

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Licht

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Licht

UKLANJANJE NEONIKOTINOIDA IZ OTPADNIH VODA
PRIMJENOM HETEROGENE FOTOTKATALIZE

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar,

prof. dr. sc. Vesna Tomašić,

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2020.

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

SAŽETAK

S povećanjem proizvodnje i primjene pesticida, u zadnje vrijeme raste i zabrinutost o njihovim potencijalnim štetnim utjecajima na ekosustav u cjelini. Otpadne vode, u kojima se nerijetko mogu pronaći pesticidi, pročišćavaju se brojnim metodama. Kao alternativa klasičnim postupcima nameću se napredni oksidacijski procesi. Jedan od tih procesa jest i heterogena fotokataliza.

Cilj ovog rada je istražiti fotokatalitičku razgradnju neonikotinoida u vodenoj otopini. Kao modelna komponenta korišten je acetamiprid, široko korišten insekticid. Eksperimenti su provedeni u anularnom suspenzijskom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese, koristeći modificirani TiO₂ katalizator i UV-A lampu kao izvor zračenja. Prema planu eksperimenta, ispitan je utjecaj pH (4, 6, 8), koncentracije onečišćivala (2, 6, 10 ppm) i mase katalizatora (0,04, 0,06, 0,08 g) na konverziju ispitivanog onečišćivala. Tijek razgradnje acetamiprida praćen je pomoću tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka izračunate su vrijednosti konstanti brzine reakcije prema predloženom kinetičkom modelu reakcije te srednja kvadratna odstupanja. Uočeno je dobro slaganje modela i eksperimenta. Dan je i kratki osvrt na statističko planiranje, odnosno dizajn eksperimenta.

Rezultati istraživanja pokazali su da je pri uvjetima korištenim u ovom radu početna koncentracija onečišćivala najutjecajniji parametar fotokatalitičke razgradnje. Najveća konverzija i najveća konstanta brzine kemijske reakcije zabilježeni su u slučaju eksperimenta s najmanjom ispitivanom koncentracijom acetamiprida (2 ppm), srednjom koncentracijom katalizatora (0,06 g) te pri pH vrijednosti 8. Najlošija razgradnja onečišćivala uočena je za eksperiment s istom masom katalizatora, ali pri pH 4 te najvećoj ispitivanoj početnoj koncentraciji acetamiprida (10 ppm).

Ključne riječi: acetamiprid, heterogena fotokataliza, titanijev (IV) oksid, DOE

SUMMARY

With the increase in pesticide production and use, recently, concerns about the potentially harmful effects of pesticides on the ecosystem have been growing. Wastewater, in which pesticides can often be found, is treated by numerous methods. Advanced oxidation processes are a good alternative to classical water purification methods. One of these processes is heterogeneous photocatalysis.

The aim of this study was to investigate the photocatalytic degradation of neonicotinoids in aqueous solution. Acetamiprid, a widely used insecticide, was used as a model component. The experiment was performed in an annular suspension reactor, using a modified TiO₂ catalyst and a UV-A lamp as a radiation source. According to the experimental design, the effect of pH (4,6,8), pollutant concentration (2,6,10 ppm) and catalyst mass (0.04, 0.06, 0.08 g) on acetamiprid conversion was examined. The degradation course of acetamiprid was monitored by high performance liquid chromatography. From the obtained experimental data, the values of the reaction rate constants were calculated and finally the kinetic model of the reaction was proposed. Calculated RMSD values imply a good fit of the model. A brief overview of statistical planning (the design of the experiment) is also given.

The results of the study showed that the initial concentration of pollutant is the most influential factor on the photocatalytic degradation process. The highest conversion and the highest rate constant of the chemical reaction were recorded in the case of the experiment with the lowest tested concentration of acetamiprid (2 ppm), the average concentration of catalyst (0.06 g) and at pH 8. The worst degradation was observed for the experiment with the same catalyst mass, but at pH 4 and the highest tested initial concentration of acetamiprid (10 ppm).

Key words: *acetamiprid, heterogenous photocatalysis, titanium (IV) oxide, DOE*

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Pesticidi	3
2.1.1. Utjecaj pesticida na okoliš i čovjeka	5
2.1.2. Neonikotinoidni insekticidi	7
2.2. Obrada otpadnih voda.....	9
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi	11
2.3. Heterogena fotokataliza	12
2.3.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje	13
2.3.2. Kinetika fotokatalitičke razgradnje	14
2.3.3. Fotokatalitički reaktori	16
2.4. Poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO ₂	17
2.5. Statističko planiranje eksperimenta (DOE)	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Opis eksperimentalnog sustava i izvedbe mjerenja	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Utjecaj parametara procesa na fotokatalitičku razgradnju acetamiprida	28
4.2. Procijenjeni parametri kinetičkog modela fotokatalitičke razgradnje	30
4.3. Predloženi model na osnovu DOE.....	32
5. ZAKLJUČAK	34
6. LITERATURA.....	35
7. Popis simbola i kratica	38
8. Prilozi	40
Životopis.....	46

1. UVOD

Prema nekim procjenama, svjetska će se populacija povećati na gotovo 10 milijardi do početka 2050. godine[1]. Takav porast stanovništva stavlja veliki pritisak na održivost agronomskog sektora. Naime, prema prognozi Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (FAO), svjetska proizvodnja hrane bi se trebala povećati za 70 % kako bi se zadovoljile potrebe rastuće populacije[2]. Glavni je izazov kako postići povećanje proizvodnje hrane po prihvatljivim cijenama uz ograničene resurse kao što su voda i obradive površine. Upravo se iz toga da zaključiti kako je upotreba pesticida neophodna za osiguranje dovoljnih količina hrane.

Pesticidi se prvenstveno koriste u poljoprivredi kao zaštita usjeva od bolesti i nametnika, ali se također koriste i u urbanim sredinama. Veliku ulogu imaju i u javnom zdravstvu te očuvanju ljudi i životinja od zaraznih bolesti. Koriste se za održavanje parkova i vrtova, ali i u domaćinstvima. Pesticidi su postojani organski toksični spojevi, najčešće sintetskog podrijetla, koji su u većini slučajeva otporni na fotolitičku, biološku i kemijsku razgradnju, zbog čega može doći do njihove bioakumulacije u okolišu i uključenja u biogeokemijske cikluse i hranidbene lance. Njihova opetovana i neselektivna upotreba, onečistila je sve sfere ekosustava: vodu, zrak i tlo. U zadnje vrijeme, sve je više spoznaja o akutnim i kroničnim bolestima povezanih s izloženošću pesticidima.

Insekticidi su velika skupina pesticida namijenjena suzbijanju kukaca štetnika. Posljednjih desetljeća, korištene su 3 glavne skupine: organofosfati, karbamati te piretroidi. Neonikotinoidi su nova generacija insekticida koji su pokazali veliku učinkovitost u kontroli štetnika uz nisku toksičnost za okoliš i životinje. No, i za ove insekticide postoje brojna istraživanja vezana za njihov negativan utjecaj na okoliš. Osim što sve više štetočina razvija otpornost na ove spojeve, prekomjerna i sustavna primjena neonikotinoida dovela je do ugroze populacije oprašivača koji su od primarne važnosti za osiguranje dovoljnih količina hrane i održivi razvoj[3].

Osim za hranom, porastom populacije ujedno raste i potreba za čistom pitkom vodom. Sigurni i raspoloživi izvori vode su neophodni za ljudsko zdravlje; za piće, higijenu, upotrebu u domaćinstvu, proizvodnju hrane itd. Osim demografskih promjena, izazov za sustave opskrbe vodom predstavljaju i nestašica vode, urbanizacija, klimatske promjene i onečišćenja. Stoga tehnologije za obradu i ponovnu upotrebu voda postaju sve važnije[4]. Sve očitiji je i

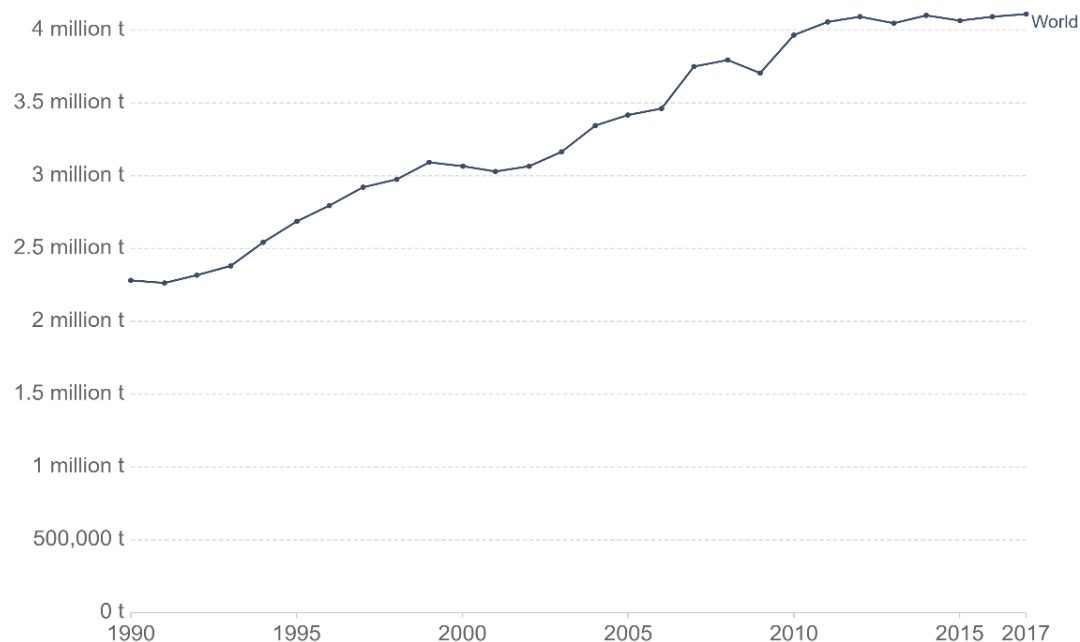
problem novih mikroonečišćivala u koje pripadaju i pesticidi. Radi se o malim, postojećim i biološki aktivnim supstancama koje se u vodama javljaju u malim koncentracijama za koje još nije pouzdano utvrđen rizik za ljudsko zdravlje. Zbog svojih karakteristika i konstantnog unosa u okoliš predstavljaju opasnost za ekosustav. Za taj tip onečišćenja, konvencionalni postupci obrade otpadnih voda često nisu dovoljno učinkoviti te se javlja potreba za razvojem novih tehnologija koje bi ih mogle u potpunosti ukloniti.

Kao dobra alternativa ili nadopuna konvencionalnim postupcima obrade voda, ističu se napredni oksidacijski procesi (AOP). Pod utjecajem kemijske, mehaničke, električne ili energije zračenja nastaju vrlo reaktivni hidrosilni radikali čijim djelovanjem dolazi do mineralizacije organske tvari uz minimalno nastajanje sekundarnog otpada što ih svrstava u grupu nisko otpadnih i bezotpadnih tehnologija. Jedan od naprednih oksidacijskih procesa je i fotokataliza koja je pokazala visoku učinkovitost kao održivi, ekološki i cjenovno prihvatljivi proces koji je u skladu s „zero waste“ principom kojem se teži zadnjih godina[1]. U ovom procesu, slobodni radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru, najčešće TiO_2 .

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pesticidi

Pesticidi su sastavan dio modernog života i koriste se u zaštiti poljoprivrednih zemljišta, pohranjenih žitarica, cvjetnih vrtova, kontrolu insekata u domaćinstvima, ali i za suzbijanje prijenosnika zaraznih bolesti[2]. Upotreba ovih tvari seže još u antička vremena kada su ljudi koristili prirodne pesticide - palili sumpor, koristili soli, pepeo ili arsen za ubijanje štetočina i korova[5]. S vremenom se otkrivalo sve više tvari koje su pomagale suzbiti štetočine te postići bolje prinose. Primjerice, pariško zelenilo korišteno je 1867. za suzbijanje najezde krumpirovih zlatica u Coloradu. To je bila faza korištenja sintetiziranih anorganskih te prirodnih pesticida. Značajan napredak postignut je tijekom Drugog svjetskog rata, sintezom učinkovitih, organskih pesticida[5]. Uslijed porasta populacije, današnja poljoprivredna proizvodnja ne bi mogla osigurati dovoljne količine hrane bez upotrebe pesticida. S toga, ne čudi podatak kako se u 2017. godini na razini cijelog svijeta upotrijebilo više od 4 milijuna tona pesticida, a u Republici Hrvatskoj više od 1570 tona[6]. Slika 1 prikazuje svjetsku godišnju upotrebu pesticida u tonama za razdoblje od 1990. do 2017[7].



Slika 1. Grafički prikaz svjetske godišnje potrošnje tona pesticida od 1990 do 2017[6,7].

Ukratko, pesticidima se mogu nazvati sva fizička, kemijska ili biološka sredstva za uništenje štetnika, neovisno radi li se o biljkama ili životinjama[8]. Tvari za defolijaciju, kontrolu rasta biljaka, sprečavanje prijevremenog opadanja plodova, sprečavanje kvarenja

dobara ili suzbijanje štetnika na životinjama, također pripadaju pod pojam pesticida[9]. U sastavu pesticida nalazi se jedna ili više aktivnih tvari zaslužnih za sam učinak preparata te pomoćne, inertne tvari koji poboljšavaju njihovu stabilnost i učinkovitost[10]. Trenutno je registrirano preko 800 aktivnih sastojaka pesticida u širokom spektru komercijalnih proizvoda koji su odobreni za upotrebu[11].

Zbog njihove raznovrsnosti, mogu se klasificirati na više načina. Najčešće korištene podjele su prema ciljanom organizmu, kemijskoj strukturi te načinu djelovanja. Prema zadnje spomenutoj podjeli, postoje kontaktni (nesustavni) pesticidi koji željeni učinak imaju samo kada dođu u izravni kontakt sa štetočinom, sustavni pesticidi koji ulaze u tkivo biljke, fumiganti koji štetočine ubijaju isparavanjem te želučani otrovi koji učinak pokazuju nakon što ih štetnik pojede (npr. rodenticidi)[12]. Pesticidi mogu biti anorganski i organski. U skupinu organskih spadaju i biopesticidi i sintetizirani pesticidi. Četiri glavne skupine pesticida prema kemijskoj klasifikaciji su organoklorni, organofosforni, karbamati i piretroidi[12]. Organoklorni pesticidi, koji sadrže pet ili više atoma klora, prvi su sintetički organski pesticidi korišteni u poljoprivredi uglavnom kao insekticidi. Djeluju na živčani sustav uzrokujući konvulzije, paralizu i posljedično smrt insekta. Veoma su postojani i dugo se zadržavaju u okolišu zbog svoje teške razgradivosti, čemu svjedoče posljedice masovnog korištenja DDT-a opisane u knjizi „Silent spring“ Rachel Carson. Organofosforni pesticidi u svojoj strukturi imaju fosfatnu skupinu te djeluju kao inhibitori kolinesteraze te također kao krajnji ishod uzrokuju paralizu i smrt kralježnjaka i beskralježnjaka. Moguće ih je razgraditi različitim kemijskim i biološkim reakcijama pa su znatno manje postojani u okolišu od organoklornih pesticida. Karbamati su derivati karbaminske kiseline. Također djeluju kao inhibitori kolinesteraze, ali su specifični za pojedinu vrstu te su biorazgradivi. Piretroidi su sintetički analozi prirodnih piretrina, produkta biljke buhač. Učinkoviti su, nisko toksični za sisavce te se lako razgrađuju fotokemijskom degradacijom[12].

