smanjuje broj hidroksilnih ionskih radikala i stvaranje pozitivnih šupljina, budući da su aktivna mjesta zauzeta s molekulama onečišćenja i postaju nedostupna za fotokatalizu [26].

Utjecaj pH

pH reakcijskog medija značajno utječe na brzinu fotorazgradnje onečišćujućih tvari, dok pH otopine utječe na površinski naboj, stupanj ionizacije, aglomeraciju, oksidacijski potencijal valentne vrpce fotokatalizatora i adsorpciju onečišćivala. Objašnjenje učinka pH na učinkovitost fotorazgradnje je kompleksno zbog tri glavna čimbenika koji utječu na samu fotorazgradnju:

- (a) oksidacija onečišćivala zbog visokog oksidacijskog potencijala pozitivnih šupljina,
- (b) djelovanje hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$), i
- (c) redukcija onečišćivala putem elektrona iz vodljive vrpce.

Kada se pH otopine poveća iznad izoelektrične točke fotokatalizatora dolazi do nastanka negativnog naboja na površini fotokatalizatora. Tako negativno nabijeni fotokatalizator privlači kationska onečišćivala iz otopine putem elektrostatske interakcije, što direktno utječe na količinu prijenosa elektrona između onečišćivala i fotokatalizatora u svrhu fotorazgradnje.

Kod nižih pH vrijednosti (ispod nulte točke naboja fotokatalizatora) dolazi do protoniranja funkcionalnih skupina na fotokatalizatoru, inducirajući pozitivan naboj na površini, čime privlači anionska onečišćivala. U alkalnim uvjetima glavnu ulogu imaju hidroksilni radikali, dok u kiselim uvjetima pozitivne šupljine s visokim oksidacijskim potencijalom koje su odgovorne za fotorazgradnju.

Povećanjem pH vrijednosti, generiranje $\bullet\text{OH}$ radikala postaje olakšano reakcijom pozitivnih šupljina i hidroksilnih iona, što također povećava učinkovitost razgradnje. Međutim, učinkovitost fotorazgradnje smanjuje se pri previsokom pH ($\text{pH} > 11$) jer višak hidroksilnih iona počinje konkurirati onečišćivalima za adsorpciju na površini katalizatora i/ili neutralizaciju kiselih mjesta na fotokatalizatoru. Pri pre niskom pH smanjuje se stupanj fotorazgradnje jer dolazi do protonacije onečišćujućih tvari, odnosno izbjegava se adsorpcija, točnije nedostupni su hidroksilni ioni koji su potrebni za fotokatalitičku reakciju [26].

Utjecaj oksidansa

Fotokatalitička reakcija može biti poboljšana putem odgode perioda rekombinacije generiranih elektrona i šupljina pod utjecajem Sunčevog svjetla. Oksidansi (npr. H_2O_2 , NaOCl , KBrO_3 , HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) se koriste kao spojevi koji se dodaju u reakciju kao ireverzibilni akceptori elektrona kako bi se smanjila rekombinacija elektrona i šupljina u vodljivoj vrpici. Ovi oksidansi generiraju intermedijarne radikale koji potiču fotokatalitičku oksidaciju organskih onečišćivala. Iz tog razloga oksidansi su snažno oksidacijsko sredstvo i hvatači elektrona koji poboljšavaju fotokatalitičku učinkovitost na nekoliko načina:

- a) smanjenjem vremena rekombinacije para elektron-šupljina,
- b) povećanjem stvaranja hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$) za razgradnju, i
- c) generiranjem oksidirajućih vrsta kako bi se povećala brzina oksidacije.

Međutim, utjecaj oksidansa treba pažljivo razmotriti, jer mogu imati negativan učinak na fotokatalitičku oksidaciju onečišćivala, ovisno o specifičnim eksperimentalnim uvjetima. Stoga je nužno optimirati koncentraciju oksidansa kako bi se postigla efikasna razgradnja organskih onečišćivala [26].

Utjecaj temperature

Fotokatalitičke reakcije se uobičajeno izvode pri sobnoj temperaturi. Temperatura reakcije može rasti jer može doći do oslobađanja energije tijekom reakcije razgradnje i rekombinacije elektronskih parova i šupljina. Povećanje temperature reakcije često rezultira povećanjem stope fotokatalitičke razgradnje. U pravilu granica temperature za fotokatalitičke reakcije iznosi $\geq 80^\circ\text{C}$, budući da se nakon te temperature obično primjećuje smanjenje brzine fotorazgradnje. Upravo to smanjenje fotorazgradnje nastaje zbog nepovoljne egzotermne adsorpcije onečišćivala, što uzrokuje manji kapacitet za razgradnju. Visoka temperatura ($\geq 80^\circ\text{C}$) također može uzrokovati skraćenje vijeka trajanja nositelja naboja, povećavajući rekombinaciju. Stoga, ako temperatura reakcije dosegne 80°C , potrebno je unutarnje hlađenje u sustavu.

S druge strane, preniska temperatura reakcijskog medija ($< 20^\circ\text{C}$) također nije povoljna za fotokatalitičke reakcije mineralizacije onečišćivala zbog povećanja prividne energije aktivacije. Kao optimalan raspon temperature za fotorazgradnju organskih onečišćivala smatra se raspon od 20 do 80°C . Ovaj raspon temperature pokazuje nisku prividnu energiju aktivacije i gotovo ne ovisi o brzini razgradnje. To znači da se u tom rasponu postiže najefikasnija fotokatalitička razgradnja organskih onečišćivala [26].

Utjecaj intenziteta zračenja

Poluvodički materijal koji djeluje kao fotokatalizator u fotokatalitičkoj reakciji apsorbira svjetlost kako bi inicirao reakciju. Energija svjetlosti mora biti jednaka ili veća od energijske udaljenosti između vrpce fotokatalizatora kako bi se pobudio elektron iz valentne u vodljivu vrpcu, ostavljajući za sobom pozitivne šupljine u valentnoj vrpce. Ovi nositelji naboja dodatno sudjeluju u stvaranju slobodnih radikala koji razgrađuju onečišćivala pa prema tome i intenzitet svjetlosnog zračenja utječe na brzinu fotorazgradnje.

Povećanje intenziteta svjetla povećava vjerojatnost pobuđivanja elektrona. Međutim, rekombinacija nositelja naboja također predstavlja izazov. Pri niskom intenzitetu svjetla (0-20 mW/cm²) odvajanje nositelja naboja i rekombinacija konkuriraju jedno drugome, što rezultira manjim brojem stvorenih slobodnih radikala pa samim time negativno utječe na brzinu razgradnje onečišćivala. U takvim uvjetima mineralizacija molekula onečišćivala raste linearno s povećanjem intenziteta svjetla.

U uvjetima umjerenog intenziteta svjetla (oko 25 mW/cm²) brzina razgradnje znatno ovisi o kvadratnom korijenu intenziteta svjetla. Nadalje, pri visokom intenzitetu svjetla brzina razgradnje postaje neovisna o intenzitetu, budući da frekvencija odvajanja nositelja naboja postaje dominantna u odnosu na brzinu rekombinacije. Ovo poboljšanje fotorazgradnje ima svoju granicu jer su aktivacijska mjesta na katalizatoru konstantna i ne povećavaju se s rastom intenziteta svjetla. Prema svemu navedenom postotak fotorazgradnje može se povećati povećanjem intenziteta svjetlosnog zračenja [26].

2.6. Eksperimentalni plan

Statističko planiranje eksperimenta (engl. *Design of Experiments*, DOE) je učinkovit postupak planiranja koji se temelji na mijenjaju jedne ili više varijabli procesa kako bi se promatrao učinak tih promjena na rezultat (varijable odgovora). Prvi korak u eksperimentalnom dizajniranju je odabir jedne ili više veličina koje najbolje opisuju djelovanje sustava kao cjeline. Ta veličina je rezultat rada cijelog sustava i ona se naziva zavisna varijabla. Također, treba odrediti i one veličine čije promjene imaju utjecaj na zavisnu varijablu, a one se nazivaju nezavisne varijable ili faktori, k . Broj vrijednosti koje faktor može poprimiti je ograničen i većinom mali. Faktori moraju biti diskretni, a mogu biti ili kvalitativni (kategorički) ili kvantitativni (numerički). Broj različitih vrijednosti koje nezavisna varijabla može poprimiti naziva se nivo, L . Broj i složenost eksperimenata ovisi o broju nezavisnih varijabli i broju različitih vrijednosti koje može poprimiti svaka od njih [39]. Jedna od metoda statističkog planiranja eksperimenta koja se često koristi naziva se Box-Behnken plan.

