

Sinteza i primjena mezoporoznog SBA-15 dopiranog kadmijem za fotorazgradnju neonikotinoidnog insekticida imidakloprida

Raič, Marija

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:819670>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Raič

SINTEZA I PRIMJENA MEZOPOROZNOG SBA-15 DOPIRANOG KADMIJEM ZA
FOTORAZGRADNJU NEONIKOTINOIDNOG INSEKTICIDA IMIDAKLOPRIDA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

dr. sc. Filip Car

doc. dr. sc. Iva More Šapić

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Vesni Tomašić na trudu, pomoći, korisnim savjetima i iznimnoj strpljivosti tijekom izrade diplomskog rada.

Posebno hvala Luciji Bogdan, mag. ing. cheming. na pomoći tijekom rada na eksperimentalnom dijelu, savjetima, potpori te na ugodnoj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem dr. sc. Ani Palčić iz Zavoda za kemiju materijala Instituta „Ruđer Bošković“ na pristupačnosti i pomoći tijekom eksperimentalnog dijela.

Na kraju želim zahvaliti svojoj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene te pružali podršku i ohrabrenje kada je bilo najpotrebnije.

SAŽETAK RADA

Pesticidi su otrovne kemikalije koje se namjerno puštaju u okoliš te onečišćuju zrak, tlo i vodu. Svaki je pesticid namijenjen uništavanju određenih nametnika, no vrlo veliki postotak dospije na neciljano odredište. Iako postoje različiti postupci za uklanjanje pesticida iz okoliša, najviše se ističu napredni oksidacijski procesi odnosno heterogena fotokataliza.

Razvoj naprednih materijala za primjenu u heterogenoj fotokatalizi zahtijeva kontrolu nad sintezom i strukturnim parametrima aktivnog mjesta. Najveću pozornost, kao jedni od naprednih materijala, privukli su mezoporozni materijali od silicijevog dioksida. Oni se smatraju bitnom skupinom nanostrukturiranih potpornih materijala u heterogenoj fotokatalizi. Općenito, mezoporozni silicijev dioksid, SBA-15, ima široku primjenjivost u fotokatalizi zbog svojih relativno debljih stijenki, morfologije, kemijske stabilnosti i poroznosti što dovodi do veće toplinske i mehaničke stabilnosti.

U ovom radu provedena je sinteza, karakterizacija i testiranje fotokatalitičke aktivnosti hibridnih fotokatalizatora (-SBA-15, Cd/SBA-15 i CdS/SBA-15) s ciljem smanjenja širine zabranjene zone i brzine rekombinacije parova elektron – šupljina (e^-/h^+) te postizanje zadovoljavajuće aktivnosti tako pripremljenih uzoraka za fotokatalitičku razgradnju imidakloprida uz primjenu UVA zračenja te provedbom reakcije u šaržnom fotoreaktoru.

Ključne riječi: pesticidi, imidaklopid, fotokatalitička razgradnja, mezoporozni SBA-15, kadmij

SUMMARY

Pesticides are toxic chemicals that are deliberately released into the environment and pollute the air, soil, and water. Each pesticide is intended to destroy certain pests, but an exceptionally large percentage arrives at an unintended destination. Although there are different procedures for removing pesticides from the environment, advanced oxidation processes stand out the most especially heterogeneous photocatalysis.

Development of advanced materials for application in heterogeneous photocatalysis requires control over synthesis and structural parameters of the active site. The greatest attention, as one of the advanced materials, have mesoporous silica materials. They are considered an essential class of nanostructured support materials in heterogeneous photocatalysis. In general, mesoporous silica, SBA – 15, has wide applicability in photocatalysis due to its relatively thicker walls, morphology, chemical stability, and porosity which leads to greater thermal and mechanical stability.

In this paper, the synthesis, characterization and testing of photocatalytic activity of hybrid photocatalysts (-SBA-15, Cd/SBA-15 and CdS/SBA-15) were carried out with the aim of reducing the band gap and the rate of recombination of electron-cavity pairs (e^-/h^+) and achieving satisfactory activity of the thus prepared samples for the photocatalytic degradation of imidacloprid with the application of UVA radiation and by carrying out the reaction in a batch photoreactor.

Key words: pesticides, imidacloprid, photocatalytic degradation, mesoporous SBA-15, cadmium

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	3
2.1.	PESTICIDI – DEFINICIJE I PODJELE	3
2.1.2.	Neonikotinoidni insekticidi	6
2.1.3.	Mehanizam razgradnje imidakloprida u tlu	9
2.2.	HETEROGENA FOTOKATALIZA	11
2.2.1.	Koncentracija (količina) katalizatora	12
2.2.2.	Veličina i struktura katalizatora	13
2.2.3.	Koncentracija onečišćivala	13
2.2.4.	pH otopine	13
2.2.5.	Temperatura	14
2.2.6.	„Hvatači“ reaktivnih vrsta	14
2.3.	KINETIKA I MEHANIZAM HETEROGENE FOTOKATALIZE	14
2.4.	MEZOPOROZNI MATERIJALI – SBA-15	17
2.5.	KADMIJ I KADMIJEVI SPOJEVI	24
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1.	KEMIKALIJE I INSTRUMENTI	26
3.2.	SINTEZA MEZOPOROZNOG Cd/SBA-15	27
3.3.	SINTEZA MEZOPOROZNOG CdS/SBA-15	29
3.4.	ISPITIVANJE OSOBAĐANJA KADMIJA	30
3.5.	REAKCIJSKI SUSTAV ZA RAZGRADNJU IMIDAKLOPRIDA	31
3.6.	ANALIZA PRODUKATA FOTORAZGRADNJE	32
3.7.	KARAKTERIZACIJA UZORAKA	33
3.7.1.	UV/VIS spektrofotometrija	33
3.7.2.	Infracrvena spektrometrija (IR)	34
3.7.3.	Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)	34
3.7.4.	Raspodjela veličina čestica	35
3.7.5.	Pretražni elektronski mikroskop	36

4.	REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1.	KARAKTERIZACIJA PRIPREMLJENIH UZORAKA	39
4.1.1.	Rezultati UV/VIS analize	39
4.1.2.	Rezultati rendgenske analize	40
4.1.3.	Rezultati dobiveni primjenom IR spektrometrije	42
4.1.4.	Određivanje morfologije i raspodjele veličina čestica	48
4.2.	ODREĐIVANJE ADSORPCIJSKIH I FOTOKATALITIČKIH ZNAČAJKI PRIPREMLJENIH UZORAKA	53
4.2.1.	Određivanje adsorpcijskih značajki	53
4.2.2.	Određivanje fotokatalitičkih značajki pripremljenih uzoraka za razgradnju imidakloprida	56
5.	ZAKLJUČAK	67
6.	LITERATURA	69

1. UVOD

Onečišćujućim tvarima smatraju se one tvari čije su koncentracije u vodi, tlu ili zraku iznad prirodno prisutnih razina te imaju negativan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje. Najveći problem predstavljaju onečišćivala koja su u otpadnim vodama prisutna u vrlo malim koncentracijama i ne mogu se ukloniti standardnim metodama obrade vode. U tu skupinu spadaju različiti fenoli, umjetne boje, farmaceutici, pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici i dr. Pesticidi mogu onečistiti zrak, tlo, vodu i vegetaciju. Štetni učinci pesticida proizlaze iz njihove toksičnosti, visoke pokretljivosti u okolišu i stabilnosti u vodenom mediju. Osim za uklanjanje insekata ili korova, pesticidi mogu biti otrovni za mnoštvo drugih organizama uključujući ptice, ribe, korisne insekte i neciljane vrste. Štoviše, njihovo štetno djelovanje pojačava se njihovim učestalim korištenjem. Veliki broj pesticida ima dugačak poluživot te se teško razgrađuju djelovanjem prirodnog Sunčevog zračenja i raznih bakterija. Kontinuirano korištenje pesticida dovodi do njihove akumulacije u okolišu – ponajviše u zemlji te u podzemnim vodama, jezerima i potocima.

Napredni oksidacijski procesi primjenjuju se kao učinkovito rješenje za razgradnju organskih tvari, od kojih se posebno ističe heterogena fotokataliza. Heterogena fotokataliza podrazumijeva ubrzanje kemijske razgradnje apsorpcijom energije svjetlosti u prisutnosti fotokatalizatora, najčešće poluvodiča u obliku krutine, u vodenom mediju. Zadnjih se nekoliko godina istraživači kontinuirano bave novim oblicima i načinima sinteze katalizatora u svrhu poboljšanja njihove aktivnosti i selektivnosti. Ipak, noviji trendovi istraživanja okreću se sintezi zeolitnih i mezoporoznih materijala dopiranih poluvodičima, koji pokazuju visoku aktivnost za fotokatalitičke procese, da bi se postigao sinergistički učinak adsorpcije onečišćivala i povećanja fotokatalitičke aktivnosti. Za uspješnu adsorpciju onečišćivala, a samim time i uspješnu fotokatalitičku razgradnju, potrebno je postići optimalnu veličinu pora koja će u procesu sinteze omogućiti nanošenje poluvodičkog materijala na materijal nosača te, u fotokatalitičkom procesu, slobodnu migraciju čestica onečišćivala do fotokatalitički aktivnog sloja. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji poroznih materijala, mezoporozne materijale, poput MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA-15 i SBA-16, odlikuje veličina pora između 2 i 50 nm te je, ovisno o procesu sinteze, moguće utjecati na veličinu pora te pronaći onu optimalnu za željenu svrhu.