Prema namjeni, odnosno ciljanom organizmu, razlikuju se: akaricidi i miticidi (grinje i gnjide), fungicidi (gljivične bolesti), herbicidi (korov), insekticidi (insekti), limacidi (puževi), nematocidi (nematode), rodenticidi (glodavci), baktericidi i virucidi (bakterije i virusi), algicidi (alge) te avicidi (ptice štetnici)[12,13]. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) preporučuje klasifikaciju prema opasnosti, odnosno akutnoj toksičnosti pesticida. U tablici 1 dan je pregled kategorija pesticida s odgovarajućom akutnom toksičnošću izražene kao vrijednost LD_{50} za štakore u mg/kg tjelesne mase[14].

Tablica 1. Klasifikacija pesticida prema toksičnosti [14]

Kategorija		<i>LD</i>₅₀ za štakore (mg/kg tjelesne mase)	
		Oralno	Dermalno
Ia	Ekstremno opasno	< 5	< 50
Ib	Veoma opasno	5 - 50	50 - 200
II	Umjereno opasno	50 – 2000	200 – 2000
III	Neznatno opasno	> 2000	> 2000
U	Neopasno	5000 ili više	5000 ili više

2.1.1. Utjecaj pesticida na okoliš i čovjeka

U idealnom slučaju, korišteni pesticidi bi trebali biti toksični samo za ciljane organizme, biorazgradivi i u određenoj mjeri ekološki prihvatljivi[15]. No, u većini slučajeva koriste se nespecifični pesticidi koji ubijaju i druge organizme, onečišćuju okoliš i utječu na kompletan ekosustav. Povećanjem količine i učestalosti korištenja pesticida, ciljani organizmi se prilagođavaju tijekom vremena te dolazi do pojave rezistencije na pesticid te ponovne pojave štetočina[16]. Intenzivna neselektivna uporaba pesticida, dovela je do pojave rezistencije u mnogih vrsta pa je tako do kraja 2001. uočeno preko 700 otpornih vrsta insekata i gnjida[2]. Već se desetljećima proučava problem djelovanja pesticida na ne-ciljane organizme. Naime, često dolazi do izumiranja prirodnih neprijatelja uslijed kontinuirane upotrebe pesticida širokog spektra što uzrokuje ponovne najezde štetočina i zarazne bolesti, a to dovodi do korištenja još većih doza i još većih okolišnih problema.

Zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava, pesticidi su često teško biorazgradivi što ih čini postojanima u okolišu te dovodi do njihove akumulacije u tlu, prijenosu u vodotokove i ulaska u hranidbeni lanac sve do čovjeka. Glavni izvori emisija pesticida su poljoprivredne površine, ali i urbana područja – upotreba pesticida u domaćinstvima, uređaji za pročišćavanje voda, održavanje okolica prometnica i slično[17]. Smatra se kako pesticidi potencijalno imaju negativne posljedice za sve komponente ekosustava. U tlu pesticidi te produkti nastali njihovom razgradnjom dolaze u kontakt s mikroorganizmima iz tla te mijenjaju mikrobiološku raznolikost, utječu na biokemijske reakcije i enzimsku aktivnost[18]. Odnosno, utječu na broj i količinu prisutnih organizama što za posljedicu može imati smanjenu sposobnost vezanja dušika i smanjenje kvalitete tla. Zaostali pesticidi i njihovi metaboliti mogu ući u biljna tkiva te tako ući u hranidbeni lanac te utjecati i na životinje i ljude.

Također, dolazi i do fenomena biomagnifikacije - povećanje koncentracije pesticida u tkivima organizama. Zbog ove pojave, organizmi na višim razinama prehrambenog lanca imaju veću štetu u usporedbi s onima na nižim razinama[2]. Općenito postoji zabrinutost da pesticidi utječu na bioraznolikost, narušavanje prirodne ravnoteže, smanjenje broja pčela, da predstavljaju opasnost za ptice i morske organizme te utječu na pojavu genskih defekata u njihovim narednim generacijama[9].

Do pojave pesticida u vodenom okolišu može doći uslijed ispiranja s poljoprivrednih površina, slučajnih ili namjernih ispusta, iz industrijskih otpadnih voda, pri transportu pesticida i tla tretiranog pesticidima, prilikom pranja opreme za njihovo apliciranje, zbog raspršivanja po vodenim površinama radi kontrole vodenih štetočina i slično[2]. Pesticidi pronalaze put do podzemnih voda i nerijetko završavaju u rezervoarima pitke vode. Prema istraživanju u Francuskoj, koncentracije pojedinačnih aktivnih tvari u površinskim vodama često prelaze $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ te $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ u pitkim vodama, što su granične vrijednosti propisane Europskom Direktivom 2000/60EC[19]. Pesticidi pripadaju u skupinu postojećih organskih onečišćivala te u nova onečišćivala vodenog okoliša[20]. Nova onečišćivala su kemijske tvari koje se normalno ne pojavljuju u okolišu, ali u njemu završavaju uslijed ljudskog djelovanja te potencijalno mogu utjecati na ekosustav i/ili ljudsko zdravlje. Karakteristični su po niskim koncentracijama u okolišu, ali kontinuiranom unosu u njega te po svojoj postojanosti. Metode njihove detekcije, načini uklanjanju iz okoliša kao i zakonske regulative istih još nisu dovoljno razvijene te oni predstavljaju jedan od većih izazova današnjice.

Utjecaj na zdravlje čovjeka je dvojak. Ljudi mogu unijeti pesticide u organizam gutanjem, inhalacijom te dermalnom apsorpcijom[9]. Najugroženiji su poljoprivrednici te znanstvenici koji rade s pesticidima u laboratorijima. Akutna oboljenja javljaju se nedugo nakon izlaganja pesticidu, najčešće slučajno prilikom aplikacije ili namjernih ili nenamjernih trovanjem. Među prijavljenim simptomima su glavobolja, mučnina, vrtoglavica, zamagljen vid, grčevi, panični napadaji itd. U najozbiljnijim slučajevima može doći do kome i smrti[2,21]. Unosom malenih količina pesticida, uglavnom kroz namirnice, kontinuirano godinama može doći do pojave kroničnih oboljenja. Sve je više dokaza o povezanosti određenih bolesti živčanog, reproduktivnog, kardiovaskularnog i bubrežnog sustava s dugotrajnom izloženošću pesticidima[2]. Hormonalni poremećaji, problemi s plodnošću, disfunkcije imunološkog sustava, porođajni defekti, različiti oblici raka i genotoksičnost također su se u nekim studijama pokazali kao potencijalne posljedice[9,21].

2.1.2. Neonikotinoidni insekticidi

Insekticidi su pesticidi kojima je glavna namjena suzbijanje i smanjenje populacija štetnih kukaca. Također, pojam obuhvaća ovice i larvice, odnosno preparate za suzbijanje jajašaca i larvi insekata. U širokoj primjeni su u poljoprivredi, javnom zdravstvu, industriji i domaćinstvima. Prema namjeni razlikuju se insekticidi za tretiranje biljaka, za tretiranje tla i sjemena, za tretiranje žita i zrnatih mahunarki u skladištima, za zaštitu drva, za fumigaciju. Razlikuju se kemijski, biološki te biotehnički insekticidi. U skupini kemijskih razlikuju se klorirani ugljikovodici, organofosfori insekticidi, karbamati, sintetski piretroidi, neonikotinoidi, selektivni aficid, inhibitori sinapsa gaba receptora i mineralna ulja. Pod biološke insekticide pripadaju mikrobiološka sredstva, derivati mikroorganizama, biljni insekticidi, genetski modificirane insekticidne biljke. Biotehnički insekticidi podrazumijevaju regulatore rasta i razvoja insekata, atraktanti i feromoni, repelenti i fagodeterenti, induktori otpornosti biljaka, fotoinsekticidi te kemosterilizanti. Insekticidi mogu imati brzo početno djelovanje ili sporo početno djelovanje koje je ujedno i trajnije te se naziva rezidualno djelovanje[22]. Nadalje, insekticidi mogu imati sustavno, kontaktno i fumigantno djelovanje. Sustavni su namijenjeni prvenstveno za suzbijanje insekata koji sišu biljne sokove, ali učinkovito suzbijaju i neke insekte koji se hrane grizenjem. Uglavnom se primjenjuju folijarno i tretiranjem tla pa ulazeći u biljne sokove mogu zaštititi i nadzemne organe biljke od napada štetnika[23].

Neonikotinoidi su skupina insekticida razvijena u devedesetim godinama prošlog stoljeća kao ekološki prihvatljivija alternativa uobičajeno korištenim insekticidima zbog veće selektivnosti prema insektima te relativno niske toksičnosti za sisavce, ptice i ribe[24]. Danas se koriste u više od 120 zemalja i na njihovu godišnju prodaju otpada 24% ukupnog tržišta insekticida[25]. Razlozi popularnosti, osim u selektivnosti i niskoj toksičnosti za kralježnjake, leže i u ekstremnoj učinkovitosti u borbi protiv člankonožaca, sišućih kukaca i nekih žvačućih vrsta[26]. Također, zbog jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava, mogu se koristiti za širok spektar usjeva (riža, krumpir, šećerna repica, soja, kukuruz, pamuk, povrće, citrusi itd.). Zadnjih se godina, osim za poljoprivredne svrhe neonikotinoidi koriste i u domaćinstvima, za travnjake i vrtove, za kontrolu termita, žohara i slično[25].

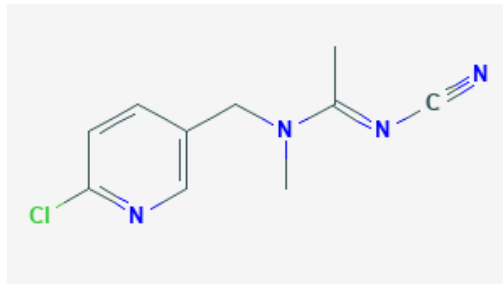
Neonikotinoidi su derivati nikotina, prirodnog toksina[24]. Djeluju na živčani sustav insekata tako što utječu na postsinaptičke nikotinske acetilkolinske receptore (nAChRs). Prvo ih stimuliraju, a potom paraliziraju živčanu provodljivost što za posljedicu ima paralizu i

konačno smrt. Upravo se selektivna toksičnost neonikotinoida za kukce i sisavce objašnjava razlikom u osjetljivosti nAChR podtipova kukaca i kralježnjaka. Iako se zadnjih godina razvijaju neonikotinoidi nove generacije, najčešće korišteni i proučavani su tiakloprid i imidakloprid s peteročlanim prstenima u strukturi, tiametoksan sa šesteročlanim prstenom te četiri ne-ciklička spoja – acetamiprid, klotiandin, dinotefuran i tenpiram[24].

Unatoč izvrsnim insekticidnim svojstvima, u posljednje vrijeme se u javnosti javila zabrinutost o negativnim posljedicama korištenja ovih spojeva. Smatra se kako predstavljaju rizik za pčele, te se u nekim zemljama (npr. Slovenija, Njemačka, Francuska) zabranila upotreba sjemena tretiranog neonikotinoidima. Osim na pčele, pokazali su se i kao potencijalna opasnost za vodeni okoliš zbog učinka na beskralježnjake kao što su školjke. Općenito, pretjerana i nekontrolirana upotreba neonikotinoida uslijed njihove visoke polarnosti, topljivosti te fotostabilnosti, predstavlja rizik za ekosustav u cijelosti. Iz tog je razloga, Europska Unija pet neonikotinoidnih insekticida, uključujući acetamiprid, uvrstila na „Watch“ listu, odnosno popis potencijalno opasnih onečišćivala[24].

Acetamiprid je predstavnik skupine neonikotinoidnih insekticida, korišten u borbi protiv insekata na raznim usjevima, ali i protiv termita i kućanskih štetočina. Na tržištu je poznat kao Mospilan i namijenjen je za tretiranje pamuka, povrća, krumpira, vinove loze, limuna, čaja i voćnjaka[25]. Prvi put je registriran 2002. godine. Standardni naziv za acetamiprid je N1-[(6-klor-3-piridil)-metil]-N2-cijano-N1-metilacetamidin, molekulska formula $C_{10}H_{11}ClN_4$, a strukturna formula je prikazana na slici 2[27].

U čistom se obliku javlja kao bijela kristalinična tvar bez mirisa. Lako je topljiv u vodi, ali u organskim otapalima kao što su aceton, metanol, etanol, kloroform i acetonitril. Molekularna masa acetamiprida je 222,68 g/mol. Točka taljenja je na 98,9 °C. Ovaj neonikotinoid je relativno lako razgradljiv pomoću aerobnih mikroorganizama u tlu i vodenim sustavima. Acetamiprid ima nižu akutnu toksičnost (test sa Zebrafish) od ostalih neonikotinoida. Osim relativno niske i akutne i kronične toksičnosti, nema dokaza o kancerogenosti, neurotoksičnosti i mutagenosti u sisavaca. Od ispitivanih ne-ciljnih organizama, acetamiprid se pokazao umjereno toksičan samo za pčele[27].



Slika 2. Prikaz strukturne formule acetamiprida[27]

2.2. Obrada otpadnih voda

Prema Zakonu o vodama Republike Hrvatske, otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode. Komunalne otpadne vode su otpadne vode sustava javne odvodnje koje čine sanitarne otpadne vode, oborinske vode ili otpadne vode koje su mješavina sanitarnih otpadnih voda s tehnološkim otpadnim vodama i/ili oborinskim vodama određene aglomeracije. Sanitarne otpadne vode su otpadne vode koje se nakon korištenja ispuštaju iz stambenih objekata, ugostiteljstva, ustanova, vojnih objekata i drugih neproizvodnih djelatnosti i uglavnom potječu od ljudskog metabolizma i aktivnosti kućanstva. Oborinske onečišćene vode nastaju ispiranjem oborinama s površina prometnica, parkirališta ili drugih površina, postupno otapajući onečišćenja na navedenim površinama te otječu u sustave javne odvodnje ili izravno u površinske vode. Tehnološke otpadne vode nastaju u tehnološkim procesima i ispuštaju se iz industrijskih pogona bilo koje gospodarske djelatnosti, osim sanitarnih i oborinskih onečišćenih voda[28].