Box-Behnken plan (engl. *Box-Behnken design*, BBD), koji su razvili Box i Behnken 1980. godine, korisna je metoda za razvoj površine odziva drugog reda te je nezavisan kvadratni plan koji ne sadrži ugrađeni faktorski ili djelomični faktorski plan. Ovaj plan je rotirajuće prirode koja zahtijeva tri razine svakog faktora (parametra) koji se prikazuju korištenjem kodiranih vrijednosti kao -1, 0 i 1, pri čemu razina 0 označava sredinu procesnog prostora. Procesne točke, odnosno unaprijed definirane kombinacije procesnih parametara, nalaze se na

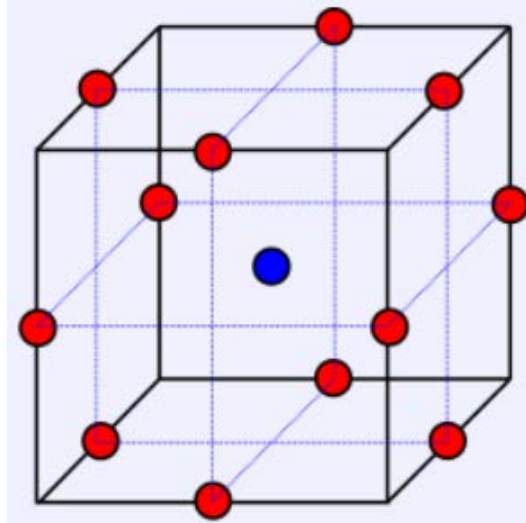
sredini rubova procesnog prostora te u njegovom središtu [40]. Broj eksperimenata (N) potrebnih za izvedbu BBD-a definiran je sljedećim izrazom (19):

$$N = 2k(k - 1) + C_0, \quad (19)$$

gdje je k broj parametara, a C_0 je broj središnjih točaka. Ovaj plan se ne koristi kod eksperimenata u kojima su vrijednosti parametara na najvišim ili najnižim razinama, odnosno koji se izvode u ekstremnim uvjetima jer u određenim situacijama takvi eksperimenti mogu biti teško izvedivi ili nemogući [41]. Međutim BBD se koristi za eksperimente s više od dva faktora i kada se pretpostavlja da se optimalne vrijednosti parametara nalaze unutar srednjeg raspona faktora [42]. Jedna od negativnih strana BBD-a je što ima ograničenu sposobnost za ortogonalno slaganje blokova i što je neprikladan za sekvencijalne eksperimente iz razloga što nema ugrađen faktorski plan. Nakon prikupljanja eksperimentalnih podataka provodi se statistička analiza, a potom se razvija jednadžba drugog reda (20) koja predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine [40].

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (20)$$

Shema Box-Behnken plana prikazana je na slici 3.



Slika 3. Box-Behnken plan [40]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada bio je ispitati kako različiti parametri, u ovom slučaju pH, izvor zračenja i tip oksidansa utječu na učinkovitost fotorazgradnje insekticida u vodenoj otopini. Modelna komponenta bila je insekticid imidakloprid, dok je čaša od 100 mL poslužila kao šaržni reaktor u kojem su se odvijale reakcije. Praškasti TiO_2 je fotokatalizator koji se koristio te kao izvori zračenja UVA i UVC.

Kako bi se eksperiment mogao izvesti, potrebno je prije samog početka napraviti njegov plan pomoću statističkog paketa Design-Expert, točnije koristio se Box-Behnken plan s tri nezavisne varijable na tri razine (-1,0,1). Prema BBD-u dobiveno je 15 eksperimenata sa različitim kombinacijama parametara što je prikazano tablicom 3.

Tablica 3. Plan eksperimenta:

Oznaka eksperimenta	pH	Izvor zračenja	Tip oksidansa
FR1	-1	0	-1
FR2	-1	-1	0
FR3	0	0	0
FR4	0	0	0
FR5	0	0	0
FR6	1	0	1
FR7	1	0	-1
FR8	1	-1	0
FR9	0	-1	1
FR10	0	1	1
FR11	-1	0	1
FR12	0	1	-1
FR13	1	1	0
FR14	-1	1	0
FR15	0	-1	-1

Nadalje, usmenim dogovorom na osnovi prethodnih iskustava određene su kodirane vrijednosti (-1,0,1) za svaki pojedini parametar što je prikazano tablicom 4.

Tablica 4. Kodirane vrijednosti za svaki parametar:

Parametar	-1	0	1
pH	4	6,5	9
Izvor UV zračenja	Arcadia UVA	Pen-Ray UVA	Pen-Ray UVC
Tip oksidansa	Bez oksidansa	K ₂ S ₂ O ₈	NaOCl

U tablici 5. prikazane su kemikalije koje su korištene u ovom eksperimentu.

Tablica 5. Popis kemikalija:

Naziv	Formula	Proizvođač
Ultračista voda	H ₂ O	-
Titanijev dioksid	TiO ₂ -UREA	Degussa/Evonik
Imidaklopid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	Chromos Agro
Kalijev persulfat	K ₂ S ₂ O ₈	Sigma-Aldrich
Natrijev hipoklorit	NaOCl	T.T.T. d.o.o.

3.1. Opis eksperimentalnog sustava i provedba mjerenja

Eksperimenti su provedeni pri sobnoj temperaturi u čaši od 100 mL koja je predstavljala šaržni reaktor kao što je već ranije spomenuto. Također, za eksperiment korištena je vodena otopina imidakloprida koja se pripremila na način da se u tikvicu volumena 1000 mL dodala ultračista voda i 10 µL Boxer 200 SL 200 g/L otopine imidakloprida početne koncentracije 10 ppm. Nadalje u čašu je dodano 80 mL vodene otopine imidakloprida koja se zatim stavila na magnetsko miješalo te pomoću pH-metra određivala pH vrijednost prema BBD planu. Zatim se na analitičkoj vagi izvagao praškasti fotokatalizator TiO₂-UREA koji se dodao u vodenu otopinu imidakloprida te se pratilo vrijeme od 30 minuta radi postizanja ravnotežne adsorpcije reaktanata na površini fotokatalizatora. U međuvremenu, kvarcna epruveta postavljena je na stalak u koju je stavljena odgovarajuća lampa. Korištene su Pen-Ray UVA, Pen-Ray UVC i Arcadia UVA lampe koje su predstavljale izvor zračenja.

Nakon postignute adsorpcije, dodao se odgovarajući oksidans (NaOCl, K₂S₂O₈ ili bez oksidansa), uronila se epruveta sa lampom u sredinu čaše te se obložila aluminijskom folijom u svrhu sprječavanja gubitka zračenja. Eksperimentalno mjerenje provodilo se u trajanju od

120 minuta. Alikvot se uzimao pomoću šprice u 0., 15., 30., 45., 60., 90. i 120. minuti te su uzorci pohranjeni u vijale koje su dalje išle na analizu. Također, važno je spomenuti kako se svaki uzorak profiltrirao kroz filter kako ne bi došlo do začepljenja sustava za analizu i eksperimentalnih pogrešaka.

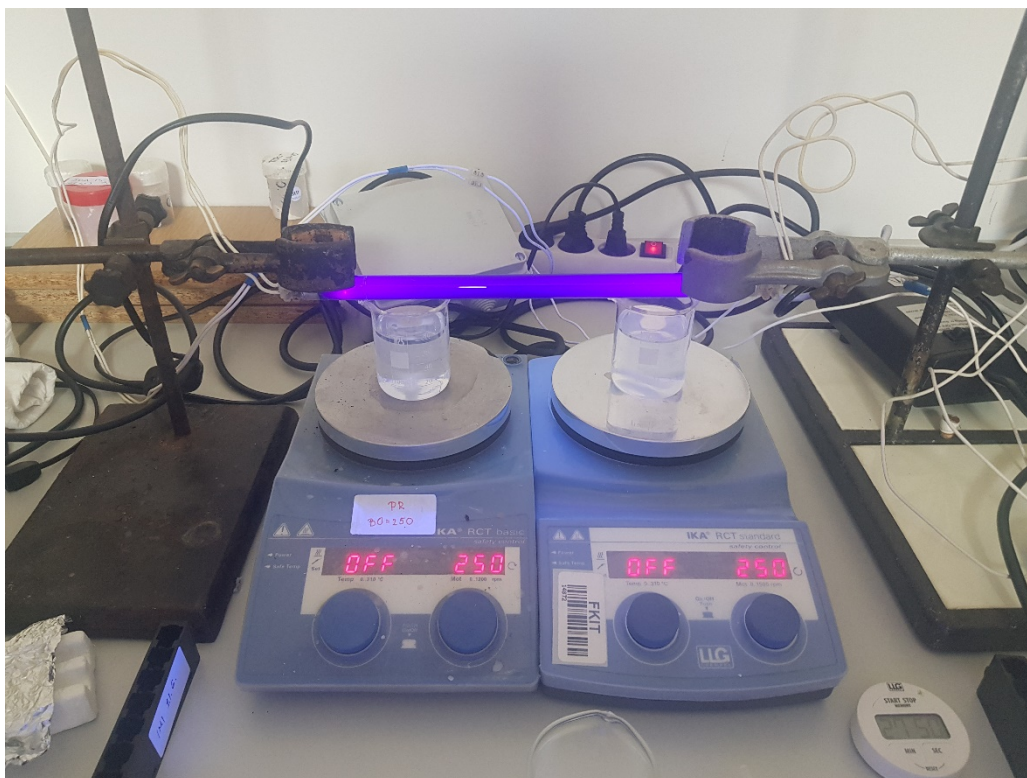
Uz navedenih 15 eksperimenata, izvodila su se još tri dodatna eksperimenta na isti način kako je prethodno opisano. Prvi eksperiment provodio se pri pH=9 uz NaOCl kao oksidans i UVC kao izvor zračenja. Drugi i treći eksperiment (fotoliza) provodili su se radi usporedbe pri pH=6,5 uz NaOCl kao oksidans te UVA i UVC kao izvori zračenja, međutim bez dodatka fotokatalizatora. Tablicom 6. dan je pregled reakcijskih uvjeta, dok je slikama 4. i 5. prikazana izvedba eksperimentalnog sustava.