U fotokatalitičkim procesima ustalila se primjena titanijevog dioksida (TiO_2) kao primarnog fotoaktivnog materijala. Međutim, relativno visoka energija aktivacije titanijevog dioksida od približno 3,2 eV zahtjeva korištenje izvora svjetlosti visokog intenziteta da se osigura njegova učinkovita aktivacija. Titanijev dioksid je, zbog svoje veličine čestica, sklon aglomeraciji što dovodi do blokiranja katalitički aktivnih centara, a rekombinacija parova elektron/šupljina (e^-/h^+) dodatno otežava sam proces fotokatalize. Stoga je važno detaljno ispitati i druge poluvodičke materijale, čak i one toksične, kojima bi, pravilnim izborom tehnike sinteze, sama toksičnost postala zanemarivi čimbenik. Jedan od takvih materijala je kadmij u obliku kadmijevog oksida i kadmijevog sulfida. Premda postoji nekoliko radova koji pokazuju sintezu navedenih kadmijevih spojeva i njihovu uspješnu uporabu u fotokatalitičkim procesima, još uvijek nisu dovoljno ispitane mogućnosti primjene ovih materijala u kombinaciji s ostalim materijalima.

Cilj ovog rada je sinteza i karakterizacija hibridnog katalizatora s mezoporoznim SBA-15 kao polaznim materijalom u koji se uvodi kadmij (kadmijev oksid, kadmijev sulfid) te testiranje takvog fotokatalizatora u sustavu za razgradnju neonikotinoidnog insekticida imidakloprida. Fotoaktivnost sintetiziranih kompozitnih materijala uspoređena je s aktivnošću uzorka koji nije sadržavao kadmijev oksid ili kadmijev sulfid, te je testirana pri različitim pH vrijednostima (4, 6,5 i 9), primjenom oksidansa (peroksimonosulfat (PMS), kalijev peroksodisulfat (PDS), 1,4-benzokinon (engl. *1,4-benzoquinone*, p-bQ)), različitih izvora zračenja (UVA Pen Ray, UVC Pen Ray) te pri različitim početnim koncentracijama onečišćivala (5 i 10 ppm).

2. TEORIJSKI DIO

Današnji sustavi proizvodnje hrane oslanjaju se na velike količine pesticida kako bi se osigurala stabilnost i zadovoljavajuća količina usjeva te održala sigurnost hrane. Pesticidi se također koriste u nepoljoprivrednim okruženjima, na primjer u šumarstvu, uz ceste i željezničke pruge, u urbanim područjima kao što su javni parkovi, igrališta ili vrtovi. Neke od tih područja, osobito urbane zelene površine, naširoko koristi javnost – posebice djeca i starije osobe, čije je zdravlje osjetljivije na pesticide.

Rizici koje pesticidi predstavljaju za ljudsko zdravlje i ekosustave ne ovise samo o intrinzičnim svojstvima njihovih komponenti, već i o tome kako se koriste, uključujući učestalost primjene, količinu i metode primjene te o vrsti tla i usjevima. Onečišćenje pesticidima smanjuje prirodnu kontrolu nametnika i potiče organizme da postanu otporni na pesticide, što dovodi do povećanja njihove upotrebe.

2.1. PESTICIDI – DEFINICIJE I PODJELE

Pesticidi su tvari namijenjene suzbijanju nametnika u poljoprivredi (kukci, korovi, grinje, mikroorganizmi i dr.). Svako sredstvo za zaštitu bilja sastoji se od djelatne tvari i nosača ili otapala, ovisno o obliku u kojem je proizvedeno i stavljeno na tržište.¹ Pesticidi se klasificiraju na temelju različitih kriterija kao što su toksičnost, organizam koji suzbijaju, funkcija pesticida, kemijski sastav, način ulaska, način djelovanja, kako ili kada djeluju, formulacije i podrijetlo.²

Toksičnost pesticida obično ovisi o dva čimbenika, a to su doza i vrijeme, odnosno, kolika je količina tvari uključena i koliko često dolazi do izlaganja tvari. Ti čimbenici uzrokuju dvije različite toksičnosti – akutnu i kroničnu toksičnost. Akutna toksičnost odnosi se na to koliko je pesticid otrovan za čovjeka, životinju ili biljku nakon jednog kratkotrajnog izlaganja. Pesticid s visokom akutnom toksičnošću je smrtonosan, čak i kada se apsorbira vrlo mala količina. Akutna toksičnost može se mjeriti kao akutna oralna toksičnost, akutna dermalna toksičnost i akutna inhalacijska toksičnost. Kronična toksičnost je dugotrajni otrovni učinak izlaganja pesticidu. Ovaj oblik toksičnosti je zabrinjavajući za opću javnost kao i one koji

izravno rade s pesticidima zbog moguće izloženosti pesticidima na/u prehrambenim proizvodima, vodi i zraku.

Svjetska zdravstvena organizacija, SZO (engl. *World Health Organization, WHO*) istaknula je samo akutnu toksičnost za klasifikaciju pesticida. Prema SZO-u, pesticidi se klasificiraju prema akutnoj oralnoj i akutnoj dermalnoj toksičnosti koristeći procijenjenu odgovarajuću letalnu dozu LD₅₀. To je doza pesticida koja je potrebna da se ubije polovica testiranih životinja pri ulasku u tijelo oralnim ili dermalnim putem.² Klasifikacija koju preporučuje SZO prikazana je u tablici 1, a prema revidiranom Globalno usklađenom sustavu (engl. *Globally Harmonized system, GHS*) klasifikacija pesticida prikazana je u tablici 2.

Tablica 1. Klasifikacija pesticida prema preporukama SZO²

SZO klasa		LD ₅₀ za štakore (mg/kg tjelesne težine)		Primjeri
		Oralno	Dermalno	
I _a	Iznimno opasno	< 5	< 50	folidol, dieldrin, forat
I _b	Vrlo opasno	5 – 50	50 – 200	aldrin, diklorvos
II	Umjereno opasno	50 – 2000	200 – 2000	DDT, klordan
III	Pomalo opasno	preko 2000	preko 2000	malation
U	Malo vjerojatno da predstavlja akutnu opasnost	5000 ili više		karbetamid, cikloprotrin

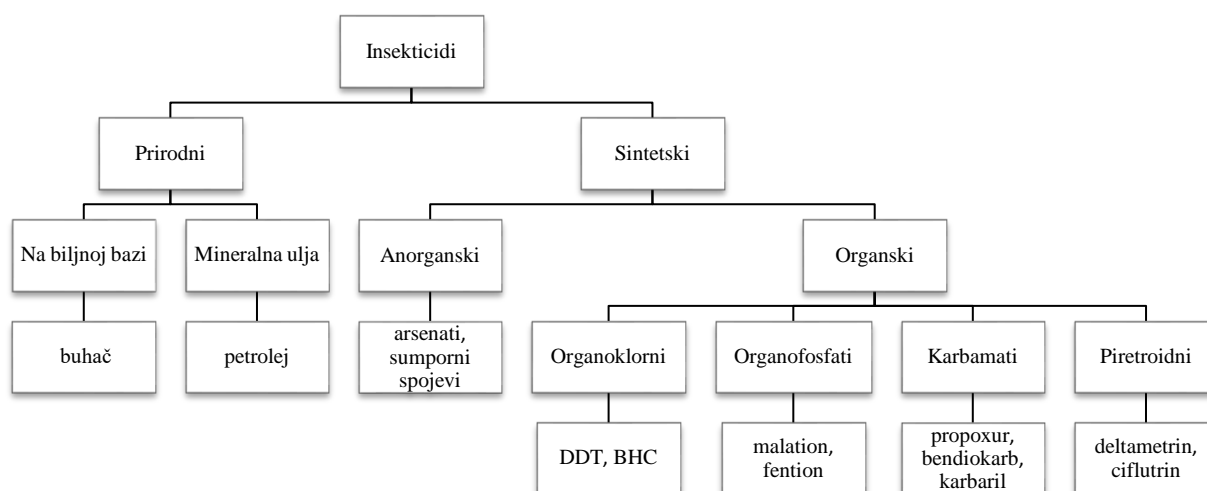
Tablica 2. Klasifikacija pesticida prema GHS²

GHS kategorija	Kriterij klasifikacije			
	Oralno		Dermalno	
	LD50 (mg/kg tjelesne težine)	Oznaka opasnosti	LD50 (mg/kg tjelesne težine)	Oznaka opasnosti
Kategorija 1	< 5	Smrtonosno ako se proguta	< 50	Smrtonosno u dodiru s kožom
Kategorija 2	5 – 50	Smrtonosno ako se proguta	50 – 200	Smrtonosno u dodiru s kožom
Kategorija 3	50 – 300	Otrovno ako se proguta	200 – 1000	Otrovno u dodiru s kožom
Kategorija 4	300 – 2000	Štetno ako se proguta	1000 – 2000	Štetno u dodiru s kožom
Kategorija 5	2000 – 5000	Može biti štetno	2000 – 5000	Može biti štetno

Podjela pesticida na temelju nametnika na koji djeluju, odnosno zavisno o tome za što se primjenjuju, uključuje: akaricide, algicide, sredstva protiv hranjenja, avicide, baktericide, fungicide, herbicide, regulatore rasta insekata, insekticide, regulatore rasta biljaka, termiticide i dr.