Otpadne vode se razlikuju po svom kemijskom sastavu pa se i različito obrađuju. Općenito, mogu se podijeliti prema podrijetlu (komunalne i industrijske), onečišćenosti (slabo, srednje i jako opterećene vode) i biološkoj razgradivosti (lako, srednje, teško i toksične). Svrha klasične obrade otpadne vode jest smanjiti vrijednost biokemijske potrošnje kisika (BPK_5), ukloniti suspendirane tvari i ukloniti patogene mikroorganizme. Dodatne obrade služe za uklanjanje toksičnih tvari, teško razgradljivih spojeva i otopljenih tvari. Primijenjeni postupci obrade otpadne vode ovise o njejoj količini i sastavu, mogućnosti uporabe obrađene vode ili ispuštanja u vodotok te o ekonomskoj održivosti postupka. Klasifikacija najčešće korištenih procesa prikazana je u tablici 2[29].

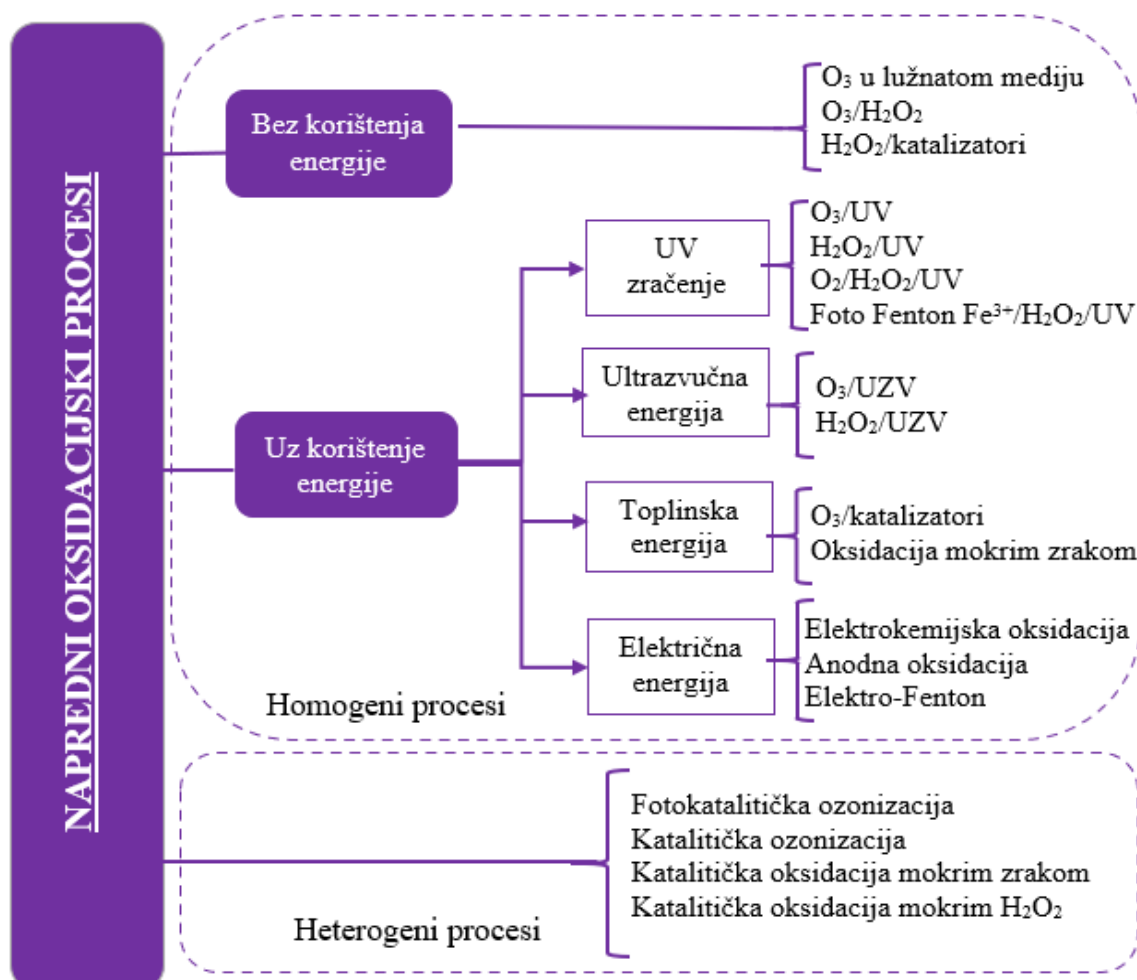
Tablica 2. Konvencionalni procesi obrade otpadnih voda [29]

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

Konvencionalna obrada otpadne vode obično prestaje nakon drugog stupnja, osim ako ne postoje posebni zahtjevi za ispuštanje u neki prijemnik ili ograničenja sukladno Pravilniku o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Najčešće korišteni procesi su biološki, odnosno razgradnja onečišćenja pomoću mikroorganizama. Ovi su procesi učinkoviti i ekonomski prihvatljivi, ali su relativno spori te nedovoljno učinkoviti za uklanjanje toksičnih organskih spojeva, u koje pripadaju i neki pesticidi. Osim toga, ove tehnike rezultiraju velikim količinama sekundarnog otpada, odnosno otpadnog mulja koji sadrži potencijalno toksične tvari te zahtijeva daljnju obradu i odlaganje. Kada je potrebno ispuniti specifične zahtjeve kvalitete efluenta (izlazne vode iz postrojenja za obradu otpadne vode), ide se u tercijarnu obradu. Ona obuhvaća primjenu kemijskih procesa kojima se uklanjaju suspendirane i otopljene tvari te mikroorganizmi. Razlikuju se klasični procesi kemijske oksidacije, u kojima se dodaje oksidacijsko sredstvo u vodu kako bi se razgradila prisutna onečišćenja, i napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs)[30].

2.2.1. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi baziraju se na upotrebi različitih oksidacijskih sredstava koje mogu potpuno mineralizirati većinu organskih tvari. Temelje se na stvaranju hidroksilnih radikala ($\text{HO}\cdot$) i njihovoj reakciji s organskim onečišćenjem. Zahvaljujući standardnom redoks potencijalu od 2,80, ove radikalne vrste su reaktivnije od primjerice ozona i klora koji se često koriste u oksidacijskoj obradi vode za piće i otpadnim vodama. Napredni oksidacijski procesi se međusobno podijeliti na: fotokemijski oksidacijski procesi (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotokatalitički procesi (TiO_2/UV , foto-Fenton) i kemijski oksidacijski procesi (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Mogu biti homogeni ili heterogeni procesi te koristiti vanjski izvor energije ili ne. Klasifikacija procesa prikazana je na slici 3[31].



Slika 3. Pregled naprednih oksidacijskih procesa

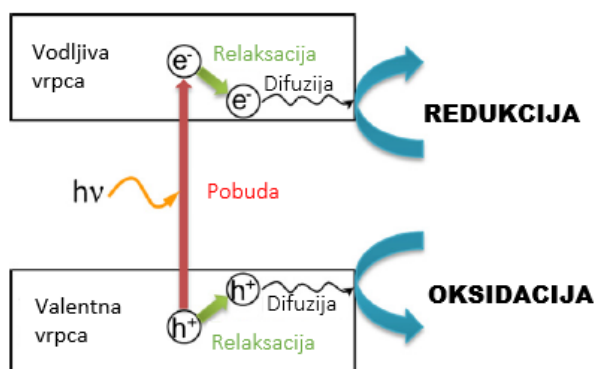
Napredni oksidacijski procesi veoma su učinkoviti za uklanjanje mikroonečišćivala te je njihova upotreba i industrijski primjenjiva. Velika prednost ovih tehnologija je minimalno nastajanje sekundarnog otpada, rad pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi te mogućnost

samostalne uporabe ili kombinacije s konvencionalnim metodama[32]. No, glavni nedostatak je visoka cijena i, u nekim slučajevima, posebni zahtjevi za sigurnost (upotreba reaktivnih kemikalija i jakih izvora zračenja)[31].

2.3. Heterogena fotokataliza

Nakon što su Fujishima i Honda 1972. uspješno proveli elektrolizu vode u fotoelektrokemijskom članku, široko su se počela proučavati fotokatalitička svojstva određenih materijala u svrhu pretvaranja solarne energije u kemijsku kako bi oksidirali ili reducirali materijale, uklonili onečišćenja i mikroorganizme s površina, zraka i vode[33]. Heterogena fotokataliza s TiO_2 probudila je veliko zanimanje zbog obećavajućih primjena u obradi otpadnih voda. Prema uobičajenoj kemijskoj terminologiji, fotokataliza je definirana kao prirodni fenomen, uglavnom termodinamički pogodan, u kojem tvar, fotokatalizator, ubrzava kemijsku fotoreakciju uslijed apsorpcije svjetlosti[34]. Fotokatalizatori su aktivne tvari koje nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. U heterogenoj fotokatalizi koriste se poluvodički fotokatalizatori[35].

Elektronska struktura poluvodiča karakterizirana je potpuno popunjenom vrpcom koja je od nepopunjene vrpce odvojena malim energetske područjem. Energetske vrpce čine elektronske orbitale sa sličnom razinom energije. Popunjena vrpca se naziva valentnom vrpcom (eng. *valent band*, VB), prazna vodljivom vrpcom (eng. *conductive band*, CB), a odijeljene su zabranjenom zonom (E_g)[36].



Slika 4. Shematski prikaz stvaranja fotogeneriranih nosača naboja nakon apsorpcije ultraljubičastog (UV) svjetla.

Pri sobnoj temperaturi, bez primjene vanjske pobude, jako se malo elektrona pobuđuje iz valentne vrpce u vodljivu vrpca. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u

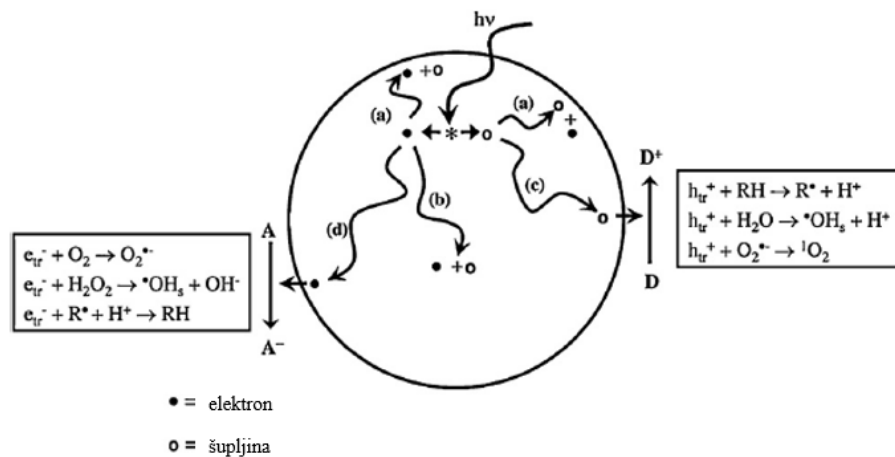
vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone i karakteristična je za svaki poluvodički materijal. Shematski je pobuda poluvodiča prikazana na slici 4. Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina. Sposobnost apsorpcije svjetlosti zadovoljavajuće energije imaju određeni poluvodički materijali, kao što su poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala. Vrijednosti njihove zabranjene zone E_g manje su od 4 eV pri sobnoj temperaturi[35]

2.3.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje

Jedan od najčešće korištenih poluvodičkih fotokatalizatora je titanijev (IV) oksid, TiO_2 . Ako se on izloži djelovanju fotona energije ($h\nu$), pod uvjetom da je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, dolazi do pobude elektrona e^-_{CB} iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina h^+_{VB} prema izrazu (2.1.).

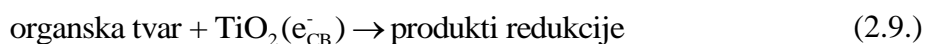
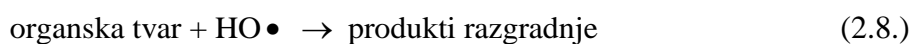
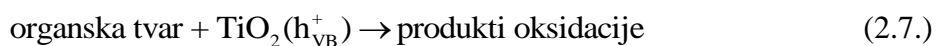
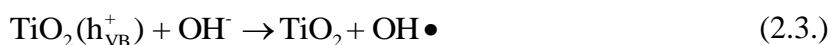
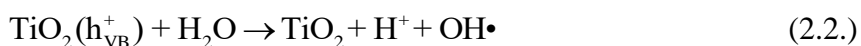


Šupljine nastale u valentnoj vrpci i pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci u mogu reagirati s elektron-akceptorima i elektron-donorima na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica. Također može doći i do rekombinacije pri čemu se apsorbirana svjetlosna energija oslobađa u obliku topline[35]. Shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na čestici TiO_2 dan je na slici 5. Nakon fotoekscitacije, nastali par elektron–šupljina može reagirati na različite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na adsorbirane specije na međufaznoj površini između poluvodiča i otopine/plinovite faze. Ukoliko je poluvodič inertan, a prijenos naboja na adsorbirane molekule stalan, dolazi do egzotermnog procesa koji se naziva heterogeni fotokatalitički proces[35].



Slika 5. Shematski prikaz procesa koji se odvijaju na čestici TiO_2 nakon pobude UV zračenjem[33]

Da bi došlo do heterogene fotokatalitičke reakcije potrebne su tri komponente: emitirani foton odgovarajuće valne duljine, površina katalizatora (obično poluvodič) i snažni oksidans. Nakon apsorpcije UV zračenja na površini katalizatora i nastajanja parova elektron-šupljina dolazi do generacije hidroksilnih radikala. Hidroksilni radikali su jaki oksidansi te imaju sposobnost razgraditi velik broj organskih onečišćivala u otpadnim vodama[37]. OH radikali nastaju reakcijama šupljina s adsorbiranim molekulama vode (izraz 2.2.) ili s hidroksilnim radikalima (izraz 2.3.) na površini katalizatora, primjerice TiO₂. Molekularni kisik može djelovati kao elektron akceptor generirajući superoksid (izraz 2.4.) koji mogu reagirati prema izrazima (2.5.) i (2.6.). Izrazi (2.7.-2.9.) prikazuju reakcije s organskim onečišćenjima[34,35,37].



Postoje dva najčešća tumačenja mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema prvom, prihvaćenom od većine istraživača, do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča i opisuju ga Langmuir - Hinshelwoodovi mehanistički modeli. Drugi mehanizam pretpostavlja difundiranje hidroksilnih radikala u masu fluida gdje dolazi do reakcije sa spojevima koji se razgrađuju – Eley - Ridealovi mehanistički modeli[35].