Tablica 6. Reakcijski uvjeti:

Koncentracija imidakloprida	10 ppm
Volumen vodene otopine imidakloprida	80 mL
Masa fotokatalizatora TiO ₂ -UREA	2 mg
Koncentracija oksidansa	1 mM
Masa oksidansa K ₂ S ₂ O ₈	21,6 mg
Volumen oksidansa NaOCl	40 µL
Vrijeme trajanje reakcije	120 min



Slika 4. Eksperimentalni sustav sa Pen-Ray lampom



Slika 5. Eksperimentalni sustav sa Arcadia lampom

Analiza uzoraka

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High performance liquid chromatography*, HPLC) je analitička kemijska tehnika koja se primjenjuje u različitim područjima, a koristi se za razdvajanje kemijskih spojeva u smjesi. Princip rada temelji se na različitoj topljivosti uzorka u mobilnoj (pokretnoj) i stacionarnoj (nepokretnoj) fazi. Spojevi, odnosno uzorci odvajaju se zbog različitih stupnjeva interakcije sa stacionarnom fazom što rezultira različitim vremenom zadržavanja. Nakon što izađu iz kolone, uzorci se očitavaju pomoću detektora, gdje se ti signali zatim pretvaraju, bilježe i prikazuju u kromatogramu pomoću računalnog softvera. HPLC sustav sastoji se od spremnika otapala, pumpe, injektora, kolone, detektora i jedinice za obradu podataka.

U ovom eksperimentu promjena koncentracije, tj. učinkovitost razgradnje imidakloprida u reakcijskoj smjesi pratila se upravo metodom HPLC-a, odnosno analizirani su uzorci pohranjeni u vijale. U tablici 7. prikazani su uvjeti HPLC analize, a slikom 6. HPLC uređaj.

Tablica 7. Uvjeti HPLC analize:

Kolona	Agilent ZORBAX SB C-18
Veličina čestica	5 μm
Dimenzija kolone	46 x 250 mm
Valna duljina detektora	260 nm
Mobilna faza	ACN/H ₂ O (30/70)
Protok kroz sustav	1 mL min ⁻¹
Radna temperatura kolone	40 °C
Volumen injektiranja	100 μL
Trajanje analize	10 min
Tlak u koloni	67 bar



Slika 6. HPLC uređaj

4. REZULTATI I RASPRAVA

Uzroci pohranjeni u vijale analizirali su se HPLC metodom pri čemu su dobivene kromatografske krivulje s pikovima karakteristični za ispitivanu modelnu komponentu, imidaklopid. Na temelju površine ispod pika za pojedini eksperiment dobivene su vrijednosti koncentracija imidakloprida ovisne o vremenu reakcije, t . Ostali rezultati HPLC analize dani su u poglavlju *Prilozi*. Ukupna konverzija imidakloprida na kraju reakcije (120 min) za svaki eksperiment izračunata je preko sljedeće jednadžbe (21):

$$\text{konverzija} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}, \quad (21)$$

gdje je c_{A0} početna koncentracija imidakloprida, a c_A koncentracija imidakloprida u vremenu t .

Također, za svaki eksperiment izračunato je i normalizirano srednje standardno odstupanje (engl. *Root mean square deviation*, RMSD) prikazano jednadžbom (22).

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (y_e - y_t)^2}, \quad (22)$$

gdje N predstavlja broj eksperimenata, y_e eksperimentalne vrijednosti koncentracije imidakloprida i y_t teorijske vrijednosti koncentracije imidakloprida. RMSD vrijednost govori o prosječnom odstupanju eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom te što je ta vrijednost manja, bolje je preklapanje.

Nadalje, provedena je kinetička analiza uz pretpostavku da se fotokatalitička reakcija može opisati kinetikom pseudo-prvog reda koja je izvedena iz L-H obzirom da se koristi mala koncentracija imidakloprida. Korištena je jednadžba (17) preko koje su izračunate konstante brzine reakcije k .

Fotorazgradnja imidakloprida primjenom Pen-Ray UVA lampe

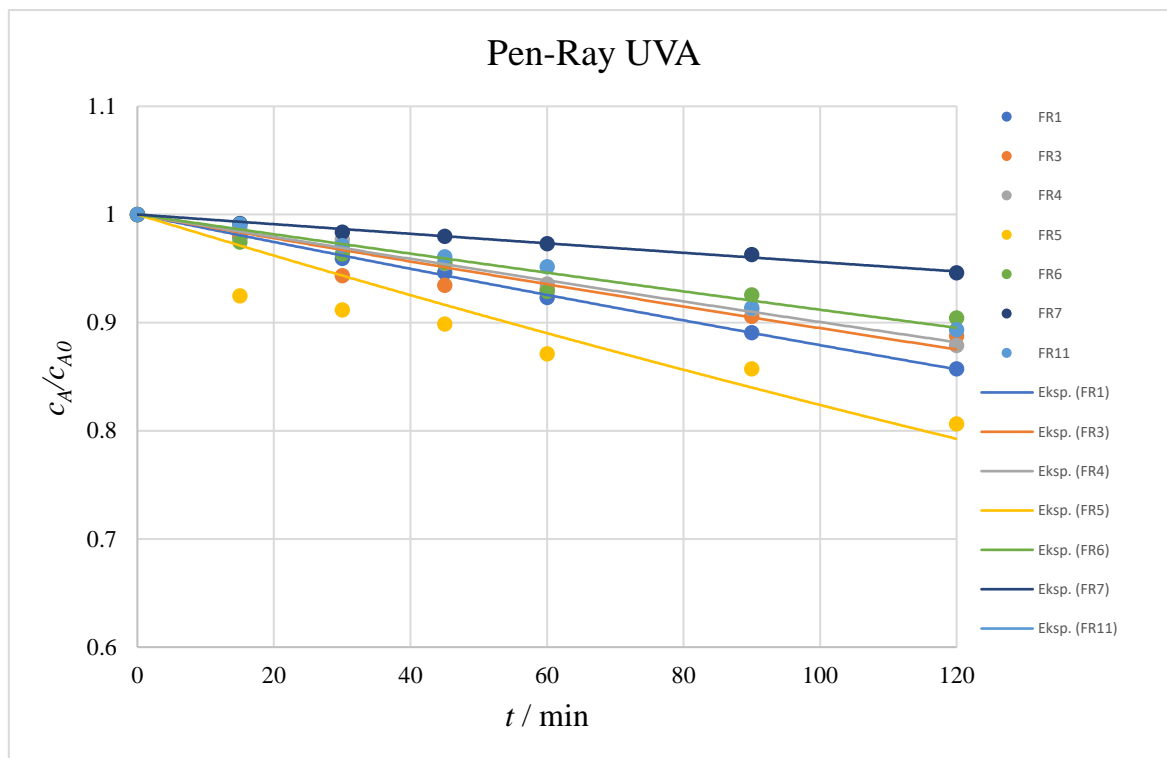
Prema BBD planu provedeno je sedam eksperimenata sa Pen-Ray lampom koja primjenjuje UVA zračenje (365 nm). Izračunate su konverzije, konstante brzine reakcije k i RMSD vrijednosti na temelju rezultata analize pomoću HPLC-a, a iste su prikazane tablicom 8.