Na temelju načina ulaska u određeni organizam pesticidi se dijele na sistematske, kontaktne, želučane otrove, fumigante i repelente. Prema načinu djelovanja dijele se na fizičke otrove, protoplazmatske otrove, respiratorne otrove, živčane otrove i inhibiciju hitina.

Podjela pesticida koja se temelji na njihovom kemijskom sastavu najčešća je i najkorisnija metoda podjele. Na temelju kemijskog sastava insekticidi se klasificiraju kao karbamati, organoklorovi, organofosforni, piretroidni, neonikotinoidni i drugi. Insekticidi su važni pesticidi koji se dalje mogu klasificirati u nekoliko podrazreda kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Klasifikacija insekticida²

Prema izvoru podrijetla, pesticidi se dijele na biopesticide i kemijske pesticide. Biopesticidi djeluju na ciljane štetočine i čvrsto povezane organizme, a u njih spadaju mikrobni pesticidi, zaštitna sredstva ugrađena u biljke i biokemijski pesticidi. Biopesticidi su manje otrovni, lako se razgrađuju i potrebni su u malim količinama. Kemijski pesticidi su širokog spektra koji utječu na veliku skupinu neciljanih organizama te su prilično otrovni i nisu uvijek biorazgradivi.

2.1.2. Neonikotinoidni insekticidi

Neonikotinoidni insekticidi su vrsta neurotoksičnih spojeva čiji je način djelovanja sličan nikotinu. Američki kemičar Henry Feuer sintetizirao je spoj 2-[dibrom(nitro)metil]-3-metilpiridin s insekticidnim djelovanjem na muhe i štetnike graška.³ To je bio prekursor za sintezu (*E/Z*)-2-nitrometilen-1,3-tiazinana, poznatijeg kao nitazin, nitrometilenskog neonikotinoidnog insekticida koji je učinkovito djelovao na kukuruzne uši i pokazivao nisku toksičnost za sisavce, ali zbog nedovoljne fotokemijske stabilnosti, što otežava široku primjenu u poljoprivredi, nikada nije komercijaliziran. Zamjenom nitrometilske skupine s

fotostabilnom nitroiminskom skupinom sintetiziran je imidaklopid ([1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamin]), prvi komercijalni neonikotinoid koji se odlikuje visokom insekticidnom aktivnošću, niskom postojanošću u tlu i niskom toksičnošću za sisavce. Nakon imidakloprida još se šest neonikotinoida pojavilo na tržištu, a to su acetamiprid, nitenpiram, tiametoksam, tiaklopid, klotianidin i dinotefuran, što čini neonikotinoide najbrže rastućom skupinom insekticida.³

Prema kemijskoj strukturi mogu se razvrstati na molekule s ravnolančanom strukturom i heterocikličkom strukturom izgrađenom od peteročlanih i šesteročlanih prstenova. Također, postoji i podjela na N-nitrogvanidine (imidaklopid), nitrometilene i N-cijanoamidine. Imidaklopid, nitenpiram, acetamiprid i tiaklopid sadrže kloropiridinski dio. U navedenim molekulama, dijelovi na kojima se nalaze vezane cijano-, nitro-, amino- ili metilne- skupine odgovorni su za određene biološke i farmakološke interakcije. Također, ti dijelovi utječu na insekticidnu aktivnost, otrovnost i druga fizikalno – kemijska svojstva.

Razvoj neonikotinoida utemeljen je na pronalaženju odgovarajućih heterocikla i farmakofora koji bi dodatno pojačali insekticidnu aktivnost. Pritom je potrebno voditi računa o optimalnoj raspodjeli elektrona u farmakoforu potrebnu za vezanje insekticida za receptor i zadržavanje hidrofobnosti neonikotinoida, kako bi se uspješno probio zaštitni lipidni omotač koji obavija centralni živčani sustav kukaca.³

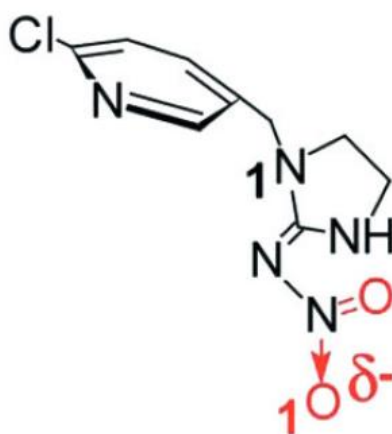
S obzirom na ostale skupine organskih insekticida, neonikotinoidi posjeduju jedinstvena toksikološka i fizikalna svojstva. Oni su sistematični insekticidi koji nakon apsorpcije u biljku jako brzo djeluju, čak i pri niskim dozama. Imaju najniže *logP* vrijednosti koje opisuju ravnotežu raspodjele otopljenog spoja između vode i organskog otapala koje se ne miješa s vodom što je u skladu s njihovom sistematičnom aktivnošću koju imaju i neki organofosfati i metilkarbamati. Neonikotinoidi imaju veći faktor selektivnosti za kukce nego za sisavce u usporedbi s organofosfatima, metilkarbamatima i organoklorinima.. Vaskularnim tkivima se prenose kroz korijenje, stabljiku, lišće, cvijeće i plodove. Kada ih kukac proguta, neonikotinoidi se ireverzibilno vežu s nikotinskim acetilkolinskim receptorima (nAChR) i na sličan način kao acetilkolin odašilju živčani signal. Enzim koji razgrađuje acetilkolin, acetilkolin esteraza, ne može razgraditi i neonikotinoide, što pri niskim koncentracijama dovodi do živčane stimulacije i blokade receptora, a pri visokim koncentracijama dovodi do paralize i uginuća insekta. Kod beskralježnjaka i kralježnjaka također se nalaze nikotin acetilkolinski receptori, pa se tako oni nalaze kod ljudi u perifernom i u centralnom živčanom

sustavu. Tamo prenose impulse do skeletnih mišića kako bi izazvali podražaj, dok kod insekata njihova uloga nije razjašnjena kao kod ljudi, ali su odgovorni i za postsinaptičku neurotransmisiju. Kod kukaca se ovi receptori nalaze u većem broju i upravo je to jedan od razloga jače interakcije neonikotinoida i kukca u odnosu na interakcije s kralježnjacima.³

Smatra se da su otprilike 5 do 10 puta selektivniji za kukce u odnosu na organoklorine, organofosfate i metilkarbamate. Ta se selektivna toksičnost pripisuje i različitoj osjetljivosti podvrsta nAChR kod kukaca i kralježnjaka. Kod kukaca, neonikotinoidi djeluju na najmanje tri različite podjedinice receptora nikotin acetilkolina što uzrokuje bifazni učinak.³

Umjesto jednostavno protonirajućeg atoma dušika, neonikotinoidi unutar strukture posjeduju nitro-, cijano- ili ekvivalentne farmakofore. To im daje koplanarnu strukturu između vrha molekule i supstituiranog gvanidinskog ili amidinskog dijela. Kod imidakloprida gvanidininski dio ima vrijednost pK_a 1,56 za protonaciju i 11,12 za deprotonaciju. To ukazuje na samo 2×10^{-4} % protoniranja pri pH vrijednosti 7. Koplanarna struktura omogućuje čvršće i bolje vezanje preko konjugiranog elektronskog sustava koji olakšava tok negativnog naboja prema elektronegativnom kraju.

Visok afinitet i selektivnost za receptore kukaca sadržan je u nitrozo (C=N-N-O) analogima neonikotinoida sugerirajući važnost dušika N1 i samo jednog elektronegativnog atoma kisika O1 za neonikotinoidno djelovanje (slika 2)³.



Slika 2. Struktura imidakloprida³

Atom N1 ima pozitivan parcijalni naboj zbog cijano- ili nitro- supstituenata koji su elektron-odvlačeće skupine. Taj naboj nije izrazit i atom može biti zamijenjen ugljikovim atomom, a da pri tome zadrži afinitet vezanja za receptor kukca i otrovnost insekticida. Uvođenjem azidne ($-N_3$) ili amino ($-NH_2$) skupine na mjesto 5 u 6-kloropiridin-3-ilnim neonikotinoidima može se utjecati na selektivnost što rezultira smanjenjem vezanja.