2.3.2. Kinetika fotokatalitičke razgradnje

Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija, uz uvažavanje specifičnosti ovih sustava, jednaka je uobičajenoj kinetici reakcijskih sustava s čvrstim fotokatalizatorima. Polazna stavka je činjenica da čvrsti fotokatalizator ostaje gotovo nepromijenjen tijekom reakcije, a

pojava adsorpcije, odnosno kemisorpcije je neophodan proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Eksperimentalna istraživanja kinetike heterogenih fotokatalitičkih reakcija obuhvaća određivanje reakcijskog područja, brzinu prijenosa na površini fotokatalizatora te ukupnu brzinu reakcije. Ukupna brzina razgradnje onečišćivala rezultanta je svih sudjelujućih procesa – reakcije na površini fotokatalizatora i fizičke procese prijenosa tvari. Prijenos iz mase fluida do površine katalizatora (međufazni) i prijenos kroz pore katalizatora (unutar fazni) može odrediti ukupnu brzinu razgradnje. Proces fotokatalitičke razgradnje organskih onečišćivala sastoji se od 5 koraka:

- prijenos organskih onečišćivala iz mase fluida do površine fotokatalizatora
- adsorpcija onečišćivala na fotonom pobuđenu površinu fotokatalizatora
- fotokatalitička reakcija na površini fotokatalizatora
- desorpcija produkata razgradnje s površine katalizatora
- prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida[35,37].

Kinetički model, obično, označava matematičku funkciju koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. Kinetike fotokatalitičke i fotolitičke reakcija se najčešće koriste Langmuir - Hinshelwoodovi mehanistički modeli koji se, uz određene pretpostavke, pretvore u jednostavnije modele. Prema ovom modelu brzina fotokatalitičke razgradnje, r_A ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanata (izraz 2.10.):

$$r_A = -dc_A / dt = k\Theta_A = kKc_A / (1 + Kc_A) \quad (2.10.)$$

Integriranjem izraza (2.10.) od c_{A0} do c_A za vremenski interval od 0 do t , dolazi se do izraza (2.11.).

$$\ln(c_{A_0} / c_A) + K(c_{A_0} - c_A) = kKt \quad (2.11.)$$

Izraz (2.11.) predstavlja kinetičke jednadžbe za reakcije prvog i nultog reda. Doprinos ukupnoj brzini reakcije ovisi o početnoj koncentraciji reaktanata. Pri vrlo niskim koncentracijama reaktanata drugi član postaje zanemariv pa vrijedi izraz (2.12.).

$$\ln(c_{A_0} / c_A) = k't \quad (2.12.)$$

k' je prividna konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda ($k'=k K$). Jednadžba (2.11.) ukazuje na linearnu ovisnost logaritamske vrijednosti koncentracije i vremena zračenja. U slučaju viših koncentracija reaktanta, odnosno ako se postigne zasićenje površine katalizatora molekulama reaktanta ($K_{CA0} \gg 1$), prethodni izraz se može pojednostaviti do izraza za kinetiku nultog reda (izraz 2.13.)[36].

$$-dc_A / dt = k \quad (2.13.)$$

Na učinkovitost i brzinu heterogenih fotokatalitičkih procesa može utjecati više parametara:

- masa i tip katalizatora,
- karakteristike izvora zračenja,
- iskorištenje energije zračenja,
- početne koncentracije i vrste reaktanta,
- pH otopine,
- temperatura,
- koncentracija oksidansa,
- način primjene fotokatalizatora (suspendirani/imobilizirani sustavi)[34,36].

2.3.3. Fotokatalitički reaktori

Glavni parametri koji utječu na učinkovitost fotoreaktora su brzina prijenosa tvari, brzina reakcije i reakcijska površina. Idealni fotokatalitički reaktor bi imao veliku specifičnu površinu, prikladan izvor svjetlosti koji izravno zrači reakcijsku površinu te veliku brzinu prijenosa tvari odnosno dobro miješanje/strujanje[34]. Postoji velik broj izvedbi fotoreaktora za obradu zraka i obradu voda. Mogu se podijeliti obzirom na geometriju (cijevni, anularni, pločasti), način rada (šaržni i protočni), prema smještaju fotokatalizatora u samom reaktoru (nepokretan sloj, suspenzija). Odabir odgovarajućeg fotoreaktora ovisi o području primjene te eksperimentalnim uvjetima[35,38].

Jedan od najčešće korištenih fotoreaktora u istraživanjima je fotokatalitički reaktor sa suspendiranim česticama TiO_2 . Prednost ovog sustava je velika specifična površina čestica katalizatora u suspenziji. Za razliku od suspendiranih, reaktori s imobiliziranim slojem TiO_2 omogućuju kontinuirani rad, ne zahtijevaju separaciju čestica katalizatora od reakcijske smjese te se nosači katalizatora mogu upotrijebiti za više ciklusa. Glavni je nedostatak mali

omjer površine i volumena što potencijalno dovodi do ograničenja brzine prijenosa tvari i ukupne reakcijske brzine. Ispravnim dizajnom reaktora, odnosno postizanjem maksimalne osvjetljenosti katalizatora i izbjegavanjem ograničenja vezanih za prijenos tvari, moguće je ispraviti taj nedostatak[39]. Najčešće spominjani fotoreaktori sa suspendiranim nanočesticama u literaturi su: kotlasti reaktor sa suspendiranim česticama, fotokatalitičko-ultrafiltracijski reaktor, reaktor s rotirajućim bubnjem, reaktor s Taylorovim vrtlogom, reaktor s fluidiziranim slojem, reaktor s recirkulacijom suspenzije, reaktor s padajućim filmom suspenzije. Od izvedbi s imobiliziranim katalizatorom, javljaju se: anularni reaktor, membranski reaktor, reaktor s rotirajućim diskom, reaktor s višestrukim sekundarnim površinama, reaktor s katalizatorom na optičkim vlaknima, reaktor s nasutim punilom, protočni reaktor u vodotoku, pločasti reaktor[34,38,39].

Iako se obično koristi u izvedbi s imobiliziranim slojem katalizatora, u ovome radu korišten je anularni fotoreaktor sa suspendiranim česticama TiO_2 . Ovaj se tip reaktora sastoji od dva koncentrična cilindra, najčešće izrađena od borosilikatnog stakla, kojeg karakterizira propusnost za UV zračenje. Odgovarajuća UV lampa smještena je u središte unutarnjeg cilindra. Takva geometrija pruža simetrično, jednoliko zračenje. Fotokatalizator može biti suspendiran u reakcijskoj smjesi, nanesen u tankom sloju na unutarnju stijenkku vanjskog cilindra ili na vanjskoj stijenci unutarnje cijevi te na nosaču koji se nalazi na valjku koji se stavi između te dvije stijenke. Postoje različite izvedbe anularnog reaktora, primjerice s vanjskim izvorom zračenja, cijevni reaktor s vrtložnim slojem i multianularni reaktori[34,35].

2.4. Poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2

Za obradu otpadne vode heterogenom fotokatalizom proučavani su različiti čvrsti poluvodiči kao što su oksidi (TiO_2 , CeO_2 , ZnO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5) i sulfidi (ZnS , CdS). No, mnogi od tih poluvodiča imaju široku zabranjenu zonu i potrebno je puno energije za fotokatalitičku reakciju. Titanijev dioksid ostaje i dalje najčešće korišten poluvodički katalizator zbog svoje velike hidrofilitnosti, netopljivosti, kemijske i termalne stabilnosti, netoksičnosti, povoljne cijene i visoke fotoaktivnosti[33,36,40]. Nadalje, TiO_2 može biti nanesen na razne nosače kao što su staklo, vlakna, nehrđajući čelik, anorganske materijale, pijesak, aktivni ugljen[40]. Dolazi u obliku prah, vlakana, prevlaka tankih filmova te poroznih membrana.

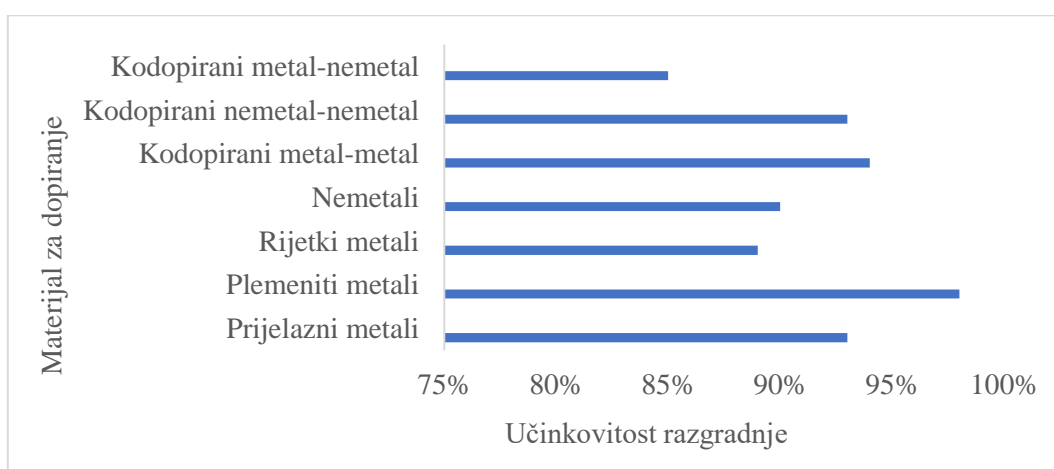
Zbog manjka kisika, TiO_2 je poluvodič n-tipa. Javlja se u tri glavna kristalna oblika: rutil, brukit i anataz. Zabranjena zona rutila iznosi 3,0 eV, a brukita i anataza 3,2 eV. Brukit je nestabilan, rijedak te ne pokazuje dovoljnu fotokatalitičku aktivnost pa se za fotokatalizu, uglavnom, koristi stabilni rutil i meta stabilni anataz[36]. Rutil je čest oblik TiO_2 stabilan na visokim temperaturama, dok je anataz stabilan na niskim temperaturama. Anataz se pokazao kao najbolji fotokatalizator[37].

Unatoč brojnim prednostima, TiO_2 je pokazao i određene nedostatke. Primarni nedostatak jest činjenica da je za njegovu ekscitaciju, uslijed velike zabranjene zone, potrebno UV zračenje što ograničava njegovu primjenu u solarnim sustavima s obzirom da Sunčeva svjetlost sadrži samo 5 % UV svjetlosti (ostatak: vidljivo područje 43 %, infracrveno 52 %) [40]. Nadalje, veliko ograničenje predstavlja i rekombinacija fotogeneriranih nosača naboja (elektroni i šupljine). Ukoliko dođe do rekombinacije, oni ne reagiraju s adsorbiranim česticama nego se rekombiniraju u valentnoj vrpici čime se smanjuju ukupna učinkovitost procesa. Da bi se ovi nedostaci poboljšali razvijene su različite tehnike koje se mogu kategorizirati na morfološke modifikacije, kemijske modifikacije i kompozitne sustave[36].

Poznato je da mnogi čimbenici utječu na fotokatalitičku učinkovitost, uključujući specifičnu površinu, veličinu čestica, volumen i strukturu pora, kristaliničnu strukturu i kontaktnu površinu. Morfološkim modifikacijama se osim veličine i poroznosti čestica TiO_2 , kontrolira i njihov oblik – sferične čestice, nano vlakna, cjevčice i ploče. To se postiže kombiniranjem pogodne metode i uvjeta sinteze TiO_2 , a doprinosi postizanju veće aktivne površine i smanjenju rekombinacije naboja. Primjerice, sferične čestice imaju veliku specifičnu površinu što rezultira većim brzinama razgradnje organskih onečišćenja. Za TiO_2 u obliku nano cjevčica karakteristična je smanjena rekombinacija zbog male udaljenosti difuzije nositelja naboja i raspršivanja svjetlosti. Dvodimenzijske nano ploče imaju glatku površinu i veliku adheziju, dok trodimenzijski monoliti omogućuju veliku mobilnost nositelja naboja zbog međusobno povezane strukture[33].

Kemijskim se modifikacijama nastoji pripremiti TiO_2 fotokatalizator koji bi bio aktivan u vidljivom spektru. Konfiguracija energetskih vrpca poluvodičkog katalizatora određuje apsorpciju fotona, fotoekscitaciju parova elektron-šupljina, migracije i redoks sposobnosti pobuđenih elektrona i šupljina. Stoga su modifikacije energetskih vrpca glavni aspekt pri dizajniranju i izradi poluvodičkih fotokatalizatora. Posebno se radi na tome kako bi se postigla učinkovita fotokataliza u vidljivom području, odnosno kako bi se za nju mogla

koristiti Sunčeva svjetlost. Kako bi se smanjila zabranjena vrpca poluvodiča i apsorpcija svjetlosti proširila u vidljivo područje, uglavnom se koriste tri pristupa: modifikacija valentne vrpce, modifikacija vodljive vrpce i kontinuirana modifikacija valentne i/ili vodljive vrpce[36]. Kod većine, poluvodiča oksida, prvi izbor je suziti zabranjenu zonu što doprinosi stabilnosti materijala. Najučinkovitiji dodatci za dopiranje su $3d$ prijelazni elementi, neki kationi i nemetali. Slika 6 prikazuje rezultate studije u kojoj se uspoređivala učinkovitost fotokatalitičke razgradnje različitih materijala korištenih za dopiranje TiO_2 fotokatalizatora u prisutnosti UV zračenja. Prema tom istraživanju, najučinkovitiji su se pokazali plemeniti metali, no zbog previsokih troškova nisu opcija za realne sustave[37].



Slika 6. Prosječna učinkovitost fotokatalitičke razgradnje ovisno o korištenom materijalu za dopiranje TiO_2 pod UV zračenjem.

Za dopiranje metalima uglavnom se koriste prijelazni metali, plemeniti metali te rijetki metali. Prijelazni metali kao V, Zn, Mn, Ni, Cr, Co i Fe pokazali su u nekim studijama poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 te pomak apsorbiranih valnih duljina u vidljivi spektar. Iako se ti metali ponašaju kao foto inducirani nositelji naboja i mogu smanjiti energiju potrebnu za generaciju fotona, pronađeno je da prisutnost prijelaznih metala u anataznom obliku TiO_2 može uzrokovati toplinsku nestabilnost. Nadalje, korištenjem prevelike koncentracije metala za dopiranje može doći do smanjenja učinkovitosti procesa zbog pojave novih mjesta za rekombinaciju[37]. Plemeniti metali kao Au, Pt, Ag i Pd poboljšavaju učinkovitost TiO_2 pod UV svjetlom. Smatra se da je uzrok tome povezan s prijenosom naboja i smanjenjem energije zabranjene zone. Rijetki metali, itrij, skandij i lantanoidi su također korišteni za dopiranje TiO_2 u razgradnji organskih onečišćivala. Oni imaju nepopunjene $4f$ i praznu $5d$ orbitalu koje se mogu ugraditi u TiO_2 fotokatalizator. Jednolika fotokatalitička i redoks svojstva rijetkih metala poboljšavaju prijenos elektrona i

površinska svojstva TiO_2 . Ioni lantanoida imaju sposobnost formiranja kompleksa s Lewisovim bazama (kisljine, alkoholi, aldehidi) uslijed interakcija f orbitala s funkcionalnim grupama. Ovi oksidi imaju veliku adsorpcijsku sposobnost za funkcionalne skupine zbog multi elektronske konfiguracije i aktivnih f -elektrona. Dopiranje rijetkim metalima može doprinijeti stabilnosti anatazne faze TiO_2 . Iako je ova metoda pokazala odlične rezultate, TiO_2 dopiran rijetkim metalima je preskup za industrijsku uporabu[37].