Tablica 8. Rezultati provedenih eksperimenata sa Pen-Ray UVA lampom:

Oznaka eksperimenta	pH	Tip oksidansa	Konverzija (%)	k (min^{-1})	RMSD
FR1	4	bez oksidansa	14,26	0,0013	0,002020
FR3	6,5	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	11,20	0,0011	0,012139
FR4	6,5	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	12,09	0,0010	0,004580
FR5	6,5	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	19,35	0,0019	0,045118
FR6	9	NaOCl	9,57	0,0009	0,009670
FR7	9	bez oksidansa	5,39	0,0005	0,003484
FR11	4	NaOCl	10,65	0,0009	0,004276

Na temelju ovih rezultata može se uvidjeti da su vrijednosti konverzije male, odnosno da je došlo do male fotorazgradnje imidakloprida. Najveća konverzija iznosila je 19,35 % pri pH vrijednosti 6,5 uz $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kao oksidans, dok je najmanja iznosila 5,39 % pri pH vrijednosti 9 bez prisustva oksidansa. Gledajući utjecaj pH vrijednosti u kiselim uvjetima konverzija je veća, nego u lužnatim uvjetima što je najbolje vidljivo uspoređujući FR1 i FR7 eksperiment. Što se tiče utjecaja oksidansa na fotorazgradnju, u ovom slučaju teže je pretpostaviti koji zapravo najbolje potiče fotokatalitičku reakciju, stoga bi trebalo napraviti još dodatnih eksperimenata. Međutim, usporedbom eksperimenata FR1 i FR11 može se vidjeti kako je pri istoj pH vrijednosti postignuta veća konverzija bez oksidansa nego uz prisustvo NaOCl oksidansa. Konstanta brzine reakcije k za FR5 eksperiment iznosi $0,0019 \text{ min}^{-1}$ što zapravo odgovara najvećoj vrijednosti konverzije.

Slika 7. grafički prikazuje ovisnost promjene koncentracije imidakloprida o vremenu za eksperimente provedene primjenom Pen-Ray UVA lampom. Iako FR5 eksperiment ima najveću konverziju, na grafu su vidljiva manja odstupanja eksperimentalnih točaka od krivulje, što ukazuje na greške prilikom provođenja ovog eksperimenta.



Slika 7. Usporedba eksperimenata provedenih primjenom Pen-Ray UVA lampom

Fotorazgradnja imidakloprida primjenom Pen-Ray UVC lampe

Primjenom Pen-Ray UVC (254 nm) lampe prema BBD planu provedena su četiri eksperimenata. Također, kao i za UVA zračenje izračunate su konverzije, konstante brzine reakcije k i RMSD vrijednosti što je prikazano tablicom 9.

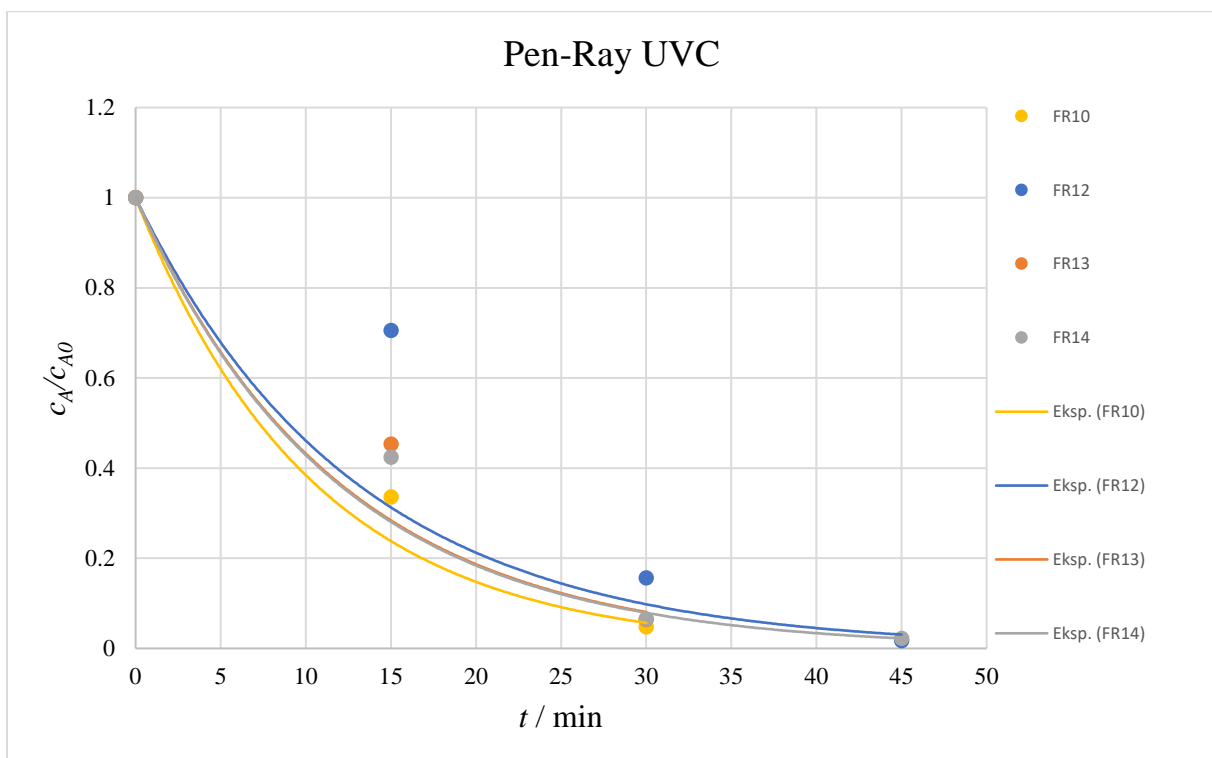
Tablica 9. Rezultati provedenih eksperimenata sa Pen-Ray UVC lampom:

Oznaka eksperimenata	pH	Tip oksidansa	Konverzija (%)	k (min^{-1})	RMSD
FR10	6,5	NaOCl	95,22	0,0956	0,056535
FR12	6,5	bez oksidansa	98,29	0,0774	0,198414
FR13	9	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	93,61	0,0839	0,098044
FR14	4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	99,02	0,0468	0,118986

Prema dobivenim rezultatima prikazanim u tablici 9. može se vidjeti kako se vrijednosti konverzija kreću između 93 % i 99 %. Uspoređujući eksperimente FR13 i FR14 koji su provedeni uz isti oksidans, ustanovljeno je kako je pri nižoj pH vrijednosti veća fotorazgradnja nego pri većoj pH vrijednosti. Također, eksperimentom FR13 postignuta je

najmanja konverzija koja je iznosila 93,61 %, dok je eksperimentom FR14 postignuta najveća konverzija u iznosu od 99,02 %. Eksperimenti FR10 i FR12 provedeni su pri istoj pH vrijednosti, odnosno u blago kiseloj sredini, gdje se za fotorazgradnju imidakloprida oksidans NaOCl pokazao kao manje učinkovitiji nego kad se nije koristio oksidans. Vrijednosti konstanti brzine reakcije k kreću se u rasponu od $0,04 \text{ min}^{-1}$ do $0,1 \text{ min}^{-1}$ što je puno veće nego vrijednosti dobivene korištenjem Pen-Ray UVA lampe. Iako je najveća postignuta konverzija 99,02 %, konstanta brzine reakcije k ne prati ovaj rezultat jer je dobivena najmanja vrijednost u iznosu od $0,0434 \text{ min}^{-1}$, što je nelogično te je mogući razlog tome pogreška u eksperimentalnom radu.

Na slici 8. dan je grafički prikaz usporedbe eksperimenata provedenih primjenom Pen-Ray UVC lampe te se mogu uočiti odstupanja eksperimentalnih točaka od krivulje, što se pripisuje greškama u radu prilikom provođenja eksperimenata. Bez obzira na ove pogreške, upravo ovi eksperimenti daju najbolje rezultate konverzije (preko 90 %), odnosno postignuta je najbolja fotorazgradnja imidiakloprida.