Relativno dugo vrijeme poluživota u tlu i dobra topljivost u vodi svojstva su neonikotinoide koja doprinose postojanosti i prijenosu insekticida u okolišu. Vrijednosti poluživota za neonikotinoide u tlu kreće se od jednog dana do gotovo 19 godina. Na to utječe vrsta tla, UV zračenje, vlaga, temperatura i pH. Ako je tlo suho s visokim udjelom organske tvari i pri niskim temperaturama, oni opstaju i potencijalno se akumuliraju. Pri neutralnom ili nižem pH u anaerobnim uvjetima otporni su na hidrolizu, no ako je prisutna dovoljna količina svjetlosti podložni su brzom fotorazgradnji. Fotorazgradnja se smanjuje s povećanjem mutnoće vode.

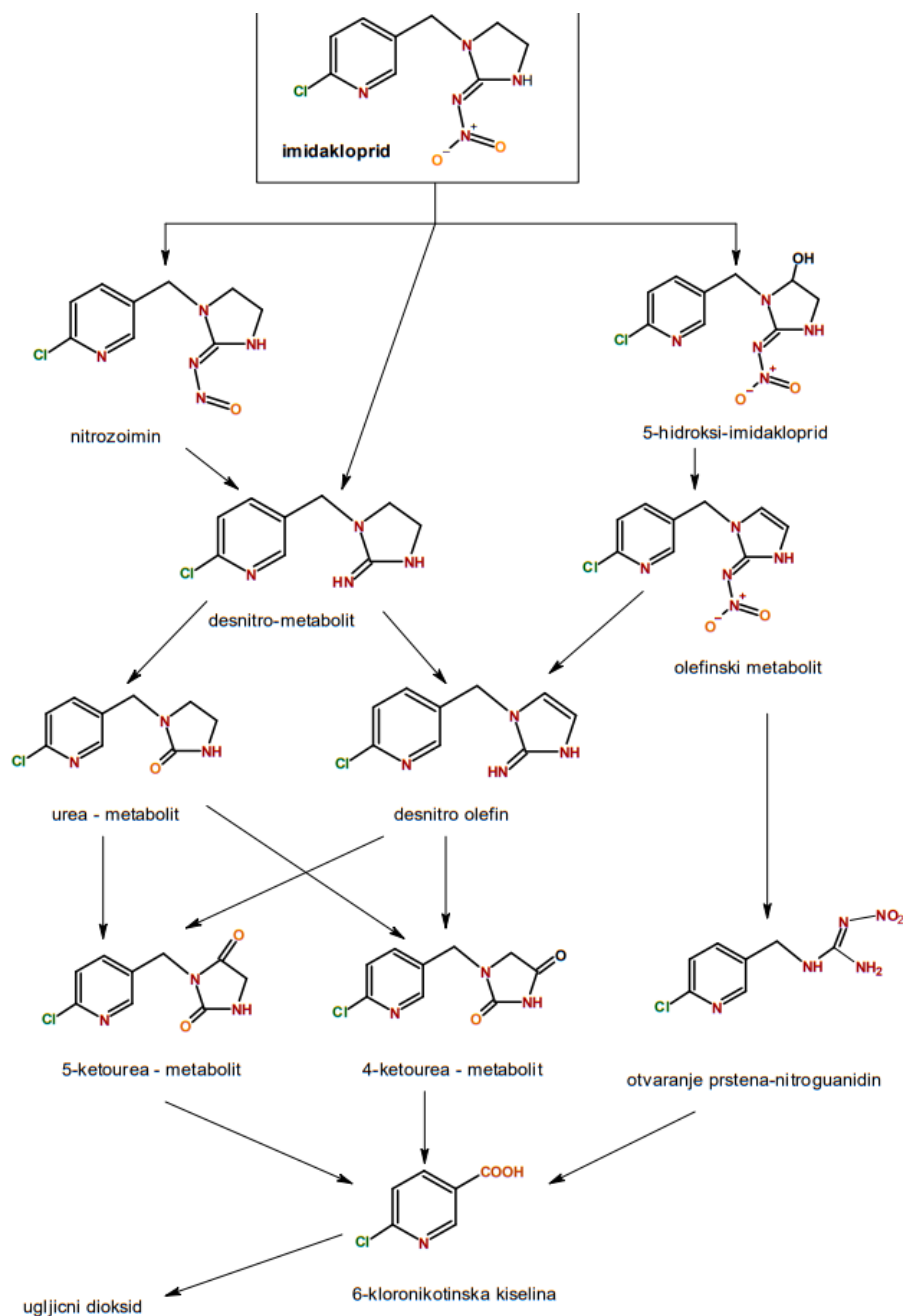
Hidroliza imidakloprida provodi se na jednom od dva metilenska supstituenta u imidazolidinskom dijelu molekule, nakon čega slijedi formiranje olefina konjugacijom ili dehidratacijom uz minimalno ili bez otvaranja prstena, a pritom ostaje zadržan potencijal vezanja za nAChR kukca. Nitroguanidinska ($C=N-NO_2$) polovina imidakloprida reducira se do nitrozogvanidina ($C=N-NO$) i aminogvanidina ($C=N-NH_2$), a cijepanjem nastaju gvanidinski ($C=NH$) i urea ($C=O$) derivati.³

Gvanidinski metabolit potencijalno djeluje samo na sisavce, dok nitrozogvanidinski metabolit imidakloprida posjeduje jaku insekticidnu aktivnost. Neonikotinoidni insekticidi i njihovi metaboliti mogu dugotrajno opstati u okolišu te djelovati sinergistički zajedno s fungicidima što im povećava toksičnost za 1000 puta.³

2.1.3. Mehanizam razgradnje imidakloprida u tlu

Razgradnja imidakloprida u tlu provodi se u aerobnim uvjetima u mikrobno aktivnom tlu uz prisutnost različitih enzima. Proces razgradnje uključuje hidroksilaciju, dehidrogenaciju i oksidativno cijepanje. Hidroksilacijom imidazolidinskog prstena nastaju mono- i dihidroksilirani spojevi, a gubitkom vode nastaje olefinski metabolit. Dehidrogenacijom imidazolidinskog prstena nastaje desnitro metabolit koji daljnjom oksidacijom prelazi u 6-

klornikotinsku kiselinu. Glavni produkti razgradnje imidakloprida su imidaklopid-urea, 6-kloronikotinska kiselina i 6-hidroksinikotinska kiselina (slika 3).⁴ Mehanizam biorazgradnje imidakloprida u tlu ne razlikuje se značajno od mehanizma fotorazgradnje imidakloprida u vodenom mediju.



Slika 3. Produkti razgradnje imidakloprida

2.2. HETEROGENA FOTOKATALIZA

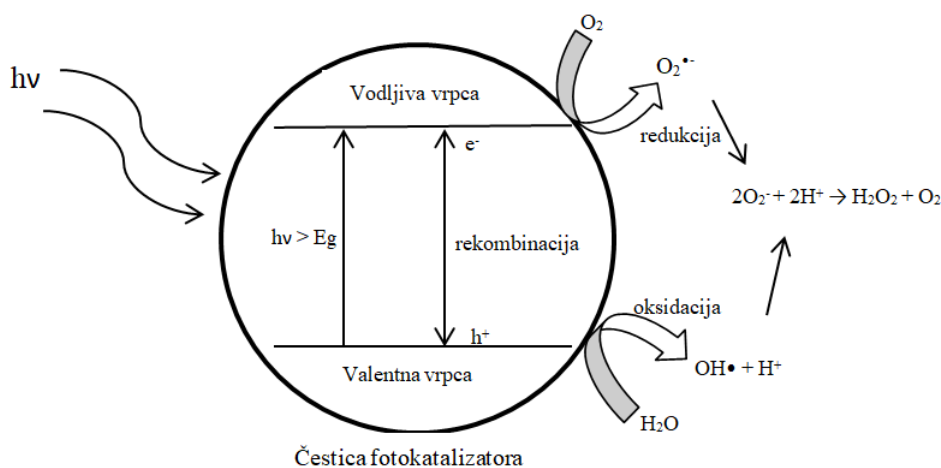
U literaturi se navode različiti postupci za uklanjanje pesticida iz okoliša, pri čemu sve veću ulogu zauzima heterogena fotokataliza, odnosno napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes, AOPs*).

Fotokataliza je proces pokretanja ili promjene brzine kemijske reakcije u kojem pod utjecajem elektromagnetskog zračenja, npr. ultraljubičastog ili Sunčevog zračenja, dolazi do aktivacije tvari, odnosno fotokatalizatora. Kada je fotokatalizator u istoj fazi s reaktantom radi se o homogenoj fotokatalizi, a kada su u različitim fazama o heterogenoj fotokatalizi. U dvofaznim ili višefaznim sustavima, heterogena fotokataliza provodi se na graničnoj površini između krutog fotokatalizatora i kapljevite ili plinovite faze. Preduvjeti za učinkovito fotokatalitičko djelovanje uključuju nastajanje što više parova elektron – šupljina (e^-/h^+), smanjenje mogućnosti rekombinacije e^-/h^+ te smanjenje širine zabranjene zone ili energetske procjepa, E_g (engl. *band gap*) da bi se postigla uspješna fotoaktivacija fotokatalizatora, kao i sposobnost fotokatalizatora za apsorpciju svjetlosti elektromagnetskog zračenja.