Dopiranje nemetalima se također pokazalo kao učinkovita modifikacije. Uglavnom su korišteni N, C, S, Cl i F. Korištenje nemetala za dopiranje TiO_2 ponekad može biti bolji izbor uslijed povećanja stabilnosti TiO_2 , jednostavnijeg procesa dopiranja i postizanja veće fotokatalitičke aktivnosti. Bolje kvantno iskorištenje ovakvog TiO_2 je postignuto pod UV zračenjem nego s vidljivom svjetlošću. Energija zabranjene zone TiO_2 može se smanjiti na 2.20 eV dopiranjem TiO_2 s dušikom. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 dopiranog dušikom povećava se zbog popunjavanja TiO_2 rešetke dušikovim atomima i pomicanja apsorpcije u vidljivi spektar. Flor poboljšava kiselost površine i uzrokuje nastajanje Ti^{3+} iona. Fosfor, ugljik i sumpor kao dopanti, također, pomiču apsorpciju TiO_2 k vidljivom području. U slučaju dopiranja aktivnim ugljikom, aktivnost se poboljšava povećanjem sadržaja aktivnog ugljena zbog povećanja površine[37].

Jedna od opcija jest i kodopiranje s više iona, metal-metal, nemetal-nemetal ili metal-nemetal. Snažne interakcije između dopanata unutar TiO_2 strukture utječu na prijenos nositelja naboja i dinamiku rekombinacije te pomiče apsorpciju u vidljivo područje[40].

Adsorbirane organske boje mogu povećati osjetljivost fotokatalizatora za valne duljine manjih energija, tj. moguće je povećati učinkovitost procesa fotoekscitacije. Elektron donori uvode višak elektrona u poluvodič koji reagiraju s foto induciranim šupljinama. Zbog viška fotoinduciranih elektrona u odnosu na fotoinducirane šupljine, poboljšava se separacija naboja. Organski spojevi se najčešće koriste jer se oksidraju na šupljinama.

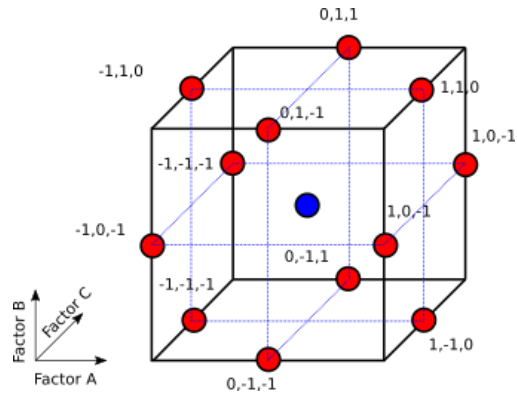
Jedna od istraživanih modifikacija jest i uparivanje različitih poluvodiča u kompozitni sustav. Sinteza kompozita se čini obećavajuća za postizanje visoko učinkovitih fotokatalizatora aktiviranih vidljivim zračenjem. Kompoziti nadoknađuju nedostatke pojedinačnih komponenti te imaju sinergijski učinak na rekombinaciju elektro i šupljina što znatno poboljšava fotokatalitičku aktivnost. Osim sporijom rekombinacijom, spoj poluvodiča može rezultirati učinkovitijom separacijom naboja i boljim prijenosom naboja na površini

adsorbiranih supstrata[36]. Nastaju uparivanjem dva poluvodička materijala s različitim energijama valentnih i vodljivih vrpca. Nužan uvjet je, dakle, da poluvodiči imaju različitu zabranjenu zonu te da onaj s užom apsorbira u vidljivom području spektra. Najboljom kombinacijom se pokazao slučaj kada se najviša energetska razina valentne vrpce podudara s najnižom energetskom razinom vodljive vrpce. Poluvodički kompoziti sintetiziraju se različitim tehnikama kao što su precipitacija, sol-gel metoda, anionska izmjena, mokra impregnacija, mokra i kemijska depozicija, hidrotermalna sinteza itd. Osim za fotokatalizu i foto degradaciju organskih onečišćivala koriste se i u laserima, tranzitorima, solarnim ćelijama, diodama. Primjer poluvodiča uparenih s TiO_2 su ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CdS , CdSe [41].

2.5. Statističko planiranje eksperimenta (DOE)

Statističko planiranje eksperimenta brza je i isplativa metoda za proučavanje i optimizaciju bilo kojeg procesa. Dizajn eksperimenta (eng. *Design of Experiment*, DOE), tehnika je koja omogućava pronalaženje najvažnijih čimbenika koji utječu na proces te vrijednosti tih čimbenika koje omogućuju optimizaciju procesa fotokatalitičke razgradnje. Ti čimbenici ili faktori su promjenjive, nezavisne varijable, dok odziv predstavlja zavisnu varijablu. Osim razumijevanja utjecaja faktora, cilj dizajna eksperimenta je i pronaći model koji kvantitativno opisuje utjecaj faktora na odziv. Glavna prednost DOE jest značajno smanjenje broja eksperimenata koje treba provesti jer se može predvidjeti ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti. Dakle, omogućuje se dobivanje maksimalne količine informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka.

Eksperimenti u kojima se istražuju utjecaji više od jednog faktora na zavisnu varijablu često se dizajniraju koristeći puni faktorski plan. Najjednostavniji, puni faktorski plan s dva nivoa obuhvaća k faktora i dva nivoa za svaki. Kao rezultat se dobije matrica s $2k$ različitih eksperimenata. Dva nivoa, gornji i donji se označavaju kao +1 i -1, dok 0 predstavlja središnju vrijednost između gornjeg i donjeg nivoa[32]. Grafički prikaz ovakvog plana nalazi se na slici 7.

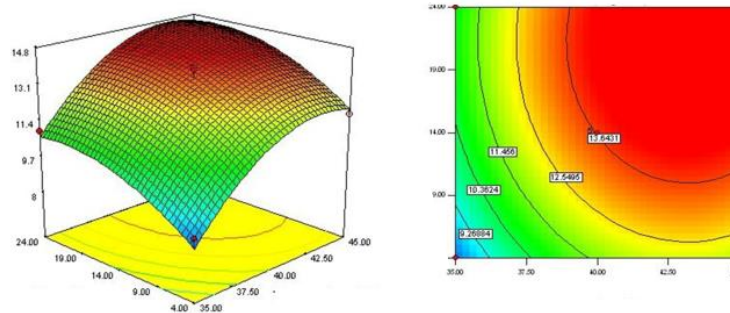


Slika 7. Grafički prikaz eksperimentalnog plana s 3 faktora na 3 razine

Nakon utvrđivanja broja potrebnih eksperimenata i njihovog provođenja, dobivene rezultate je potrebno obraditi i prikazati. Za to se često koristi metoda odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology*, RSM)[42]. Glavna je ideja metode odzivnih površina pronalazak funkcionalne ovisnosti između odziva (y) i pridruženih varijabli (x_1, x_2, \dots, x_n). Funkcionalna ovisnost je polinom, obično nižeg stupnja, koji se najčešće određuje korištenjem punog faktorskog plana. Izraz (2.14.) predstavlja taj polinom gdje ε označava šum ili pogrešku uočenu u odzivu y .

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (2.14.)$$

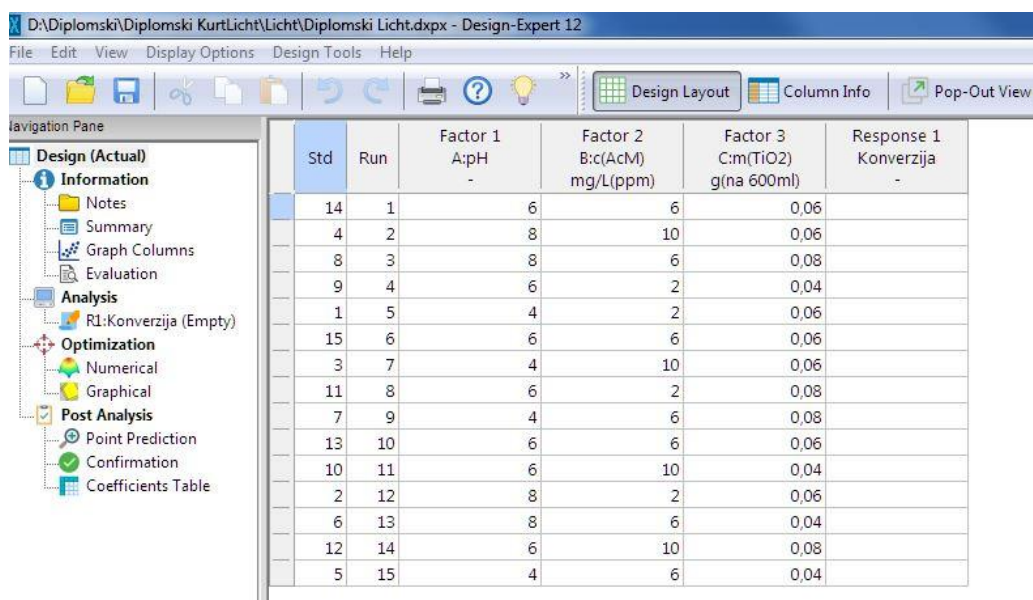
Površina dobivena iz $f(x_1, x_2)$ naziva se odzivna površina i može se prikazati grafički, kao trodimenzionalni graf ili kao graf kontura. Odzivna se površina prikazuje u cijelom eksperimentalnom području, odnosno, u području mogućih kombinacija faktora. Konturni dijagram je dvodimenzionalni prikaz u kojem konturne linije predstavljaju područja jednakih vrijednosti odziva. [42]. Na slici 8 nalazi se primjer trodimenzijskog prikaza rezultata dobivenih metodom odzivnih površina te konturni dijagram za iste te vrijednosti.



Slika 8. Usporedni prikaz trodimenzijskog grafa i odgovarajućeg konturnog dijagrama za isti eksperiment

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svrha ovog rada je istražiti fotokatalitičku razgradnju neonikotinoide u vodenoj otopini. Kao modelna komponenta korišten je acetamiprid, a eksperiment je proveden u anularnom suspenzijskom reaktoru s recirkulacijom reakcijske smjese, koristeći modificirani TiO₂ katalizator i UV-A lampu kao izvor zračenja. Prema planu eksperimenta, ispitan je utjecaj pH (4, 6, 8), koncentracije onečišćivala (2, 6, 10 ppm) i mase katalizatora (0,04, 0,06, 0,08 g) na konverziju ispitivanog onečišćivala. Dizajn eksperimenta predložen je koristeći DesignExpert softver. Kao što je spomenuto, ispitivani parametri (faktori) su bili pH, početna koncentracija acetamiprida te početna koncentracija TiO₂, dok se kao odgovor (zavisna varijabla) pratila konverzija acetamiprida. Slika 9 pokazuje sučelje softverskog paketa i tablicu eksperimenata koje treba provesti.



Std	Run	Factor 1 A:pH	Factor 2 B:c(AcM) mg/L(ppm)	Factor 3 C:m(TiO2) g(na 600ml)	Response 1 Konverzija
14	1	6	6	0,06	
4	2	8	10	0,06	
8	3	8	6	0,08	
9	4	6	2	0,04	
1	5	4	2	0,06	
15	6	6	6	0,06	
3	7	4	10	0,06	
11	8	6	2	0,08	
7	9	4	6	0,08	
13	10	6	6	0,06	
10	11	6	10	0,04	
2	12	8	2	0,06	
6	13	8	6	0,04	
12	14	6	10	0,08	
5	15	4	6	0,04	

Slika 9. Plan eksperimenata

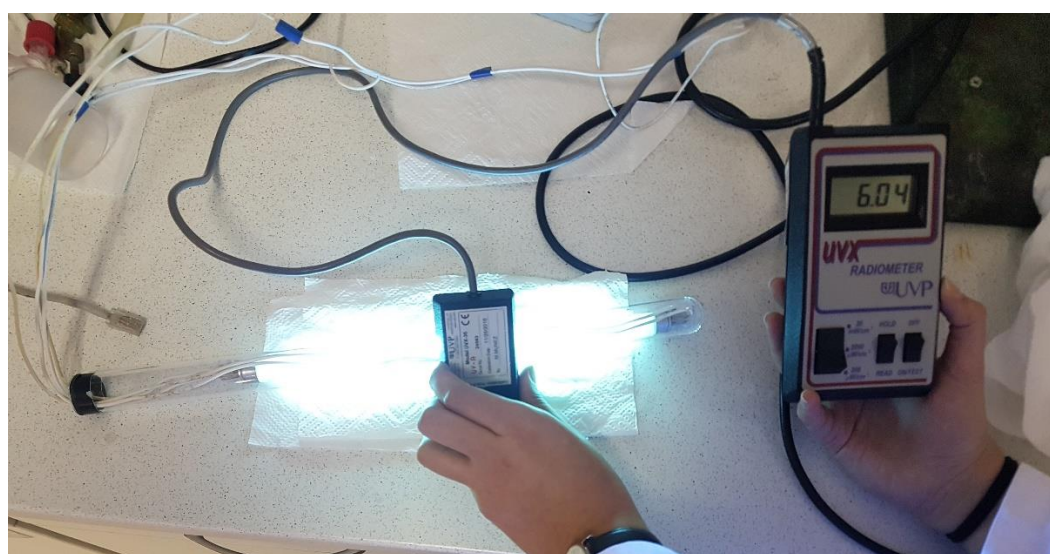
3.1. Opis eksperimentalnog sustava i izvedbe mjerenja

Ekspерименти су проведени у котластом реактору ануларног типа приказаном на слици 10. Реактор има двоstruku stijenkU, отвор за пролаз реакцијске смјесе те отворе за улаз и излаз медија за одржавање константне температуре у плашт. Томе је служила destilirana voda zagrijana na 30 °C u termostatu (*Julabo, Model ED-Heating Immersion Circulator*). Одржавање константних изотермних увјета услјед загријавања реакцијске смјесе није било увијек могуће због недостатка могућности хлађења медија па је забилежено одступање температуре до +2 °C. Recirkulacija reakcijske smjese omogućena je primjenom peristaltičke pumpe (*Gilson Prime*). Protok reakcijske smjese iznosio je 200 ml min⁻¹. Kvarcna cijev koja

omogućuje smještaj lampe u reaktor, postavljena je u centralni dio reaktora. Kao izvor zračenja korištena je UV-A lampa snage 15 W. Prije i nakon fotokatalitičke reakcije provedeno je mjerenje intenziteta zračenja pomoću UV-A detektora UVX radiometra (UVP), prikazanog na slici 11. Utvrđeno je da je najveći intenzitet zračenja u središnjem dijelu lampe te da je nakon reakcije nešto manji nego na početku.