Slika 8. Usporedba eksperimenata provedenih primjenom Pen-Ray UVC lampom

Fotorazgradnja imidakloprida primjenom Arcadia UVA lampe

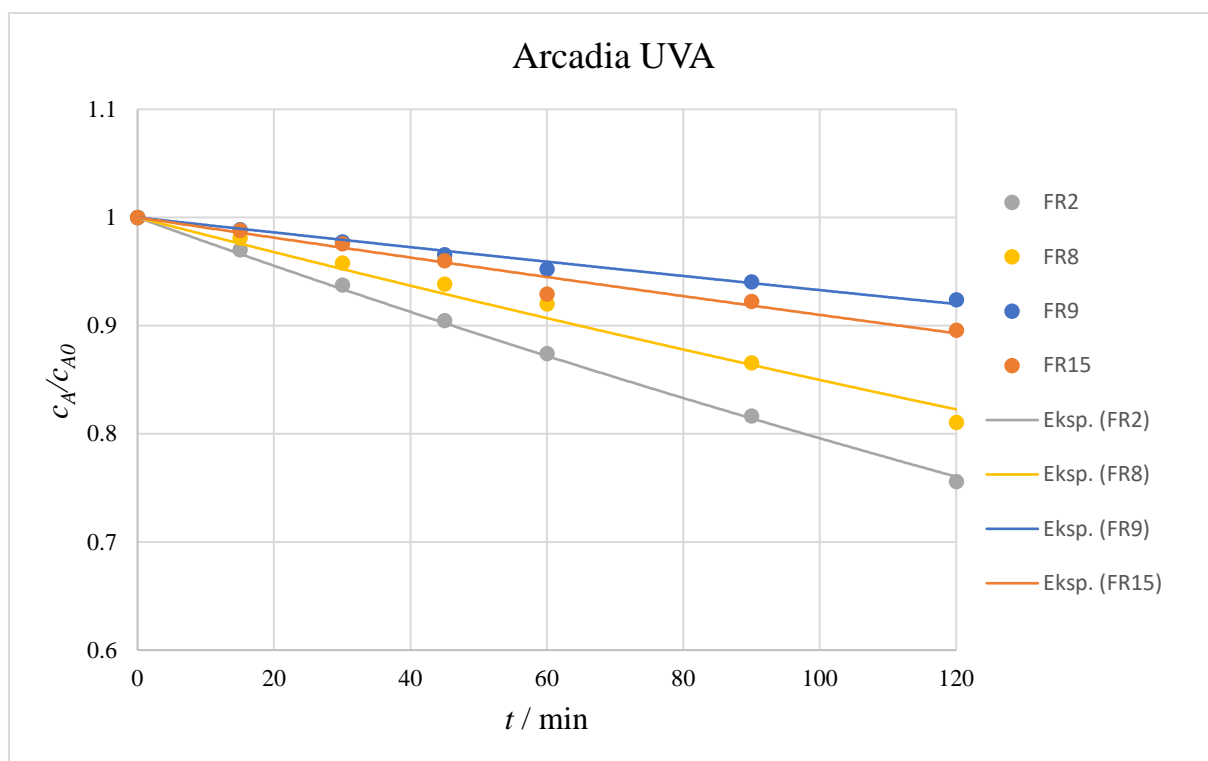
Provedeno je četiri eksperimenta prema BBD planu primjenom Arcadia UVA (320-400 nm) lampe. Ova lampa je predstavljala simulaciju Sunčevog zračenja s određenim udjelom UVA zračenja. U tablici 10. prikazane su dobivene vrijednosti konverzije, konstante brzine reakcije k i RMSD vrijednosti.

Tablica 10. Rezultati provedenih eksperimenata sa Arcadia UVA lampom:

Oznaka eksperimenta	pH	Tip oksidansa	Konverzija (%)	k (min ⁻¹)	RMSD
FR2	4	K ₂ S ₂ O ₈	24,42	0,0023	0,003316
FR8	9	K ₂ S ₂ O ₈	18,94	0,0016	0,008146
FR9	6,5	NaOCl	7,61	0,0007	0,003316
FR15	6,5	bez	10,42	0,0009	0,006934

Uvidom u rezultate dobivene u tablici 10. može se ustanoviti kako je najveća konverzija iznosila 24,42 %, dok je najmanja iznosila 7,61 %, što je slično rezultatima dobivenim u eksperimentima gdje se koristila Pen-Ray UVA lampa. Uz isti oksidans K₂S₂O₈ provedeni su eksperimenti FR2 i FR8 gdje je vrijednost konverzije bila veća u kiseloj sredini, nego vrijednost konverzije u lužnatoj sredini, kao što je slučaj i u prethodno provedenim eksperimentima primjenom Pen-Ray lampi. Pri pH vrijednosti 6,5 provedeni su eksperimenti FR9 i FR15, oksidans NaOCl dao je manju vrijednosti konverzije, nego kad se nije koristio oksidans. U rasponu od 0,0009 min⁻¹ do 0,0023 min⁻¹ kreću se konstante brzine reakcije k , najveća iznosi 0,0023 min⁻¹ što odgovara najvećoj vrijednosti konverzije, dok najmanja iznosi 0,0007 min⁻¹ što ne odgovara najmanjoj vrijednosti konverzije što se pripisuje eksperimentalnim pogreškama.

Grafički prikaz usporedbe eksperimenata provedenih primjenom Arcadia UVA lampe dan je slikom 9. Od svih prethodno navedenih grafova, ovaj graf ima najmanje eksperimentalnih pogrešaka, odnosno eksperimentalne točke najmanje odstupaju od krivulje. Kao što je i očekivano, vrijednosti konverzije u ovim eksperimentima su male.



Slika 9. Usporedba eksperimenata provedenih primjenom Arcadia UVA lampom

Rezultati dodatno provedenih eksperimenata

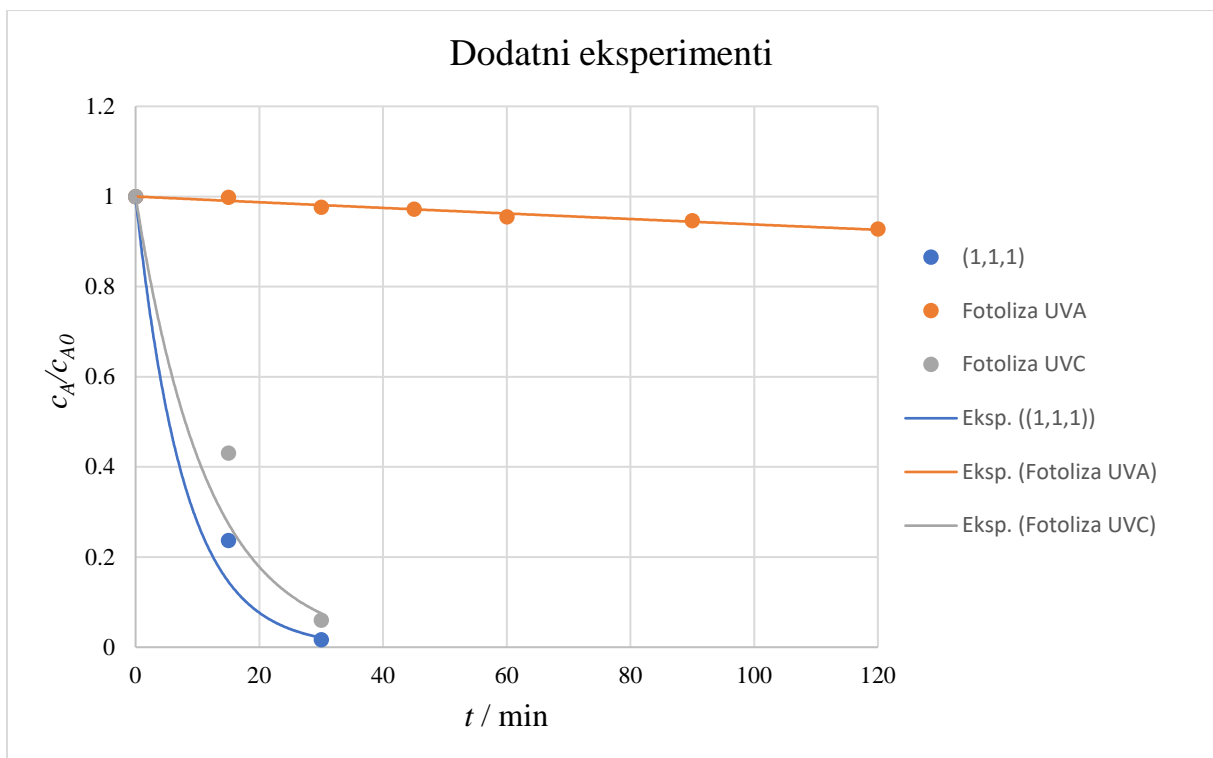
Kao što je spomenuto u eksperimentalnom dijelu, provedeni su dodatni eksperimenti radi usporedbe s provedenih 15 eksperimenata prema BBD planu. U ovim eksperimentima kao izvor zračenja koristile su se Pen-Ray UVA i UVC lampe uz isti oksidans (NaOCl) te nije dodan fotokatalizator TiO_2 na početku eksperimenata u slučajevima fotolize. U tablici 11. prikazane su dobivene vrijednosti konverzije, konstante brzine reakcije k i RMSD vrijednosti.

Tablica 11. Rezultati dodatno provedenih eksperimenata:

Oznaka eksperimenata	pH	Tip oksidansa	Konverzija (%)	k (min^{-1})	RMSD
(1,1,1)	9	NaOCl	98,34	0,1285	0,052745
Fotoliza UVA	6,5	NaOCl	7,21	0,0006	0,005199
Fotoliza UVC	6,5	NaOCl	94,00	0,0862	0,090661

Na temelju rezultata vidljivo je kako UVC izvor zračenja postiže veću vrijednost konverzije te za eksperiment '(1,1,1)' iznosi 98,34 %, dok za eksperiment 'Fotoliza UVC' iznosi 94,00 %. Također, konstante brzine reakcije k prate prethodno navedene konverzije, a iznose $0,1285 \text{ min}^{-1}$ i $0,0862 \text{ min}^{-1}$. Kada se uspoređuju eksperiment '(1,1,1)' i eksperiment 'Fotoliza UVC' uočava se da je ipak konverzija za prvi eksperiment veća, nego za drugi, iako je u prethodnom tekstu rečeno kako se bolja konverzija postiže u blago kiselim uvjetima, dok to ovdje nije slučaj. Razlog tomu pripisuje se dodanom fotokatalizatoru koji prema ovome ima utjecaj, odnosno dobiva se učinkovitija fotorazgradnja imidakloprida, čak i u lužnatoj sredini. Najslabije rezultate pokazao je eksperiment 'Fotoliza UVA', gdje je konverzija svega 7,21 %.