Energetska razlika između valentne i vodljive vrpce zove se zabranjena zona. Na temelju veličine zabranjene zone materijali se dijele u tri osnovne skupine: vodiči ($E_g < 1$ eV), poluvodiči ($E_g < 1,5 - 3$ eV) i izolatori ($E_g > 5$ eV). Poluvodiči mogu provoditi elektricitet pri sobnoj temperaturi u prisutnosti svjetla, zbog čega se koriste kao fotokatalizatori. Kada se fotokatalizator izloži svjetlosti određene valne duljine, elektron (e^-) iz valentne vrpce apsorbira energiju fotona te se pobuđuje i prelazi u vodljivu vrpcu, pri čemu se stvara šupljina (h^+) u valentnoj vrpci što dovodi do generiranja para $e^- - h^+$. Elektron se koristi za redukciju akceptora, a šupljina za oksidaciju donorskih molekula. Fotokatalizator na taj način istovremeno osigurava provođenje oksidacije i redukcije. Opisani proces prikazan je na slici 4. Većina fotokatalizatora imaju široku zabranjenu zonu, što ih čini aktivnima samo u UV području. Stoga su provedena mnoga istraživanja kako bi se foto-odziv fotokatalizatora proširio na vidljivo područje što dovodi do potrebe za modificiranjem postojećih ili pripremom novih fotokatalizatora.

Fotokatalizatori su obećavajuće rješenje za probleme onečišćenja okoliša. Mogu se koristiti za sterilizaciju, samočišćenje, pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda i dr. Neki fotokatalizatori mogu u potpunosti fotokatalitički razgraditi organske tvari kao što su aromati,

insekticidi, pesticidi, boje, površinski aktivne tvari i dr. U posljednjih nekoliko desetljeća, fotokatalizatori heterogenih binarnih metalnih oksida kao što su TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Fe_2O_3 , CdO , CdS i Al_2O_3 opsežno su proučavani za uklanjanje organskih obojenih onečišćivala.



Slika 4. Mehanizam fotokatalitičkog procesa

Procesni uvjeti koji utječu na fotokatalitičku razgradnju su: koncentracija (količina) katalizatora, veličina čestica i struktura katalizatora, koncentracija organskog spoja (onečišćivala), pH otopine, temperatura te prisutnost dodatnih spojeva, kemikalija, i/ili oksidansa u reakcijskom sustavu te su detaljnije opisani u nastavku teksta.

2.2.1. Koncentracija (količina) katalizatora

S povećanjem mase katalizatora u vodenom mediju uglavnom se povećava brzina razgradnje, no približavanjem kritičnoj masenoj koncentraciji katalizatora dolazi do smanjenja učinkovitosti razgradnje. Pretjeranim povećanjem količine katalizatora smanjuje se propusnost svjetlosti zbog čega je potrebno odrediti optimalnu koncentraciju katalizatora kako bi se osigurala maksimalna apsorpcija fotona.⁶

2.2.2. *Veličina i struktura katalizatora*

Pri fotokatalitičkoj razgradnji poželjno je da površina fotokatalizatora, koja je izložena zračenju, bude što veća. Povećanjem kontaktne površine između katalizatora i onečišćivala osigurava se učinkovita razgradnja i povećanje konverzije. Ključne značajke fotokatalizatora su: morfologija, veličina čestica i veličina aglomerata.⁷

2.2.3. *Koncentracija onečišćivala*

Organske molekule koje se dobro adsorbiraju na površinu fotokatalizatora podložnije su izravnoj oksidaciji. Kod aromatskih spojeva razgradnja ovisi o vrsti vezanih supstituenata. Općenito, molekule s elektron-odvlačecom skupinom jače se adsorbiraju nego one s elektron-donorskim skupinama.⁸ Ako je koncentracija onečišćivala prevelika, može doći do smanjene fotonske aktivnosti te do zasićenja površine fotokatalizatora molekulama reaktanata.

2.2.4. *pH otopine*

pH otopine također utječe na samu površinu fotokatalizatora mijenjajući joj naboj. Ukoliko je pH otopine jednak pK_a onečišćivala te se ponaša kao kiselina, porastom pH za minimalno 2 pH jedinice onečišćivalo postaje približno 100% ionizirano, odnosno negativno nabijen, dok će, u suprotnom, smanjenjem pH otopine za barem 2 jedinice postati približno 100% neionizirano, odnosno neutralno. Ukoliko se onečišćivalo ponaša kao baza, povećanjem pH otopine za barem 2 pH jedinice u odnosu na pH u vrijednosti pK_a , ono postaje neionizirano, odnosno neutralno, dok smanjenjem pH za barem 2 pH jedinice postaje ionizirano i pozitivno nabijeno. Interakcije između površine fotokatalizatora, otapala, reaktanata i radikala, koje ovise o pH otopine, određuju kinetiku adsorpcije, pa samim time utječu na brzinu reakcije.

2.2.5. Temperatura

Aktivacija katalizatora obično se potiče energijom fotona pa nije potrebno dodatno dovođenje topline te se stoga fotokatalitičke reakcije uglavnom provode pri sobnoj temperaturi. Pri niskim temperaturama dolazi do smanjenja aktivnosti katalizatora, pri čemu se povećava prividna energija aktivacije jer brzina reakcije ovisi o desorpciji produkata s površine katalizatora. Pri većim temperaturama ($>80^{\circ}\text{C}$) ograničavajući stupanj postaje adsorpcija reaktanata na površinu katalizatora. Na temelju prethodno navedenog, idealno temperaturno područje za fotokatalitičku reakciju je od 20 do 80°C .

2.2.6. „Hvatači“ reaktivnih vrsta

„Hvatači“ (engl. *scavengers*) reaktivnih vrsta intenzivno se primjenjuju prilikom proučavanja mehanizma fotorazgradnje ili za poboljšavanje razgradnje u heterogenoj fotokatalizi. To se odnosi na proučavanje utjecaja različitih spojeva tzv. „hvatača“ (npr. 1,4-benzokinon, oksalat, azid), interferirajućih spojeva (npr. sulfit, klorid, jodid) i anorganskih iona (npr. nitrat, sulfat, fosfat) na učinkovitost fotokatalitičkih reakcija.⁹ U heterogenoj fotokatalizi tzv. „hvatači“ se često dodaju u reakcijski sustav da bi se odredili reaktivni kisikovi radikali (engl. *Reactive Oxygen Species, ROS*) koji sudjeluju u mehanizmu fotorazgradnje.

2.3. KINETIKA I MEHANIZAM HETEROGENE FOTOKATALIZE

Kinetika heterogene fotorazgradnje podudarna je s kinetikom uobičajenih reakcijskih sustava s čvrstim katalizatorima uz određene pretpostavke. Pritom se polazi od činjenice da se čvrsti fotokatalizator ne mijenja tijekom reakcije te da kemisorpcija reaktanta na površini fotokatalizatora prethodi samoj reakciji. Iz toga proizlazi da eksperimentalno proučavanje kinetike heterogene fotokatalize obuhvaća određivanje reakcijskog područja i brzine reakcije na površini čvrstog fotokatalizatora te određivanje ukupne brzine reakcije. Na proces

međufaznog prijenosa može utjecati priroda reaktanata i medija (fluida) kroz koji se reaktant prenosi, temperatura, debljina graničnog sloja i način prijenosa kroz taj sloj. Kako bi se dobila zadovoljavajuća učinkovitost fotokatalitičkog sustava i željeni stupaj razgradnje onečišćivala, potrebno je osigurati dobar kontakt između svih sudionika u sustavu.

Općenito, heterogeni fotokatalitički sustav uključuje sljedeće stupnjeve:¹⁰

- Prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine fotokatalizatora: između mase fluida i međufazne površine javlja se gradijent koncentracije zbog trošenja reaktanata i nastajanja produkata na površini fotokatalizatora. Spomenuti prijenos tvari, ukoliko se zanemari konvekcijski prijenos, opisuje se međufaznom difuzijom.
- Apsorpcija UV-zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron–šupljina (e^-/h^+).
- Fizička adsorpcija ili kemisorpcija barem jednog reaktanta na aktivnom centru. Pritom se kidaju međumolekulske veze i stvaraju veze s aktivnim centrima na površini katalizatora.
- Reakcija na površini fotokatalizatora: ovaj stupanj uključuje složeni mehanizam reakcije, nastajanje prijelaznih (aktiviranih) kompleksa kao i konačnih produkata.
- Desorpcija produkata s površine katalizatora: da bi se mogao obnoviti ciklus djelovanja fotokatalizatora, nužno je da se nastali produkti desorbiraju s površine te da se na taj način aktivni centri na površini fotokatalizatora učine dostupnima za adsorpciju molekula reaktanata.
- Prijenos produkata s površine fotokatalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom.