Slika 10. Slika aparature



Slika 11. Mjerenje intenziteta zračenja pomoću UVX radiometra

Ispitivana je razgradnja acetamiprida kao predstavnika neonikotinoidnih spojeva, u koncentracijama od 2, 6 i 10 ppm. Početna otopina acetamiprida pripremljala se otapanjem odgovarajuće količine komercijalno dostupnog Mospilan20, koji sadrži 20% aktivne tvari, u ultra čistoj vodi. Kao fotokatalizator korišten je modificirani TiO₂ izložen djelovanju UV-C lampe tijekom 2 sata. Korištene su mase od 0,04, 0,06, i 0,08 g na 600 ml reakcijske smjese. Volumen praznog reaktora jest 600 ml, no zbog prostora koji zauzme kiveta s lampom, volumen reakcijske smjese smanjen je na 500 ml te su mase TiO₂ prilagođene sukladno tome. Tablica 3 sadrži popis korištenih kemikalija. Tijek fotokatalitičke reakcije razgradnje acetamiprida praćen je primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Kao mobilna faza korištena je otopina acetonitrila (HPLC Gradient Grade, Baker HPLC analyzed) i ultračiste vode u omjeru 30:70 te 0,3 % mravlje kiseline.

Tablica 3. Kemikalije i materijali korištene u eksperimentu

Kemikalija/materijal	Proizvođač
Ultračista voda	-
TiO ₂ – titanijev dioksid, P25 (75% anataz, 25% rutil)	Deggusa/Evonik
Mospilan [w (acetamiprid) = 20%]	Genera
CH ₃ CN – acetonitril (ACN), HPLC čistoće	J.T. Baker
HCOOH – mravlja kiselina	Merck
NaOH - natrijev hidroksid (0,1 M)	Kemika
HCl - klorovodična kiselina 37%	VWR Chemicals

Kao što je već rečeno, eksperimentalna mjerenja provedena su pri različitim radnim uvjetima, odnosno pri različitim pH, koncentraciji acetamiprida i masi katalizatora. Prije svakog mjerenja pripremljena je reakcijska smjesa razrjeđivanjem početne otopine acetamiprida s odgovarajućim volumenom ultračiste vode. Koristeći pH-metar i magnetsku miješalicu, postepenim dodatkom 0,1 M otopine NaOH i 0,01M otopine HCl-a namještena je početna pH vrijednost, sukladno planu eksperimenta. Potrebna količina katalizatora ubačena je u reakcijsku smjesu.

Nakon 30 minuta adsorpcije, fotokatalitička reakcija započinje uključanjem UV-A lampe. Peristaltička pumpa omogućuje recirkulaciju reakcijske smjese protokom od 200 mL/min. U definiranim vremenskim intervalima pomoću šprice uzimaju se iz reaktora alikvoti reakcijske smjese volumena 0,5 mL, koji se prije unošenja u viala propuštaju kroz

filter radi uklanjanja potencijalnih suspendiranih čestica fotokatalizatora. Prije uzimanja svakog sljedećeg alikvota šprica se ispiri reakcijskom smjesom. Na početku reakcije, kada je očekivana najveća promjena koncentracije reaktanta, uzorci reakcijske smjese uzimani su učestalije, svakih 15 minuta, a nakon 120 minuta provođenja reakcije svakih 30 minuta.



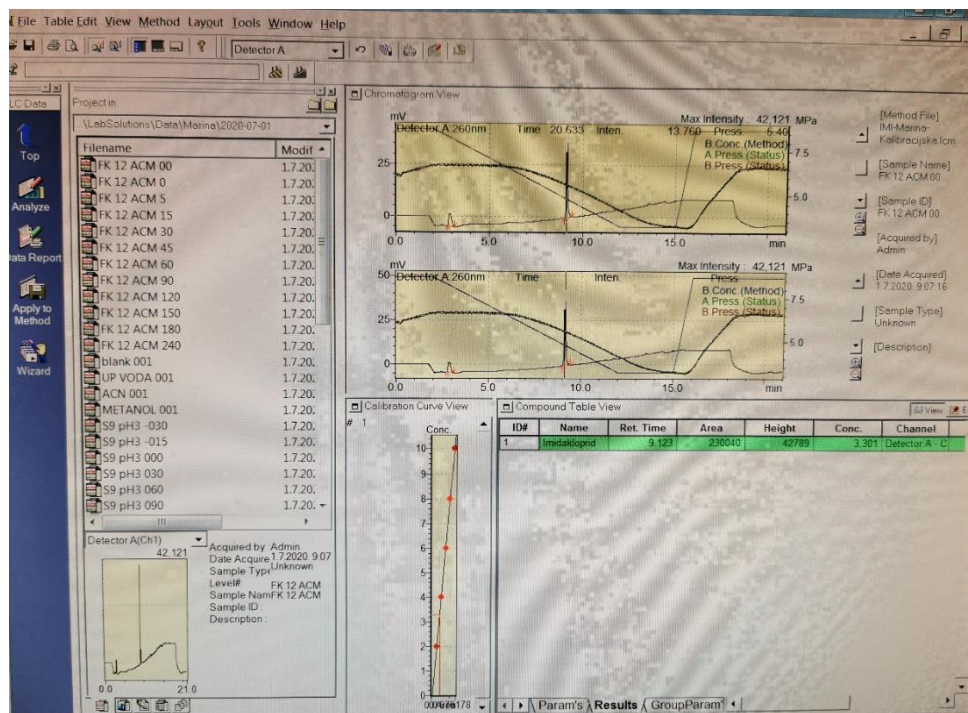
Slika 12. HPLC uređaj s pripadajućom računalnom podrškom

Promjena koncentracije acetamiprida u reakcijskoj smjesi praćena je primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Viale s uzorcima reakcijske smjese stavljene su u autosempler te se provodi njihova analiza u trajanju od 21 minutu. Uređaj za HPLC prikazan je na slici 12. HPLC metoda se temelji na razdvajanju komponenti smjese uslijed razlike njihove topljivosti u otapalu (mobilnoj fazi) u odnosu na stacionarnu fazu u koloni. Princip rada zasniva se na protjecanju analizirane tvari ili smjese kroz kolonu (cijev punjena materijalom sitnih čestica, a samim time i velike površine) pumpanjem tekućine (mobilne faze) pod visokim tlakom kroz kolonu. Na temelju fizikalnih i kemijskih interakcija između ispitivane tvari i stacionarne faze u koloni, dolazi do različitog zadržavanja komponenata smjese. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze, a vrijeme potrebno da se tvar eluira tj. da dođe do kraja kolone naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za određenu tvar. Kromatografski uvjeti dani

su tablicom 4. Analizom uzoraka reakcijske smjese metodom tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti dobiveni su karakteristični pikovi pri određenim retencijskim vremenima. Na slici 13 prikazano je sučelje softvera korištenog za analizu te karakteristični pik acetamiprida s pripadajućom tablicom eksperimentalnih vrijednosti.

Tablica 4. Uvjeti kromatografske analize

Kolona	Agilent Zorbax SB-C18
Veličina čestica	5 μm
Dimenzija kolone	46 x 250 mm
Valna duljina detektora	254 nm
Mobilna faza	ACN/H ₂ O (30/70)
Protok kroz sustav	1mL/min
Radna temperatura kolone	40 °C
Volumen injektiranja	100 μL
Trajanje analize	10 minuta
Tlak u koloni	66 bar



Slika 13. Sučelje programa za prikupljanje HPLC mjerenja

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prema planu eksperimenta, ispitivan je utjecaj tri parametra (pH, početna koncentracija acetamiprida i početna koncentracija katalizatora) na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje neonikotinoida acetamiprida uz TiO₂ kao fotokatalizator i UV-A lampu kao izvor zračenja u anularnom reaktoru s recirkulacijom. Analizom uzoraka reakcijske smjese HPLC metodom dobiveni su pikovi karakteristični za ispitivani spoj, acetamiprid. U prilogu rada nalaze se tablice s eksperimentalnim podacima dobivenim HPLC analizom (tablice 7 – 23). U njima je vidljiva promjena koncentracije acetamiprida s vremenom, izračunata na temelju površine ispod karakterističnog pika.

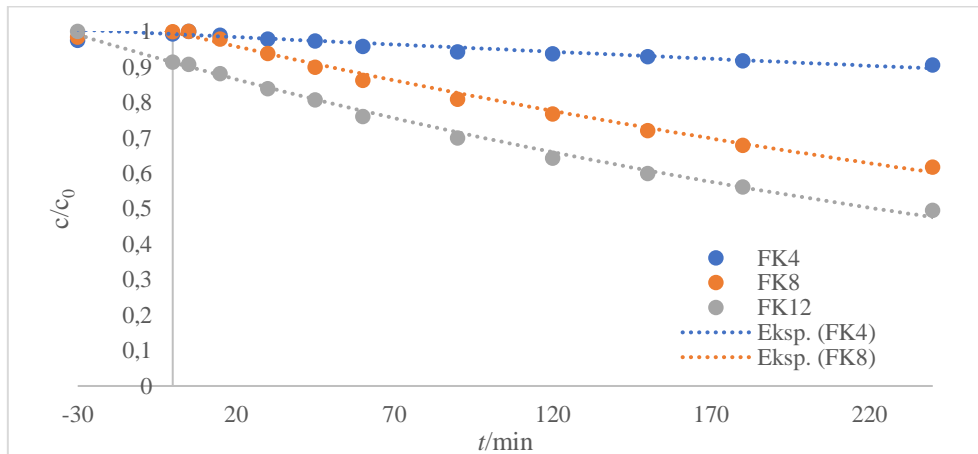
U nastavku rada provedena je kinetička analiza provedenih eksperimenata uz pretpostavku da je kinetika reakcije razgradnje pseudo-prvog reda. Rezultati su prikazani kao ovisnost promjene koncentracije s vremenom uzimajući u obzir apsorpcijsko vrijeme od 30 minuta. Testiranje kinetičkog modela provedeno je od trenutka paljenja lampe, odnosno u trenutku $t=0$. Rezultati su grupirani po logici prikazanoj u tablici 5, jer se pokazalo da je najlakše uspoređivati eksperimente s obzirom na to razgrađuje li se veća ili manja koncentracija acetamiprida.

4.1. Utjecaj parametara procesa na fotokatalitičku razgradnju acetamiprida

Početna koncentracija onečišćivala pokazala se kao parametar s najvećim utjecajem na proces fotokatalitičke razgradnje. Najveća vrijednost ukupne konverzije od 50,48 % postignuta je za najmanju početnu koncentraciju acetamiprida, odnosno za 2 ppm. Najmanja konverzija od 7,20 % zabilježena je u eksperimentu s 10 ppm acetamiprida, najvećom ispitivanom koncentracijom. Najviše je eksperimenata provedeno s koncentracijom acetamiprida od 6 ppm, za koju konverzije variraju od 12,67 % do 24,12 %. Sukladno tome, dalo bi se zaključiti da je proces razgradnje učinkovitiji što je početna koncentracija onečišćivala manja, što je očekivano.

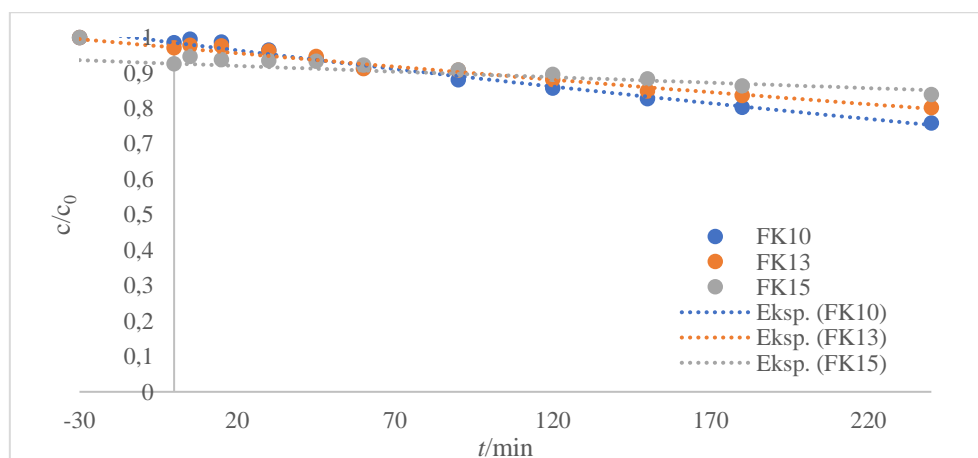
Kako su eksperimenti s niskom koncentracijom pokazali najveću konverziju, uočena je nelogičnost s rezultatima FK5 (pH=4, $c_A=2\text{ppm}$, $m_{\text{TiO}_2}=0,06\text{g}$) te je eksperiment ponovljen (FK17). Na slici 14 prikazan je omjer koncentracije u vremenu t i početne koncentracije acetamiprida u ovisnosti o vremenu za eksperimente FK4, FK8 i FK12. Prva dva eksperimenta su provedena pod istim uvjetima koncentracije acetamiprida (2 ppm) te pH 6, ali su se razlikovali u masi katalizatora. Eksperiment FK4 je proveden s 0,04 g, a FK8 s 0,08

g TiO_2 što sugerira kako konverzija ovisi i o upotrijebljenoj masi katalizatora. Eksperiment FK12, koji je rezultirao najvećom konverzijom, također je proveden pri 2 ppm acetamiprida, ali pri pH 8. Bolja razgradnja pri višoj pH vrijednosti, može se pripisati efikasnijoj generaciji hidroksilnih radikala zbog povećane koncentracije hidroksilnih iona. U alkalnom području hidroksilni radikali difundiraju i reagiraju s molekulama insekticida u masi fluida[43].