Slikom 10. dan je grafički prikaz usporedbe dodatnih eksperimenata primjenom Pen-Ray UVA i UVC lampi. Najveća odstupanja eksperimentalnih točaka od krivulje imaju eksperimenti u kojima je korištena Pen-Ray UVC lampa, dok kod UVA zračenja postoje minimalna odstupanja.



Slika 10. Usporedba dodatnih eksperimenata primjenom Pen-Ray UVA i UVC lampi

Predloženi model na osnovu DOE

Svrha statističkog planiranja eksperimenta je utvrditi koji faktor je najznačajniji tako što se provedu eksperimentalna ispitivanja, odnosno praćenjem utjecaja pojedinog parametara, kao i njihove međusobne interakcije na sustav. U ovom radu izabran je BBD eksperimentalni plan sa tri faktora na tri razine, pri čemu se ispitivao utjecaj pH (A), izvor zračenja (B) i tip oksidansa (C) na fotorazgradnju imidakloprida (konverzija, tj. odziv sustava). Nulta razina ispitivanih faktora od statističke je važnosti jer predstavlja središnje vrijednosti faktora, stoga se najviše eksperimenata provodilo upravo za nultu razinu. Nakon što su dobivene eksperimentalne vrijednosti odziva sustava, odnosno konverzije, podaci su se unosili u programski paket Design-Expert uz već napravljeni BBD plan. Zatim primjenom analize varijanci (engl. *Analysis of variance*, ANOVA), predlaže se model koji će pokazati signifikantnost dobivenih podataka. ANOVA je metoda koja omogućuje usporedbu više varijabli, odnosno njom se utvrđuje postoji li značajna razlika između srednjih vrijednosti više varijabli. Programskim paketom predložen je kvadratni model za provedene eksperimente. U tablici 12. dane su vrijednosti dobivene ANOVA metodom za kvadratni model.

Tablica 12. Rezultati analize varijance za kvadratni model:

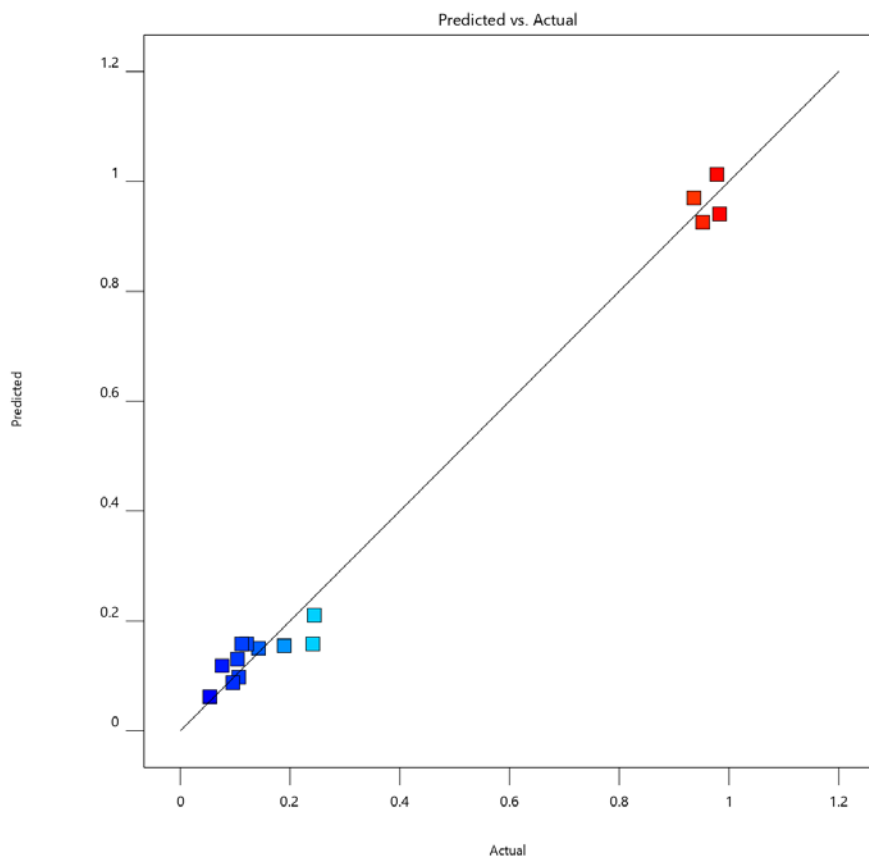
Izvor	Zbroj kvadrata	Stupanj slobode	MSE	F	p
model	2,03	9	0,2254	55,28	0,0002
A - pH	0,0048	1	0,0048	1,18	0,3266
B - izvor zračenja	1,31	1	1,31	320,97	< 0,0001
C - tip oksidansa	0,0004	1	0,0004	0,0864	0,7806
AB	0,0000	1	0,0000	0,0101	0,9237
AC	0,0015	1	0,0015	0,3719	0,5686
BC	$1,711 \cdot 10^{-6}$	1	$1,711 \cdot 10^{-6}$	0,0004	0,9844
A ²	$1,485 \cdot 10^{-7}$	1	$1,485 \cdot 10^{-7}$	0,0000	0,9954
B ²	0,6795	1	0,6795	166,68	< 0,0001
C ²	0,0125	1	0,0125	3,08	0,1397
rezidualno	0,0204	5	0,0041		
provjera modela	0,0099	3	0,0033	0,6322	0,6604
čista pogreška	0,0105	2	0,0052		
ukupno korigirano	2,05	14			

Na temelju rezultata analize varijance vidljivo je kako F-vrijednost iznosi 55,28, čime se zaključuje da je ovaj model signifikantan. Faktor će se smatrati signifikantnim ukoliko je p-vrijednost manja od 0,0500. Stoga je iz tablice 12. vidljivo da su faktori B i B² (izvori zračenja) jedini signifikantni u ovom modelu.

Faktori se mogu prikazati u izvornom (pH, izvor zračenja, tip oksidansa) ili kodiranom obliku (-1,0,1). Za predviđanje odgovora za dane razine pojedinog faktora može se koristiti jednadžba modela. Jednadžba modela u smislu kodiranih faktora korisna je za prepoznavanje stvarnog utjecaja čimbenika usporedbom faktorskih koeficijenata, a ista je prikazana sljedećim izrazom (23):

$$\begin{aligned} \text{konverzija} = & 0,1581 - 0,0245A + 0,4044 * B - 0,0066 * C + 0,0032 * AB + \\ & 0,0195 * AC - 0,0007 * BC - 0,0002 * A^2 + 0,4290 * B^2 - 0,0583 * C^2 \end{aligned} \quad (23)$$

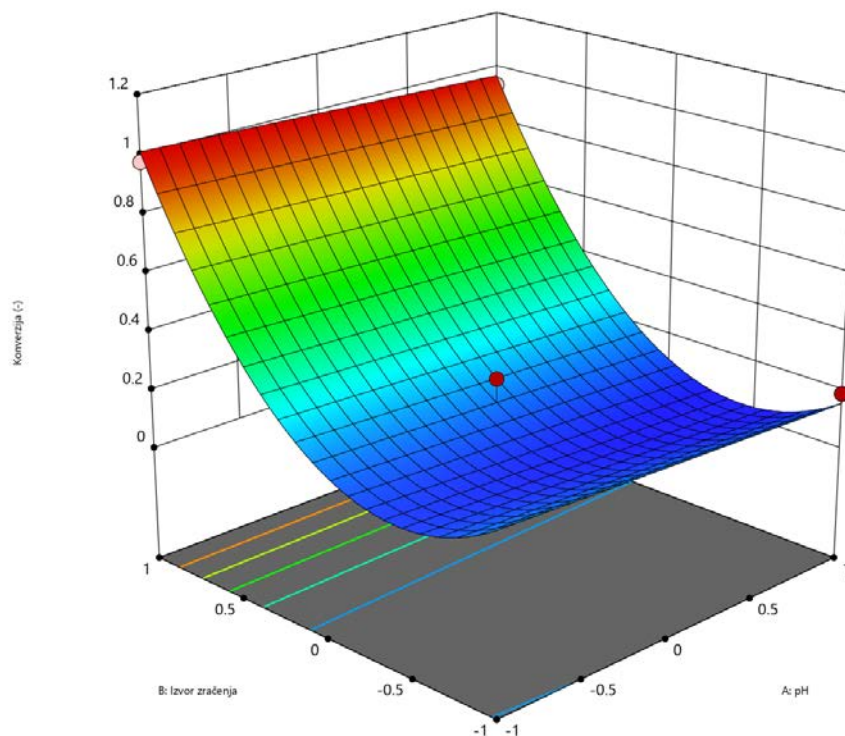
Nadalje, slikom 11. dan je grafički prikaz odnosa procijenjene i eksperimentalne vrijednosti konverzija za kvadratni model.