U višefaznim reakcijskim sustavima kemijske reakcije se mogu opisati pomoću dva mehanizma:

- 1) Eley-Ridealov mehanizam: jedan reaktant se adsorbira na površinu katalizatora i reagira s reaktantom iz fluida na površini katalizatora, a nakon reakcije dolazi o desorpcije produkta.

- 2) Langmuir-Hinshelwood mehanizam: reaktanti se adsorbiraju na površinu katalizatora te se reakcija provodi na površini između susjednih adsorbiranih molekula reaktanata, a nakon reakcije dolazi do desorpcije produkta.

Za opis kinetike fotokatalitičkih reakcija najčešće se koristi Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam. Prema tom mehanizmu brzina kemijske reakcije fotokatalize definira se kao:

$$r_A = - \frac{dc_A}{dt} = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot c_A}{(1 + K \cdot c_A)} \quad (1)$$

gdje je brzina fotokatalitičke reakcije, r_A , proporcionalna stupnju pokrivenosti površine katalizatora organskim molekulama, θ . Konstanta k je konstanta brzine reakcije, c_A predstavlja koncentraciju organskog onečišćivala, a K je Langmuirova adsorpcijska konstanta.¹¹

Mehanistički model vrijedi kada je ispunjen jedan od uvjeta:

- reakcija se provodi između dvije adsorbirane komponente
- reakcija se provodi između radikala u vodenoj otopini i adsorbirane organske komponente
- reakcija se provodi između radikala adsorbiranog na površinu katalizatora i organske komponente u otopini
- reakcija se provodi između radikala i organske komponente koji se nalaze u otopini.

U slučaju niskih polaznih koncentracija onečišćivala, $c_A \ll 1$, proizlazi izraz kojim se fotorazgradnja opisuje kao pseudo-reakcija prvog reda:

$$\ln \left(\frac{c_A}{c_{Ao}} \right) = k \cdot K \cdot t = K_{app} \cdot t \quad (2)$$

gdje je K_{app} prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda.

Izjednačavanjem modela za kotlasti reaktor i kinetičkog modela dobiva se:

$$r_A = - \frac{dc_A}{dt} = K_{app} \cdot c_A \quad (3)$$

Za početnu vrijednost u $t = 0$, $c_A = c_{A0}$ slijedi analitičko rješenje:

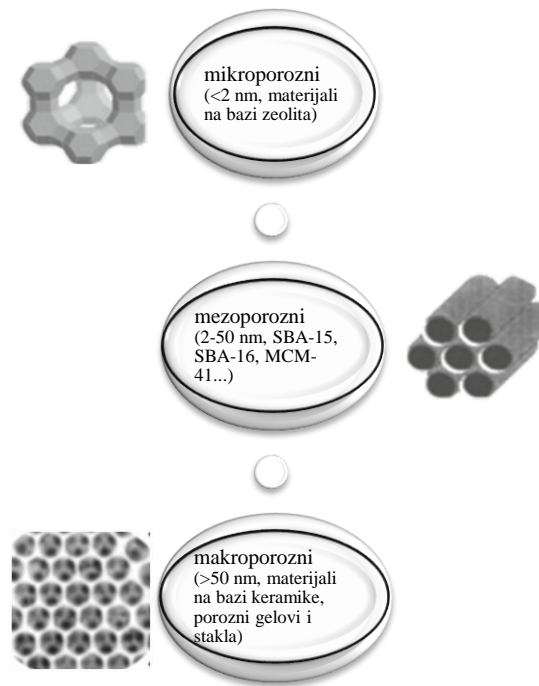
$$c_A = c_{A0} \cdot e^{-K_{app} \cdot t} \quad (4)$$

U slučaju visokih koncentracija onečišćivala, tj. $c_A \gg 1$, dolazi do zasićenja površine fotokatalizatora molekulama reaktanta, s obzirom da je koncentracija molekula onečišćivala znatno veća od koncentracije aktivnih centara. U tom slučaju brzina fotorazgradnje ne ovisi o početnoj koncentraciji onečišćivala i može se opisat kao reakcija pseudo – nultog reda:

$$- \frac{dc_A}{dt} = k \quad (5)$$

2.4. MEZOPOROZNI MATERIJALI – SBA-15

Prema IUPAC-ovoj nomenklaturi porozni materijali podjeljeni su u tri kategorije: mikroporozne, mezoporozne i makroporozne materijale (slika 5).



Slika 5. Klasifikacija poroznih materijala (preuzeto i prilagođeno prema ¹³)

Mezoporozni materijali mogu se definirati kao nanostrukture s promjerom pora u rasponu od 2 – 50 nm. To su poželjni materijali zbog uređene porozne strukture, velike specifične površine, velike veličine pora te velikog volumena pora koji olakšavaju difuziju molekula supstrata.¹³ Primjenjuju se u raznim područjima uključujući katalizu, kontroliranu dostavu lijekova, za biosenzore, biomolekularnu separaciju i sorpcijsku analizu.¹⁴ Glavna komponenta mezoporoznih materijala je silicij dioksid zbog stabilnosti, kemijske inertnosti, dostupnosti i niske cijene. Imobilizacija aktivnih vrsta na ovakvim materijalima omogućava lakše recikliranje i bolje katalitičko djelovanje u usporedbi s homogenim analozima.

Mezoporozni materijali od silicijevog dioksida privlače sve veću pozornost i smatraju se važnom skupinom nanostrukturiranih nosača. Njihova velika specifična površina, dobro definirana porozna struktura i sposobnost ugradnje različitih metalnih atoma unutar mezopora omogućavaju dizajniranje različitih katalizatora.

Fine nanočestice pokazuju izuzetno visoku katalitičku aktivnost zbog karakterističnih dimenzija i velike specifične površine. Prednosti mezoporoznih materijala su prilagodljiva struktura pora, velika povezanost pora koja omogućuje dobru difuziju, potpuna

transparentnost u UV području koja naglašava njihovu optičku inertnost te toplinska i mehanička stabilnost.¹²

Kada se u mezoporozni materijal ugradi odgovarajuća metalna vrsta, dolazi do razvoja ultrafinih čestica na kontroliran način koje pokazuju izvanredno katalitičko djelovanje.¹² Koristeći ograničene prostore pora i kontroliranu strukturu mezoporoznih materijala mogu se razviti napredni funkcionalni materijali.

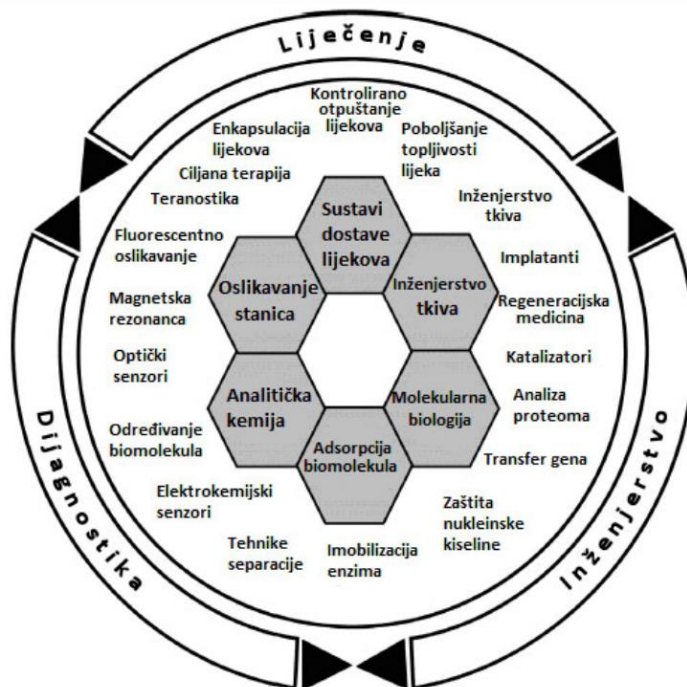
Od samog otkrića mezoporoznih materijala razvijaju se različiti postupci njihove sinteze te se proširuju područja njihove primjene. Mezoporozni materijal SBA – 15 (engl. *Santa Barbara Amorphous type 15*) postao je jedan od istaknutijih materijala za projektiranje i razvoj heterogenih fotokatalizatora modificiranih metalnim nanočesticama i različitim vrstama metalnih oksida.¹² Njegovu strukturu čini dvodimenzijski heksagonalni niz mezopora koje značajno olakšavaju difuziju molekula supstrata u usporedbi sa standardnim čvrstim nosačima i drugim mezoporoznim SiO₂ materijalima. U odnosu na druge mezoporozne materijale ima deblju stijenku što dovodi do veće toplinske i mehaničke stabilnosti. Velika specifična površina također olakšava difuziju metalnih nanočestica s uskom raspodjelom veličina čestica. U tablici 3 dana je usporedba značajki SBA – 15 i ostalih mezoporoznih materijala.