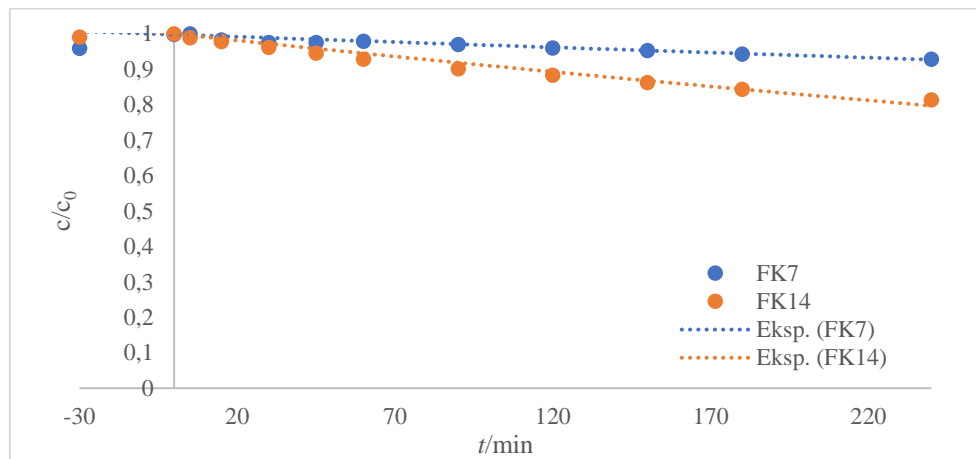
Slika 14. Usporedba eksperimentalnih rezultata za eksperimente FK4, FK8 i FK12 s pretpostavljenim modelima

Najviše eksperimenata provedeno je s početnom koncentracijom acetamiprida od 6 ppm. Tri su eksperimenta provedena pod istim uvjetima, pri pH 6, koncentraciji acetamiprida od 6 ppm te s 0,06 g katalizatora. Dok se eksperimenti FK1 i FK6 relativno poklapaju, FK10 značajno odstupa što ukazuje na lošu ponovljivost eksperimentna, odnosno na greške pri eksperimentalnom radu. Kao što je vidljivo na slici 15, konverzija u eksperimentu FK13 pri pH 8, opet je nešto veća nego u FK15 pri pH 4, dok su ostali faktori isti ($c_A=6$, $m_{\text{TiO}_2}=0,04\text{g}$).



Slika 15. Usporedba eksperimentalnih rezultata za eksperimente FK3, FK9 i FK10 s pretpostavljenim modelima

Pri najvećoj početnoj koncentraciji acetamiprida, razgradnja je, očekivano, najlošija. Najbolja konverzija u slučaju eksperimenata s 10 ppm acetamiprida, postignuta je u FK14, odnosno pri najvećoj masi katalizatora i pH 6. Najlošija konverzija ostvarena je pri pH vrijednost 4 i 0,06 g TiO₂. Usporedba ta 2 eksperimenata prikazana je na slici 16. Eksperiment označen s FK16 proveden je pri drukčijim uvjetima recirkulacije – s akvarijskom pumpom i protokom od 1,2 l min⁻¹. Veći protok nije imao pozitivan utjecaj na razgradnju acetamiprida.



Slika 16. Usporedba eksperimentalnih rezultata za eksperimente FK7 i FK14 s pretpostavljenim modelima

4.2. Procijenjeni parametri kinetičkog modela fotokatalitičke razgradnje

Brzina heterogene fotokatalize ovisi o početnoj koncentraciji reaktanta te o odnosu početne koncentracije reaktanta i koncentracije katalitički aktivnih centara. U tablici 5 se nalaze vrijednosti konstante brzine reakcije (k) procijenjene na temelju provedene kinetičke analize te normalizirana srednja kvadratna odstupanja, RMSD. Eksperimentalni podaci testirani su kinetičkim modelom Langmuir-Hinshelwoodovog kinetičkog modela (jed 2.10.) uz pretpostavku da je kinetike raspada acetamiprida pseudo prvoga reda. Analitičko rješenje uz pretpostavku početnog uvjeta $t=0$, $c_A=c_{A0}$ dano je izrazom (2.15.).

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = e^{-kt} \quad (2.15.)$$

Kao kriterij slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelom uzima se korijen srednjeg kvadratnog odstupanja definiran izrazom (2.16.), gdje su y_e i y_t eksperimentalne i teorijski izračunate vrijednosti određene zavisne varijable y (c_A/c_{A0}), a N je broj eksperimentalnih točaka.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (y_e - y_t)^2} \quad (2.16.)$$

U tablici 5 prikazani su eksperimentalni uvjeti, konverzije, konstante brzine reakcije procijenjene pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda te normalizirana srednja kvadratna odstupanja za pojedini eksperiment. Eksperimenti označeni zvjezdicom, FK16 i FK17, nisu predviđeni planom eksperimenta, već se radi o ponovljenim eksperimentima.

Tablica 5. Rezultati provedenih eksperimenata

oznaka eksperimenta	<i>c</i> acetamidrid/ ppm	početni pH	<i>m</i> TiO₂ /g	konverzija, %	<i>k</i>, min⁻¹	RMSD
FK5	2	4	0,06	8,97	0,00042	0,0077
FK17*	2	4	0,06	42,69	0,00214	0,0229
FK4	2	6	0,04	9,45	0,00049	0,0087
FK8	2	6	0,08	38,20	0,00215	0,0109
FK12	2	8	0,06	50,48	0,00265	0,0138
FK9	6	4	0,08	21,11	0,00080	0,0081
FK15	6	4	0,04	13,61	0,00050	0,0038
FK1	6	6	0,06	12,67	0,00055	0,0052
FK6	6	6	0,06	15,49	0,00079	0,0084
FK10	6	6	0,06	24,12	0,00122	0,0077
FK3	6	8	0,08	21,65	0,00113	0,0134
FK13	6	8	0,04	19,76	0,00075	0,0136
FK7	10	4	0,06	7,20	0,00030	0,0078
FK11	10	6	0,04	11,31	0,00060	0,0060
FK14	10	6	0,08	18,61	0,00113	0,0189
FK16*	10	6	0,08	6,56	0,00029	0,0073
FK2	10	8	0,06	11,24	0,00068	0,0145

Prema vrijednostima RMSD iz tablice 5, može su uočiti dobro slaganje pretpostavljenog modela i eksperimentalnih rezultata. Veća konstanta brzine reakcije ukazuje na bolju razgradnju, odnosno da će u istom vremenu biti ostvarena veća konverzija. Od sva tri ispitivana parametra, početna koncentracija acetamidrida ima najveći utjecaj na brzinu

reakcije. Brzina razgradnje acetamiprida povećava se smanjenjem početne koncentracije acetamiprida. Najveća brzina postignuta je pri najmanjoj koncentraciji acetamiprida što može biti objašnjeno većom raspoloživošću fotogeneriranih reaktivnih vrsta. Pri većim koncentracijama može doći do smanjenja broja aktivnih centara zbog kompeticije s međuproduktima reakcije[32]. Usporedbom određenih eksperimenata, može se uočiti da koncentracija katalizatora utječe, u nekoj mjeri, na brzinu reakcije. U pravilu, veća koncentracija katalizatora rezultira bržom reakcijom, barem do granične vrijednosti nakon koje daljnje povećanje količine katalizatora nema utjecaja. Iako postoje male razlike u brzinama reakcija ovisno o pH vrijednosti reakcijske smjese, uglavnom se utjecaj pH pokazao kao nesigifikantan.

4.3. Predloženi model na osnovu DOE

Statističko planiranje eksperimenta provedeno je s ciljem utvrđivanja najutjecajnijeg faktora između tri ispitivana parametra, proučavanja utjecaja pojedinog faktora uzimajući u obzir i njihove međusobne interakcije, razvoja modela procesa te pronalaska optimuma odziva. Najveći broj eksperimenata proveden je za nulte razine ispitivanih faktora, odnosno središnje vrijednosti zbog statističke važnosti. Nakon unosa vrijednosti odziva (konverzije) i analize varijanci, odnosno primjenom ANOVA metode u Design-Expertu, predložen je linearni model te se kao jedini signifikantni faktor pokazala početna koncentracija acetamiprida. Vrijednosti dobivene ovom metodom prikazane su u tablici 6. F-vrijednost modela od 3,81 ukazuje na signifikantnost modela. Signifikantni parametri modela imaju p-vrijednosti manje od 0,05, a nesigifikantni imaju p-vrijednost veću od 0,1.

Tablica 6. Rezultati ANOVA analize

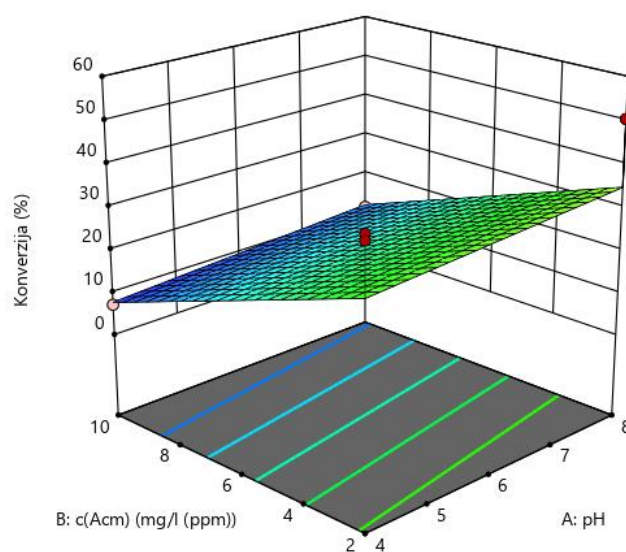
	suma kvadrata	f-vrijednost	p-vrijednost
model	974,19	3,81	0,0428
A - pH	310,13	3,64	0,0829
B - c_A	432,18	5,07	0,0457
C – m(TiO₂)	231,88	2,72	0,1273

Model se može prikazati u izvornom i kodiranom obliku. Jednadžbe modela mogu se koristiti za predviđanja odgovora za danu razinu pojedinog faktora. Kodiran je oblik koristan

za identifikaciju relativnog utjecaja faktora, uspoređujući koeficijente faktora. Izvorna jednadžba dobivenog modela prikazana je izrazom (2.17.). U izvornom obliku, razine su prikazane u originalnim mjernim jedinicama za svaki faktor, dok su u kodiranom obliku kodirane kao +1, 0 odnosno -1.

$$\text{Konverzija} = +16,818 + 1,006 * \text{pH} - 2,891 * c_A + 316,691 * m(\text{TiO}_2) \quad (2.17.)$$

Linearni model je nepoželjan u ovoj metodi jer njime ne dobijemo trodimenzijsku površinu s vidljivim područjem optimuma, već ravnu plohu, kao u slučaju ovog rada (Slika 16). Razlog tome, osim u mogućim greškama prilikom izvođenja eksperimenta, može ležati i u samom postavljanju plana eksperimenta. Potrebno je dobro definirati raspone vrijednosti za pojedine parametre. U ovom slučaju je uočeno kako je pretpostavljen premali raspon vrijednosti za masu katalizatora 0,04 – 0,08g te da bi u nastavku istraživanja trebalo svakako povećati razliku između najmanje i najveće mase (npr. 0,02-0,1g). U tome slučaju dobio bi se još jedan parametar u modelu koji bi bio signifikantan i vjerojatno model čija bi odzivna površina ukazivala prema optimumu procesa. Odabir pH kao jednog od parametara za optimiranje na osnovi prikazanih rezultata i provedenih eksperimenata može se zaključiti da nije pogodan. Razlog bi bio u objektivnoj nepreciznosti podešavanja pH prije provedbe fotokatalitičke reakcije. U nastavku istraživanja najbolje bi bilo provoditi eksperimente uz konstantnu vrijednost pH a varirati neku drugu procesnu varijablu. Odnosno uvrstiti ju u DOE kao treći parametar uz masu katalizatora i koncentraciju onečišćivala.



Slika 17. Grafički prikaz rezultata dobivenih metodom odzivnih površina

5. ZAKLJUČAK

U ovom je radu ispitana fotokatalitička razgradnja acetamiprida u suspenzijskom fotoreaktoru anularnog tipa s recirkulacijom reakcijske smjese, uz UV-A lampu kao izvor zračenja i TiO₂ kao fotokatalizatorom, koji je prethodno izložen djelovanju UV-C zračenja tijekom 2 sata. Za planiranje eksperimentalnih mjerenja korištena je metoda dizajna eksperimenta. Početna koncentracija acetamiprida, masa fotokatalizatora te pH su procesne parametri čiji se utjecaj na konverziju kao zavisnu varijablu promatrao. Eksperimentalni podaci testirani su na pretpostavljeni kinetički model za reakciju pseudo prvog reda, kao pojednostavljenije Langmuir-Hinshelwoodovih modela u uvjetima relativno niske koncentracije acetamiprida. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Najveći utjecaj na proces fotokatalitičke razgradnje acetamiprida ima njegova početna koncentracija. Veće brzine reakcije te veća konverzija postignute su za manje početne koncentracije acetamiprida.
2. pH vrijednost reakcijske smjese te masa fotokatalizatora pokazali su određen utjecaj, ali puno manji nego koncentracija acetamiprida.
3. Procijenjene vrijednosti konstanti brzine kemijske reakcije te odgovarajuće vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja ukazuju na postignuto dobro slaganje eksperimentalnih rezultata i pretpostavljenog modela reakcije.
4. Dizajn eksperimenta je vrlo dobar alat za proučavanje i optimiranje raznih procesa, no zahtijeva pomno promišljanje o odabiru željenih faktora te postavljanje dovoljno širokog raspona vrijednosti tih parametara. Moguće je da bi veći raspon ispitivanih vrijednosti mase katalizatora, rezultirao boljim modelom.

Dobiveni rezultati ovoga rada trebaju poslužiti kao polazište u razvoju metodologije planiranja eksperimenta na ovome i sličnim eksperimentalnim sustavima uz pretpostavke drugih radnih uvjeta, procesnih parametara i modelnih onečišćivala.