Slika 11. Grafički prikaz odnosa procijenjene i eksperimentalne vrijednosti konverzija za kvadratni model

Na grafičkom prikazu može se uočiti raspodjela točaka tako da je većina tih točaka raspoređena na početku ili na kraju krivulje i da postoji blago odstupanje. Razlog takvoj raspodjeli je korištenje UVA i UVC zračenja, gdje UVA zračenje daje male konverzije, dok UVC velike konverzije.

Na slici 12. prikazan je trodimenzionalni dijagram odzivne površine konverzije imidakloprida za kvadratni model.



Slika 12. Trodimenzionalni dijagram odzivne površine konverzije u ovisnosti o pH, izvoru zračenja i tipu oksidansa

Kvadratni model nije najpoželjniji izbor za ovaj sustav jer se ne dobiva trodimenzionalna površina željenog oblika. Također, nije poželjan jer konverzija ovisi o jednom, a ne tri postavljena faktora kako je zadano. Razlog tome leži u mogućim pogreškama prilikom izvođenja eksperimenta, postavljenom eksperimentalnom planu, vremenu izvođenja ili definiranju raspona vrijednosti pojedinog faktora. Kako bi se dobio ispravan model za ovaj sustav, trebalo bi nastaviti istraživati, odnosno promijeniti raspon vrijednosti pH, izabrati bolje oksidanse ili im povećati koncentraciju te provesti eksperiment kroz duže vrijeme uz drugačije vrijeme izuzimanja uzoraka.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivao se utjecaj pH, izvora zračenja i tip oksidansa na fotorazgradnju imidakloprida u vodenoj otopini. Eksperimentalni dio rada izvodio se prema Box-Behnken planu koji se sastojao od 15 eksperimenata uz još tri dodatna eksperimenta. Eksperimenti su se provodili u šaržnom reaktoru uz TiO_2 kao fotokatalizator te su uzorci analizirali pomoću HPLC metode. Zatim je provedena kinetička analiza.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Od tri ispitivana parametara, izvor zračenja ima najveći utjecaj na fotokatalitičku razgradnju imidakloprida, naročito UVC zračenje, čime se postižu konverzije preko 90 %.
- Slijedi pH vrijednost, gdje se pokazalo kako blago kiseli uvjeti najbolje potiču fotorazgradnju.
- Tip oksidansa ima najmanji utjecaj, najboljim se pokazao $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dok je najmanje učinkovit NaOCl .
- Eksperimentalni podaci, odnosno k i RMSD ukazuju na dobro slaganje s pretpostavljenim kinetičkim modelom.

U nekim sljedećim istraživanjima trebalo bi obratiti pozornost na drugačije postavljanje eksperimenta, odnosno radnih uvjeta i procesnih parametara poput povećanja koncentracije NaOCl i izbaciti korištenje UVC zračenja.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Popis simbola

•OH - hidroksilni radikali

c - koncentracija organskih vrsta (mol dm^{-3})

c_A - koncentracija imidakloprida u vremenu t (mol dm^{-3})

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

C_0 - broj središnjih točaka

e^- - elektron

e_{CB}^- - elektron u vodljivoj vrpci

h^+ - šupljina

h_{VB}^+ - šupljina u valentnoj vrpci

$h\nu$ – energija zračenja (eV)

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

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

k_a - konstanta adsorpcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{mol}^{-1}$)

k_{cat} - konstanta fotokatalitičke reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{mol}^{-1}$)

k_d - konstanta desorpcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{mol}^{-1}$)

L - nivo

N - broj eksperimenata

r - brzina fotokatalitičke reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{mol}^{-1}$)

t - vrijeme (min)

y_e - eksperimentalne vrijednosti koncentracije imidakloprida

y_t - teorijske vrijednosti koncentracije imidakloprida

θ_x - pokrivenost površine organskim supstratom (%)

Popis kratica

ANOVA - analiza varijance (engl. *Analysis of variance*)

AOP - napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes*)

BBD - Box-Behnken dizajn ili plan (engl. *Box-Behnken design*)

BPK - biološka potrošnja kisika

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

DOE - statističko planiranje eksperimenta (engl. *Design of Experiments*)

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

IMI - imidaklopid

KPK - kemijska potrošnja kisika

L-H - Langmuir – Hinshelwoodovim model

RMSD - normalizirano srednje standardno odstupanje (engl. *Root mean square deviation*)

UV – ultraljubičasto zračenje

VB – valentna vrpca (engl. *Valence band*)

7. LITERATURA

- [1] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., Ameta, S. C., Photocatalysis, u: Ameta, S. C., Ameta, R., *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Academic Press, San Diego, 2018., str. 135-175.
- [2] Pedanekar, R. S., Shaikh, S. K., Rajpure, K. Y., Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review, *Current Applied Physics*, **20** (2020) 931-952.
- [3] Li, X., Yu, J., Jiang, C., Principle and surface science of photocatalysis, *Interface Science and Technology*, **31** (2020) 1-38.
- [4] Crini G., Lichtfouse E., Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.*, **17** (2019) 145-155.
- [5] Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/> (pristup 1. travanj 2023.)
- [6] Rao, D. G., Senthilkumar, R., Anthony Byrne, J., Feroz, S., *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2012., str. 4-15.
- [7] Želježić, D., Perković, P., Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njezinu regulaciju, *Sigurnost*, **53** (2011) 141-150.
- [8] Hoffman, R. S., Capel, P. D., Larson, S. J., Comparison of pesticides in eight U.S. urban streams, *Environ. Toxicol. Chem.* **19** (2000) 2249-2258.
- [9] Johnston, J. J., *Introduction to Pesticides and Wildlife*. American Chemical Society, **589** (2001) 1-5.
- [10] Wesseling, C., McConnell, R., Partanen, T., Hogstedt, C., Agricultural pesticide use in developing countries: health effects and research needs. *Int. J. Health. Serv.* **27** (1997) 273–308.
- [11] Sanborn, M., Kerr, K. J., Sanin, L. H., Cole, D. C., Bassil, K. L., Vakil, C., Non-cancer health effects of pesticides. Systematic review and implications for family doctors. *Can. Fam. Physician.* **53** (2007) 1712–1720.
- [12] Reiler, E., Jørs, E., Bælum, J., Huici, O., Alvarez Caero, M. M, Cedergreen, N., The influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk, *Sci. Total Environ.*, **527-528** (2015) 262–269.
- [13] Kortenkamp, A., Ten years of mixing cocktails: a review of combination effects of endocrine-disrupting chemicals, *Environ. Health Perspect*, **115** (2007) 98–105.

- [14] EPA, <https://www.epa.gov/caddis-vol2/insecticides> (pristup 1. lipanj 2023.)
- [15] UPL, <https://www.upl-ltd.com/agricultural-solutions/crop-protection/insecticides>
- [16] Seifert, J., Neonicotinoids, u: Wexler, P., Encyclopedia of Toxicology 2nd ed., Academic Press, Kentucky, 2005., str. 196-200.
- [17] Bass, C., Field, L. M., Neonicotinoids, *Curr. Biol.*, **28** (2018) 772-773.
- [18] Hussain, S., Hartley, C. J., Shettigar, M., Pandey, G., Bacterial biodegradation of neonicotinoid pesticides in soil and water systems, *FEMS Microbiology Letters*, 363 (2016) 1-13.
- [19] Gao, Y., Liu, M., Zhao, X., Zhang, X., Zhou, F., Paracoccus and Achromobacter bacteria contribute to rapid biodegradation of imidacloprid in soils, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **225** (2021) 112785.
- [20] Sheets, L. P., Imidacloprid, u: Wexler, P., Encyclopedia of Toxicology 3rd ed., Academic Press, Kentucky, 2014., str. 1000-1003.
- [21] Ensley, S. M., Neonicotinoids, u: Gupta, R. C., Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles, 3rd ed., Academic Press, Kentucky, 2018., str. 521-524.
- [22] Dimitri, V. de P., Yao, K.-S., Li, D., Lei, H.-J., Van den Brink, P. J., Ying, G.-G., Imidacloprid treatments induces cyanobacteria blooms in freshwater communities under subtropical conditions, *Aquatic Toxicology*, **240** (2021) 105992.
- [23] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Imidacloprid#section=Density>, (pristup 1. svibanj 2023.)
- [24] Kumar, V., Shah, M. P., Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment, u: Shah, M. P., Advanced Oxidation Processes For Effluent Treatment Plants, Elsevier, Berkeley, 2021., str. 1-31.
- [25] Kaur, R., Talan, A., Tiwari, B., Pilli, S., Sellamuthu, S., Tyagi, R. D., Constructed wetlands for the removal of organic micro-pollutants, u: Varjani, S., Tyagi, R. D., Larroche, C., Pandey, A., Ngo, H. H., Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Elsevier, Berkeley, 2020., str. 87-140.
- [26] Gusain, R., Kumar, N., Ray, S. S, Factors Influencing the Photocatalytic Activity of Photocatalysts in Wastewater Treatment, u: Fosso-Kankeu, E., Pandey, S., Ray, S. S.,

Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Wiley, New Jersey, 2020., str. 229-270.