Tablica 3. Usporedba značajki SBA – 15 i drugih mezoporoznih materijala¹⁴

Svojstva	SBA-15	SBA-16	MCM-41	MCM-48	HMS
Naziv	<i>Santa Barbara Amorphous type 15</i>	<i>Santa Barbara Amorphous type 16</i>	<i>Mobil Composition of Matter no. 41</i>	<i>Mobil Composition of Matter no. 48</i>	<i>Hexagonal Mesoporous Silica Amine</i>
Agensi za usmjeravanje strukture	Pluronic 123 (neionski)	Pluronic F127 (neionski)	CTAB (kationski)	CTAB (kationski)	amini (neionski)
Medij sinteze	kiseli (pH~1)	kiseli (pH~1)	bazični (pH~11-13)	bazični (pH~11-13)	bazični (pH~9)
Strukturni detalji	heksagonalne pore, 2D niz, simetrija <i>p6mm</i> , kanali međusobno povezani malim mikroporama	3D kubični raspored povezan sfernim šupljinama, <i>Im3m</i> prostorna simetrija	1D mezopore, <i>p6mm</i> heksagonalno, nema međusobno povezanih pora	<i>Ia3d</i> , 3D kubični kontinuirani raspored pora	spužvaste čestice, mezostrukturirani okvir crvotočine
Promjer pora	ujednačen i veći promjer pora (4–30 nm) olakšava difuziju	slične vrijednosti promjera pora, ali nejednake mezopore	manji promjer pora (1,5–10 nm) koji ometa difuziju supstrata	manji promjer pora (2-3 nm) otežava difuziju supstrata	manji promjer pora od SBA-15 (2–10 nm)
Specifična površina	veća površina (~1000 m ² g ⁻¹), velik omjer površine i volumena	specifične površine usporedive sa SBA-15	specifična površina (~800 m ² g ⁻¹)	veća specifična površina (~1100 m ² g ⁻¹)	specifična površina (~800-1000 m ² g ⁻¹)
Stabilnost	debele stijenke (do 9 nm) i stoga toplinski stabilan	debele stijenke usporedive sa SBA-15	tanke stijenke (0,5 nm) i stoga slaba hidrotermalna stabilnost	tanke stijenke i stoga relativno manja toplinska stabilnost	manje uređena struktura, ali usporediva stabilnost

Potporni materijali (nosači) su, na temelju njihove sposobnosti sudjelovanja u katalitičkim reakcijama, podijeljeni u inertne i aktivne vrste. Aktivni materijali pružaju potporu i aktivno mjesto za provođenje katalitičke reakcije, a inertni potporni materijali uglavnom služe za disperziju metalnih oksida ili metalnih nanočestica. Prije se SBA-15 koristio kao inertni potporni materijal u različitim reakcijama katalitičkih transformacija. Međutim, materijal se može učiniti aktivnim funkcionalizacijom površine ili ugradnjom vrsta kao što su metalni oksidi ili nanočestice. Takav postupak uključuje oblaganje površine silicijevog dioksida s aminskim, sulfonilnim, tiolnim i karboksilnim skupinama. Zbog jako kiselih uvjeta koji se koriste tijekom sinteze, ugradnja heteroatoma unutar strukture SBA-15 može biti jako težak zadatak. Pri takvim uvjetima ($\text{pH} < 1$), metalne vrste postoje kao kationi, a ne kao okso vrste i zbog toga je teško uključiti aktivna mjesta u strukturu.

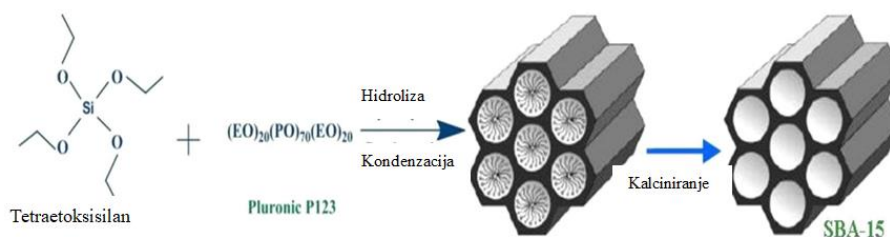
Postoje različite morfologije čestica kod mezoporoznih materijala, a to su najčešće oblik sfere, šuplje sfere, lančane strukture, štapići, vlakna i zvjezdasti oblici. Zbog takve raznovrsnosti njihova je primjena široka, pogotovo u sustavima kontroliranog otpuštanja lijekova prilikom liječenja, a također u dijagnostici i inženjerstvu (slika 6).



Slika 6. Primjena mezoporoznih materijala (preuzeto i prilagođeno prema¹⁵)

U katalizi se materijali velike specifične površine sa značajkama nanomaterijala koriste za razvoj visoko selektivnih katalizatora koji smanjuju potrošnju energije i nastajanje zagađivala u industrijskim primjenama. Porozni materijali, kao što su zeoliti (mikroporozne krutine), također se naširoko koriste u industriji kao katalizatori i nosači katalizatora. Međutim, kada su u kataliziranu reakciju uključene velike molekule, prijenos tvari ograničava primjenu zeolitnih struktura. Poboljšanje difuzije reaktanata do katalitičkih mjesta riješeno je povećanjem veličine pora na mezorazinu. Tako dobiveni katalizatori mogu značajno smanjiti troškove u mnogim industrijama.

SBA – 15 se sintetizira u kooperativnom procesu samoorganiziranja u kiselim uvjetima rada koristeći triblok kopolimer Pluronic 123, koji se sastoji od jedinica etilen oksida (EO) i propilen oksida (PO) kao predložka (templata) i tetraetoksisilana kao izvora silicija (slika 7)¹⁶. Nakon sinteze, predložak se može ukloniti kalciniranjem, ispiranjem, refluksnom ekstrakcijom, obradom kiselinom, obradom s H₂O₂, ekstrakcijom sa superkritičnim CO₂ i mikrovalnom digestijom. Također uklanjanje predložka često se provodi primjenom čistih otapala kao što su voda, aceton i etanol. Ispiranje s čistim otapalom ne mijenja homogenost i poredak pora u SBA – 15¹⁷.



Slika 7. Put sinteze za pripremu SBA-15 (preuzeto i prilagođeno prema ¹³)

Kombinirani pristup koji uključuje pranje s vodom i etanolom dovodi do povećanja specifične površine, ali može rezultirati promjenom značajki SBA – 15 ako je u pitanju veća količina otapala. Kontrolirano pranje sa smanjenom količinom otapala optimalni je uvjet za dobivanje velike specifične površine i uske monomodalne raspodjele veličine pora¹⁷.

Triblok kopolimer, Pluronic 123, odnosno omjer EO:PO utječe na strukturu SBA – 15. Niži omjer favorizira p6mm heksagonalnu morfologiju, a visok omjer kubičnu mezoporoznu

morfologiju¹³. Pri pH vrijednostima od 2 do 6, iznad izoelektrične točke silicijevog dioksida (pH 2) ne dolazi do taloženja niti stvaranja silikagela, dok se pri neutralnom pH dobiva amorfni silicij. Pri pH ~ 1, postoji interakcija između pozitivno nabijenih protoniranih silikatnih vrsta s hidrofilnijim PEO jedinicama što potiče samoorganiziranje mezofaze bogate blok polimerom silicija.

Tijekom sinteze koja uključuje Pluronic 123 nastaju mikropore okomite na heksagonalni kanal koje prodiru kroz stijenku silicijevog dioksida tijekom sinteze. Veličina mikropora i mezopora je promjenjiva ovisno o temperaturnom postupku tijekom sinteze. Mikropore u stijenci mezopora SBA – 15 stvaraju se od hidrofilnijih EO lanaca surfaktanta, koji prolaze u stijenku silicija tijekom sinteze i ostavljaju mikroporoznost u strukturu nakon kalciniranja.¹³ Ovaj sustav dvostruke poroznosti čini SBA materijale idealnim izborom za procese katalize i adsorpcije. Promjena mikroporoznosti također ovisi o omjeru izvora silicijevog dioksida u početnoj smjesi, jer taj omjer utječe na mrežu siloksana u stijenkama pora i na taj način mijenja mikroporoznost.

Morfologija i veličina čestica mezoporoznog silicija može se kontrolirati na različite načine, ovisno o relativnim brzinama hidrolize i kondenzacije izvora silicija te načinu interakcije između rastućeg silicijevog polimera i uspostavljenog podloška. Različite morfologije materijala SBA – 15 mogu se dobiti promjenom parametara sinteze ili upotrebom kootapala, kotenzida ili dodavanjem raznih anorganskih soli.¹⁸

Mezoporozni materijali na bazi čistog silicija imaju brojna ograničenja. Oni su prilično neaktivni za transformaciju organskih spojeva u željene proizvode. Stoga je potrebna funkcionalizacija za nastajanje aktivnih mjesta za ugradnju metala¹⁹.