6. LITERATURA

- [1] Md.F. Hossain, Water pollution, u: Sustain. Dev. Mass Urban., Elsevier, 2019: pp. 151–267.
- [2] H. Kaur, H. Garg, Pesticides: Environmental Impacts and Management Strategies, u: S. Soloneski (Ed.), Pestic. - Toxic Asp., InTech, 2014.
- [3] J.-M. Bonmatin, C. Giorio, V. Girolami, D. Goulson, D.P. Kreuzweiser, C. Krupke, M. Liess, E. Long, M. Marzaro, E.A.D. Mitchell, D.A. Noome, N. Simon-Delso, A. Tapparo, Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil, Environ. Sci. Pollut. Res., 22 (2015) 35–67.
- [4] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (pristup 1. kolovoza 2020.)
- [5] I. Mahmood, S.R. Imadi, K. Shazadi, A. Gul, K.R. Hakeem, Effects of Pesticides on Environment, u: K.R. Hakeem, M.S. Akhtar, S.N.A. Abdullah (Eds.), Plant Soil Microbes, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 253–269.
- [6] <http://www.fao.org/faostat/en/?#data> (pristup 1. kolovoza 2020.)
- [7] <https://ourworldindata.org/pesticides> pristup 5. kolovoza 2020.)
- [8] M. Đokić, N. Bilandžić, F. Briški, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, Kem. U Ind., 61 (2012) 341–348.
- [9] S.S. Saeedi Saravi, M. Shokrzadeh, Role of Pesticides in Human Life in the Modern Age: A Review, u: M. Stoytcheva (Ed.), Pestic. Mod. World - Risks Benefits, InTech, 2011.
- [10] <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (pristup 5. kolovoza 2020.)
- [11] M. Stoytcheva, ed., Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management, InTech, 2011.
- [12] Zacharia, J. Tano, Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides, u: M. Stoytcheva (Ed.), Pestic. Mod. World - Trends Pestic. Anal., InTech, 2011.
- [13] <http://www.zastitabilja.eu/sredstva-za-zastitu-bilja/> (pristup 6. kolovoza 2020.)
- [14] World Health Organization, WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification, 2019 edition, (2020).
- [15] G. Rosell, C. Quero, J. Coll, A. Guerrero, Biorational insecticides in pest management, J. Pestic. Sci., 33 (2008) 103–121.
- [16] T.C. Sparks, R. Nauen, IRAC: Mode of action classification and insecticide resistance management, Pestic. Biochem. Physiol., 121 (2015) 122–128.
- [17] C. Skark, N. Zullei-Seibert, U. Willme, U. Gatzemann, C. Schlett, Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water, Pest Manag. Sci., 60 (2004) 525–530.
- [18] S. Hussain, T. Siddique, M. Saleem, M. Arshad, A. Khalid, Chapter 5 Impact of Pesticides on Soil Microbial Diversity, Enzymes, and Biochemical Reactions, in: Adv. Agron., Elsevier, 2009: pp. 159–200.

- [19] F. Botta, N. Fauchon, H. Blanchoud, M. Chevreuil, B. Guery, *Phyt'Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides*, *Chemosphere*, 86 (2012) 166–176.
- [20] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 27 (2008) 991–1007.
- [21] I. Md Meftaul, K. Venkateswarlu, R. Dharmarajan, P. Annamalai, M. Megharaj, *Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door*, *Sci. Total Environ.*, 711 (2020) 134612.
- [22] http://pinova.hr/hr_HR/katalog-proizvoda/sredstva-za-zastitu-bilja/insekticidi (pristup 6. kolovoza 2020.)
- [23] <https://www.chromos-agro.hr/proizvodni-program/insekticidi/> (pristup 7. kolovoza 2020.)
- [24] E. Serrano, M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, *Fast oxidation of the neonicotinoid pesticides listed in the EU Decision 2018/840 from aqueous solutions*, *Sep. Purif. Technol.*, 235 (2020) 116168.
- [25] P. Jeschke, R. Nauen, M. Schindler, A. Elbert, *Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids*, *J. Agric. Food Chem.*, 59 (2011) 2897–2908.
- [26] T. González, J.R. Dominguez, S. Correia, *Neonicotinoids removal by associated binary, tertiary and quaternary advanced oxidation processes: Synergistic effects, kinetics and mineralization*, *J. Environ. Manage.*, 261 (2020) 110156.
- [27] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetamiprid#section=Computed-Properties> (pristup 7. kolovoza 2020.)
- [28] *Zakon o vodama NN 153/2009*, n.d.
- [29] Felicita Briški, *Zaštita okliša*, 1st ed., Element, Zagreb, 2016.
- [30] A. Sonune, R. Ghate, *Developments in wastewater treatment methods*, *Desalination*, 167 (2004) 55–63.
- [31] G. Centi, S. Perathoner, *Advanced Oxidation Processes in Water Treatment*, u: *Handb. Adv. Methods Process. Oxid. Catal.*, IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2014: pp. 251–290.
- [32] D. Tassalit, N. Chekir, O. Benhabiles, O. Mouzaoui, S. Mahidine, N.K. Merzouk, F. Bentahar, A. Khalil, *Effect and interaction study of acetamiprid photodegradation using experimental design*, *Water Sci. Technol.*, 74 (2016) 1953–1963.
- [33] K. Nakata, A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 13 (2012) 169–189.
- [34] H. Zeghioud, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, M. Bouhelassa, *Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design – A Review*, *Chem. Eng. Commun.*, 203 (2016) 1415–1431.
- [35] Franjo Jović, Vesna Tomašić, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka*, *Kem. U Ind.*, 60 (2011) 387–403.
- [36] Y. Zhang, M. Sillanpää, *Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment*, u: *Adv. Water Treat.*, Elsevier, 2020: pp. 289–366.

- [37] M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 103248.
- [38] K.P. Sundar, S. Kanmani, Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, *Chem. Eng. Res. Des.*, 154 (2020) 135–150.
- [39] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO₂: Comparative efficiency evaluation, *Chem. Eng. J.*, 326 (2017) 29–36.
- [40] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 13211–13241.
- [41] Parul, K. Kaur, R. Badru, P.P. Singh, S. Kaushal, Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (2020) 103666.
- [42] M. Cavazzuti, Optimization methods: from theory to design ; scientific and technological aspects in mechanics, Springer, Heidelberg, 2013.
- [43] A. Khan, M.M. Haque, N.A. Mir, M. Muneer, C. Boxall, Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor, *Desalination*, 261 (2010) 169–174.

7. Popis simbola i kratica

c –koncentracija naznačene komponente, mg/L

c_{A0} –početna koncentracija acetamiprida, mg/L

c_A – početna koncentracija acetamiprida (mol dm^{-3})

E_g –širina zabranjene zone, eV (eng. band gap)

e_{-CB} –elektron u vodljivoj vrpici

h –Planckova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s

$h\nu$ –energija zračenja, eV

$h+$ –šupljina

$h+_{VB}$ –šupljina u valentnoj vrpici

K –ravnotežna konstanta adsorpcije naznačene komponente, Pa^{-1}

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

k_{app} –konstanta brzine reakcije pseudo –prvog reda, mol^{-1}

m – masa, g

Q_r –protok recirkulacije, mL/min

r_A –brzina razgradnje acetamiprida, mol/min

$RMSD$ –normalizirano srednje kvadratno odstupanje, bezdimenzijska veličina

t –vrijeme, min

T –temperatura, °C

w –maseni udio, %

X_A –konverzija, %

λ –valna duljina, nm

Θ – pokrivenost površine fotokatalizatora molekulama reaktanta

Kratice

AOPs –napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes*)

BHC -β –benzen –heksaklorid

CB –vodljiva vrpca (eng. *conduction band*)

DDT –diklor-difenil-trikloretan

EPA –agencija za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*)

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

HPLC –tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (eng. *High performance liquid chromatography*)

IUPAC –Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (eng. *International Union 68 for Pure and Applied Chemistry*)

UV –ultraljubičasto (eng. *ultraviolet*)

VB –valentna vrpca (eng. *valence band*)

WHO –Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Healthy Organisation*)

8. Prilozi

U sljedećim tablicama prikazani su ispisi dobiveni nakon HPLC analize. Za svaki uzorak u nekom vremenu reakcije određeno je iz eksperimentalnog pika retencijsko vrijeme izlaska pika, površina pika i koncentracija. Treba napomenuti da koncentracija ne odgovara pravoj koncentraciji acetamiprida u nekom trenutku jer je HPLC metoda podešena za drugi tip neonikotinoida, imidakloprid za kojega je određena baždarna krivulja.

Tablica 7. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK1

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,302	500159	6,941
0	9,29	496599	6,892
5	9,302	497097	6,899
15	9,299	488749	6,783
30	9,306	486864	6,757
45	9,303	481995	6,689
60	9,311	477402	6,625
90	9,312	469389	6,514
120	9,304	461873	6,41
150	9,312	455160	6,317
180	9,307	450087	6,246
240	9,315	436783	6,062

Tablica 8. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK2

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,31	179552	10,618
0	9,314	181019	10,677
5	9,312	180495	10,649
15	9,313	178298	10,509
30	9,315	175652	10,388
45	9,313	173926	10,249
60	9,318	171671	10,163
90	9,316	168725	10,007
120	9,314	166677	9,837
150	9,321	165320	9,742
180	9,314	163361	9,646
240	9,319	160677	9,486

Tablica 9. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK3

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,309	434231	6,026
0	9,311	433278	6,013
5	9,306	431579	5,989
15	9,314	425445	5,904
30	9,314	414005	5,745
45	9,308	404938	5,62
60	9,316	396189	5,498
90	9,31	382835	5,313
120	9,31	371247	5,152
150	9,312	363882	5,05
180	9,318	355223	4,93
240	9,315	340229	4,722

Tablica 10. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK4

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,265	154966	2,151
0	9,324	157902	2,191
5	9,319	159030	2,207
15	9,322	157381	2,184
30	9,321	155536	2,159
45	9,313	154745	2,148
60	9,317	152347	2,114
90	9,315	149899	2,08
120	9,312	148955	2,067
150	9,306	147632	2,049
180	9,309	145870	2,024
240	9,304	144009	1,999

Tablica 11. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK5

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,315	154167	2,14
0	9,318	157756	2,189
5	9,322	158263	2,196
15	9,318	157151	2,181
30	9,322	155319	2,155
45	9,329	154504	2,144
60	9,319	152488	2,116
90	9,326	149679	2,077
120	9,327	148963	2,067
150	9,323	147803	2,051
180	9,321	145892	2,025
240	9,323	144071	1,999

Tablica 12. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK6

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,301	420487	5,835
0	9,306	419019	5,815
5	9,31	421032	5,843
15	9,302	416548	5,781
30	9,311	411567	5,712
45	9,305	404829	5,618
60	9,317	399694	5,547
90	9,316	390413	5,418
120	9,321	383037	5,316
150	9,317	375114	5,206
180	9,32	368929	5,12
240	9,315	355821	4,938

Tablica 13. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK7

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,365	727465	11,482
0	9,374	723420	11,415
5	9,364	721585	11,385
15	9,373	717784	11,322
30	9,366	721553	11,384
45	9,37	725034	11,442
60	9,366	724117	11,427
90	9,371	725456	11,449
120	9,373	725586	11,451
150	9,371	724085	11,426
180	9,369	723247	11,412
240	9,365	720191	11,362

Tablica 14. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK8

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,34	150584	1,994
0	9,347	152895	2,032
5	9,337	153007	2,034
15	9,345	149704	1,98
30	9,336	143523	1,878
45	9,339	137603	1,781
60	9,334	131860	1,686
90	9,342	123684	1,552
120	9,341	117352	1,448
150	9,339	110241	1,331
180	9,339	103820	1,225
240	9,339	94473	1,071

Tablica 15. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK9

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,335	439072	6,739
0	9,331	426997	6,54
5	9,34	429766	6,586
15	9,331	424927	6,506
30	9,337	420150	6,427
45	9,337	417118	6,378
60	9,335	411503	6,285
90	9,336	400711	6,108
120	9,336	388177	5,902
150	9,333	377964	5,734
180	9,337	367024	5,554
240	9,338	346392	5,214

Tablica 16. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK10

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,322	427582	6,55
0	9,325	421273	6,446
5	9,327	425791	6,52
15	9,323	422370	6,464
30	9,322	412661	6,304
45	9,324	402970	6,145
60	9,325	390328	5,937
90	9,332	376718	5,713
120	9,324	366604	5,547
150	9,333	353647	5,334
180	9,328	343464	5,166
240	9,33	324465	4,854

Tablica 17. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK11

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,057	714518	11,269
0	9,322	710875	11,209
5	9,327	711088	11,212
15	9,329	726253	11,462
30	9,332	715055	11,277
45	9,326	711406	11,217
60	9,331	701163	11,049
90	9,329	686398	10,806
120	9,33	676770	10,648
150	9,337	664153	10,44
180	9,333	654419	10,28
240	9,334	634191	9,948

Tablica 18. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK12

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,123	230040	3,301
0	9,326	210176	2,974
5	9,326	208703	2,95
15	9,325	202621	2,85
30	9,335	192840	2,689
45	9,336	185614	2,57
60	9,338	174842	2,393
90	9,341	160821	2,162
120	9,337	147690	1,947
150	9,343	137878	1,785
180	9,347	129031	1,64
240	9,343	113926	1,391

Tablica 19. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK13

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,353	573621	8,951
0	9,359	557099	8,68
5	9,357	561069	8,745
15	9,354	560336	8,733
30	9,35	551907	8,594
45	9,349	543263	8,452
60	9,354	523200	8,122
90	9,348	520728	8,082
120	9,355	505789	7,836
150	9,355	487076	7,528
180	9,351	479827	7,409
240	9,349	460299	7,088

Tablica 20. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK14

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,351	908808	14,464
0	9,35	917641	14,609
5	9,352	907740	14,446
15	9,351	897732	14,282
30	9,355	882067	14,024
45	9,36	867568	13,786
60	9,352	851725	13,525
90	9,352	826586	13,112
120	9,352	810746	12,851
150	9,35	791337	12,532
180	9,356	773691	12,242
240	9,355	746876	11,801

Tablica 21. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK15

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,329	574614	8,968
0	9,33	532093	8,268
5	9,333	543957	8,464
15	9,329	539073	8,383
30	9,335	537144	8,352
45	9,33	536243	8,337
60	9,333	530164	8,237
90	9,33	522196	8,106
120	9,334	515140	7,99
150	9,325	507583	7,865
180	9,329	496410	7,682
240	9,336	482470	7,452

Tablica 22. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK16

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,374	712436	11,234
0	9,369	675465	10,626
5	9,373	694275	10,936
15	9,366	695741	10,96
30	9,371	692361	10,904
45	9,367	691225	10,886
60	9,365	676038	10,636
90	9,363	680848	10,715
120	9,363	675384	10,625
150	9,363	669802	10,533
180	9,368	665668	10,465
240	9,365	659672	10,367

Tablica 23. Eksperimentalni rezultati HPLC analize za eksperiment FK17

t_{uzorak} / min	t_r / min	površina pika	koncentracija / ppm
ADS	9,354	206973	2,922
0	9,352	180952	2,494
5	9,349	181472	2,502
15	9,359	170889	2,328
30	9,357	170417	2,32
45	9,357	165552	2,24
60	9,358	155233	2,071
90	9,359	142636	1,863
120	9,359	134834	1,735
150	9,364	126780	1,603
180	9,359	118610	1,468
240	9,358	104582	1,238

Životopis

Katarina Licht [REDACTED] je završila osnovnoškolsko obrazovanje te pohađala opću gimnaziju. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, završila je 2018. nakon obrane završnog rada na temu „Neidealno strujanje u modelnim cijevima“ pod vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Vanje Kosara. Stručnu praksu odradila je u laboratoriju Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Vinkovci. 2018. godine upisuje sveučilišni diplomski studij Ekoinženjerstvo.