[27] Natarajan S., Bajaj H. C., Tayade, R. J., Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *J. Environ. Sci.*, **65** (2018) 201-222.

[28] Ameta, R., Ameta, S. C., Photocatalysis: Principles nad Applications, CRC Press, Boca Raton, 2017., str. 1-35.

[29] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.*, **60** (2011) 387-403.

[30] Pawar, R. C., Lee, C. S., Basics of Photocatalysis, u: Pawar, R. C., Lee, C. S., Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification, William Andrew, New York, 2015., str. 1-23.

[31] World Health Organization, https://www.who.int/health-topics/ultraviolet-radiation#tab=tab_1, (pristup 1. rujan 2023.)

[32] Wang, P., Huang, B., Zhang, X., Qin, X., Jin, H., Dai, Y., Wang, Z., Wei, J., Zhan, J., Wang, S., Wang, J., Whangbo, M.-H., Highly Efficient Visible-Light Plasmonic Photocatalyst Ag@AgBr, *Chemistry – A European Journal*, **15** (2009) 1821–1824.

[33] Li, X., Yu, J., Jaroniec, M. Hierarchical photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, **45** (2016) 2603–2636.

[34] Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Babaei-Ghazvini, A., Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization, *International Journal of Biological Macromolecules*, **95** (2017) 306-313.

[35] Nakata, K., Fujishima, A., TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13** (2012) 169-189.

[36] Verma, A., Prakash, N. T., Toor, A. P., An efficient TiO₂ coated immobilize system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, **109** (2014) 7- 13.

[37] Alvarez-Ramirez, J., Femat, R., Meraz, M., Ibarra-Valdez, C., Some remarks on the Langmuir–Hinshelwood kinetics, *J. Math. Chem.*, **54** (2015) 375–392.

- [38] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, **44** (2010), 2997–3027.
- [39] Pfaff, S., Salopek, B., Primjena planiranja eksperimenata u oplemenjivanju mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2004.
- [40] Nist, <http://www.itl.nist.gov> (pristup 20. kolovoz 2023.)
- [41] Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandao, G. C., da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., dos Reis, P. S., Souza, A. S., dos Santos, A. S., Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta*, **597** (2007) 179–186.
- [42] Das, A. K., Dewanjee, S., Optimization of Extraction Using Mathematical Models and Computation, u: Sarker, S. D., Nahar, L., *Computational Phytochemistry*, Elsevier, Berkeley, 2018., str. 75-106.

8. PRILOZI

U tablicama 13.-30. prikazani su rezultati dobiveni pomoću HPLC analize. Za svaki uzorak koji se izuzimao u određenom vremenu (t_{uzorak}) dobivene su vrijednosti za retencijsko vrijeme (t_r), površinu pika te koncentraciju (c). Kod prvog izuzimanja uzorka, odnosno u vremenu koje je označeno kao -30, dolazi do adsorpcije imidakloprida na TiO_2 . U slučaju eksperimenata sa UVC zračenjem nakon određenog vremena nisu detektirani pikovi. Nadalje, kod eksperimenata fotolize u vremenu -30 nema podataka jer se ne koristi fotokatalizator pa ni ne dolazi do adsorpcije.

Tablica 13. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR1:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	10,303	921944	12,815
0	10,306	937673	13,034
15	10,316	917608	12,755
30	10,320	899726	12,506
45	10,250	887568	12,337
60	10,246	865876	12,036
90	10,249	835441	11,613
120	10,254	803986	11,176

Tablica 14. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR2:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,830	954266	13,265
0	11,836	959873	13,342
15	11,835	931199	12,944
30	11,831	900051	12,511
45	11,833	868438	12,071
60	11,834	839072	11,663
90	11,839	783840	10,896
120	11,582	725488	10,084

Tablica 15. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR3:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	10,219	1146110	15,931
0	10,220	1157827	16,094
15	10,225	1135851	15,789
30	10,221	1082138	15,186
45	10,228	1092508	15,042
60	10,225	1078150	14,987
90	10,227	1049059	14,582
120	10,222	1028123	14,291

Tablica 16. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR4:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	10,227	1163486	16,173
0	10,222	1170074	16,264
15	10,223	1155704	16,065
30	10,223	1143004	15,888
45	10,224	1117243	15,530
60	10,225	1095098	15,222
90	10,223	1067615	14,840
120	10,225	1028587	14,298

Tablica 17. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR5:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,872	1130280	15,711
0	11,872	1209185	15,808
15	11,863	975070	14,620
30	11,859	1022223	14,415
45	11,867	1051750	14,209
60	11,866	1037038	13,772
90	11,861	987203	13,554
120	11,863	917160	12,749

Tablica 18. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR6:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,852	837077	11,636
0	11,855	815721	11,634
15	11,852	836947	11,339
30	11,851	806506	11,211
45	11,857	799714	11,116
60	11,854	777617	10,809
90	11,854	774775	10,770
120	11,853	756886	10,521

Tablica 19. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR7:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,849	809268	11,249
0	11,847	805325	11,288
15	11,853	812057	11,194
30	11,850	795886	11,105
45	11,847	790199	11,063
60	11,847	798933	10,984
90	11,832	782155	10,872
120	11,833	768319	10,680

Tablica 20. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR8:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,836	925629	12,866
0	11,834	927430	12,891
15	11,841	909901	12,648
30	11,837	888504	12,350
45	11,839	870436	12,099
60	11,838	853404	11,862
90	11,834	802693	11,158
120	11,835	751762	10,450

Tablica 21. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR9:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,837	965984	13,427
0	11,833	969285	13,473
15	11,835	958518	13,324
30	11,835	947489	13,170
45	11,830	936177	13,013
60	11,837	923247	12,833
90	11,834	911814	12,674
120	11,831	895490	12,448

Tablica 22. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR10:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,865	1240240	17,240
0	11,867	1251530	17,397
15	11,867	420384	5,843
30	11,865	59844	0,832
45		pik nije detektiran	
60			
90			
120			

Tablica 23. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR11:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,861	773493	10,752
0	11,862	772696	10,838
15	11,859	779668	10,741
30	11,855	757357	10,527
45	11,857	749322	10,416
60	11,861	742118	10,316
90	11,859	712622	9,906
120	11,860	696645	9,684

Tablica 24. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR12:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	10,224	912776	12,688
0	10,190	941687	13,090
15	10,229	664306	9,234
30	10,232	147481	2,050
45	10,241	16137	0,224
60	pik nije detektiran		
90			
120			

Tablica 25. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR13:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	10,225	1104762	15,356
0	10,222	1162678	16,161
15	10,226	526729	7,322
30	10,225	74322	1,033
45	pik nije detektiran		
60			
90			
120			

Tablica 26. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR14:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	10,227	1227946	17,069
0	10,226	1259158	17,503
15	10,227	533545	7,416
30	10,220	82253	1,143
45	10,232	12326	0,384
60	pik nije detektiran		
90			
120	10,219	27644	0,171

Tablica 27. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FR15:

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,832	967258	13,445
0	11,838	970277	13,487
15	11,831	958941	13,329
30	11,834	946726	13,160
45	11,832	931612	12,950
60	11,837	901811	12,535
90	11,833	894991	12,441
120	11,836	869162	12,082

Tablica 28. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment '(1,1,1)':

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	11,837	784037	10,898
0	11,831	797050	11,079
15	11,833	188686	2,623
30	11,834	13234	0,184
45	pik nije detektiran		
60			
90			
120			

Tablica 29. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment 'Fotoliza UVA':

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	/	/	/
0	11,888	964431	13,406
15	11,883	962765	13,383
30	11,885	941621	13,089
45	11,882	937148	13,027
60	11,883	921060	12,803
90	11,885	912971	12,690
120	11,877	894871	12,439

Tablica 30. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment 'Fotoliza UVC':

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	c / ppm
-30	/	/	/
0	11,876	957525	13,310
15	11,881	412418	5,733
30	11,882	57445	0,799
45	pik nije detektiran		
60			
90			
120			

ŽIVOTOPIS

Antonija Lazinica [REDACTED] je završila osnovnoškolsko obrazovanje. Zatim je upisala XIII. Gimnaziju u Zagrebu i maturirala 2013. godine. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije završila je 2021. nakon obrane završnog rada na temu *Karakterizacija pirolitičkih ulja*. Stručnu praksu odradila je u tvrtki M SAN Eko d.o.o. Sveučilišni diplomski studij Ekoinženjerstvo upisuje 2021. godine. Znanstveni rad u kojem je sudjelovala kao jedan od autora objavljen je u časopisu *Kemija u industriji* 2023. godine pod nazivom *Ekotoksičnost nesteroidnih protuupalnih lijekova na vodene organizme*.