Sintetski postupak uključuje dvije metode:

- (1) ko–kondenzaciju ili sintezu u jednoj posudi (engl. *one-pot synthesis*), gdje se aktivna faza dodaje u reakcijsku smjesu koja se zatim skuplja i kondenzira u anorganski okvir za stvaranje mezoporoznog materijala,
- (2) tehniku post–sinteze ili cijepjenja, gdje se priprema silikatna podloga nakon koje slijedi modifikacija s aktivnim dijelovima ili njihovim prekursorima.

Prednost ko-kondenzacijskog postupka je u njegovoj jednostavnosti, budući da se ugradnja funkcionalnih dijelova i stvaranje mezoporoznog materijala provodi u jednom stupnju. Međutim, dodavanje aktivnih vrsta može usporiti stvaranje mezoporozne matrice, čak i ograničiti njezino stvaranje ili osigurati manje uređeni materijal²⁰. Post-sintetskim postupkom može se relativno lako sintetizirati visokokvalitetna podloga željene funkcionalnosti nakon nastajanja silike.

2.5. KADMIJ I KADMIJEVI SPOJEVI

Kadmij je rijedak element (oko 0,2 grama po toni u Zemljinoj kori), koji se pojavljuje u nekoliko minerala i u malim količinama u drugim rudama, posebno cinkovim rudama, iz kojih se proizvodi kao sporedni produkt. Glavna cinkova ruda, cinkova mješavina ili sfalerit, sastoji se uglavnom od cinkovog sulfida, koji sadrži od 0,1 do 0,3% kadmija. Sve metode proizvodnje cinka počinju pretvorbom sulfida u cinkov oksid prženjem, gdje se kadmij koncentrira u dimovima, koji se obrađuju u različitim stupnjevima dok se ne dobije proizvod koji sadrži preko 99,9% kadmija.

Kadmij pripada skupini vrlo opasnih teških metala i može utjecati na različite stanične uloge, kao što su proliferacija, apoptoza, diferencijacija, stanična signalizacija i ekspresija gena²¹. Zbog niza ekoloških problema i rizika za ljudsko zdravlje onečišćenje teškom metalima privuklo je veliku pozornost znanstvene zajednice.

Najvažniji spoj kadmija je kadmijev oksid, CdO. To je smeđi prah koji se proizvodi izgaranjem kadmijeve pare u zraku i predstavlja prikladan početni materijal za proizvodnju većine drugih kadmijevih soli.

Kadmijev oksid u velikoj mjeri se koristi kao prekursor za nanošenje kadmija, proizvodnji kadmijevih soli, keramičkih glazura i elektroda za akumulatorske baterije. Kadmijevi oksidi koriste se i kao sastojci za galvanizaciju i pigmente²². Kadmijev oksid također je poluvodički materijal koji posjeduje niz zanimljivih značajki, kao što su nizak električni otpor, visok koeficijent prijenosa u vidljivom području i izvanredne karakteristike luminiscencije.

Kadmijev oksid ne samo da ima jedinstvena optička i električna svojstva, već posjeduje i niz selektivnih katalitičkih značajki koje se mogu koristiti za fotorazgradnju organskih spojeva kao što su boje, pigmenti i niz drugih zagađivala okoliša. Intenzivno se istražuje za upotrebu u solarnim ćelijama, fotonaponskim uređajima, fotodiodama, sensorima plina infracrvenog toplinskog zrcala, niskoemisijским prozorima i tankoslojnim otpornicima²².

Nanočestice, izrađene od raznih metala, postaju sve važnije u nanotehnologiji i potencijalno se mogu koristiti u raznim industrijskim primjenama. Nanokristalni kadmijev oksid (CdO) važan je poluvodički metalni oksid n-tipa s izravnim zabranjenim pojasom od 2,2 – 2,7 eV i neizravnim zabranjenim pojasom od 1,36 – 1,98 eV²³. Uvedene su brojne metode za pripremu CdO na nanorazini, uključujući prijenos pare, kemijsko taloženje iz pare, sol-gel, taloženje u kemijskoj kupki, lasersku ablaciju, pirolizu raspršivanjem i solvotermalne/hidrotermalne metode te također mehanokemijske procese²³.

Drugi kadmijev spoj velike ekonomske vrijednosti je kadmijev sulfid, CdS. Obično se proizvodi tretiranjem otopine kadmija topivim sulfidom. Svjetložuti je pigment, koji se koristi u visokokvalitetnim bojama i pigmentima za umjetnike zbog stabilnosti boje i otpornosti na sumpor i oksidaciju. CdS je jedan od najvažnijih II – IV poluvodiča s veličinom zabranjenog pojasa od 2,4 eV, koji odgovara elektromagnetskom spektru Sunčevog zračenja. No njegova fotokatalitička učinkovitost mala je zbog brzog rekombiniranja fotogeneriranih elektrona i šupljina. Učinkovitost CdS može se povećati sintetiziranjem CdS nanostrukture kontrolirane morfologije i visoke kristalnosti.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu prikazana je sinteza i karakterizacija Cd/SBA-15 i CdS/SBA-15 te njihova primjena kao potencijalnih fotokatalizatora za razgradnju insekticida imidakloprida. Za testiranje razgradnje imidakloprida koristio se šaržni reaktor s česticama katalizatora suspendiranim pomoću magnetskog miješala. U centralnom dijelu šaržnog fotoreaktora smješten je odgovarajući izvor zračenja pomoću kvarcne kivete, koji se primjenjuje za fotoaktivaciju fotokatalizatora. Sintetizirani fotokatalizatori karakterizirani su primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD), infracrvene spektrofotometrije (FT-IR) te UV/Vis spektrofotometrijom. Uzorci su snimljeni pretražnim elektronskim mikroskopom da se dobije uvid u njihovu morfologiju te je određena brojčana raspodjela veličina čestica fotokatalizatora metodom laserske difrakcije.

Pošto su se u sintezi fotokatalizatora koristio kadmij, svi su sintetizirani uzorci testirani na ispuštanje (engl. *leaching*) kadmija otopinom natrijevog sulfida prije primjene u sustavu te nakon provedenog fotokatalitičkog procesa.

Preliminarna ispitivanja sastojala su se od određivanja optimalnog fotokatalizatora s obzirom na tretiranje fotokatalizatora nakon sinteze (ispiranje etanolom, ispiranje vodom i kalciniranje) da bi se uklonio P123. Daljnja istraživanja sastojala su se od mjerenja aktivnosti fotokatalizatora pri uvjetima različitog pH (4, 6,5 i 9), različite početne koncentracije onečišćivala (5, 10 ppm), različitog izvora zračenja (UVA/UVC Pen Ray) te je ispitana aktivnost primjenom različitih „hvatača“ – PMS, PDS i p-bQ.

3.1. KEMIKALIJE I INSTRUMENTI

Potrebne kemikalije i instrumenti za izvođenje eksperimentalnog dijela rada navedeni su u tablicama 4 i 5.

Tablica 4. Korištene kemikalije

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ
Pluronic P123	Sigma Aldrich
Tetraetilortosilikat 98% , TEOS	Sigma Aldrich
Klorovodična kiselina 37% , HCl	WVR Chemicals
Kadmijev nitrat tetrahidrat, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kemika
Etanol 96%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Kemika
Natrijev sulfid, $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x = 7-9)	Merch
Imidaklopid	SHARDA Cropchem Limited
Ultračista voda	
Natrijev hidroksid, NaOH, 0,01M	VWR International

Tablica 5. Korišteni instrumenti

INSTRUMENT	PROIZVOĐAČ
UVA Pen Ray, UVC Pen Ray lampa	Ultra-Violet Products Ltd.
Oksimetar	VWR International
pH metar	WTW
HPLC analizator	Shimadzu
Mastersizer 2000	Malvern Panalytical
PVDF filtar	LLG
PANalytical X'Pert Pro Multipurpose Powder Diffractometer	Malvern Panalytical

3.2. SINTEZA MEZOPOROZNOG Cd/SBA-15

Primjenom postupka opisanog u literaturi²⁴ pripremljen je mezoporozni SBA–15. U bočicu je dodano 4 g P123, 130 mL H_2O i 20 mL HCl-a. Sve zajedno je stavljeno na tresilicu uz blago povišenu temperaturu od 45°C i miješano do potpunog otapanja. Zatim je dodano 9,14 mL TEOS-a i 0,25 g soli kadmijevog nitrata (da masa kadmijeve soli bude 10% mase silike u

TEOS-u) te se nastavlja miješanje na 45°C tijekom 7,5 h. Smjesa se nakon toga ne miješa te se ostavlja da odleži preko noći na 80°C. Nakon toga smjesa se hladi i centrifugira kako bi se odvojio kruti fotokatalizator.

Ovaj postupak slijedi tehniku in-situ inkorporacije, odnosno izravnu metodu hidrotermalne sinteze u kojoj se soli prekursora metala dodaju prije polimerizacije prekursora silicijevog dioksida kako bi se na kraju postigla bolja disperzija čestica metala.

Nakon tako sintetiziranog fotokatalizatora Cd/SBA-15 određena masa krutog fotokatalizatora pročišćena je sa 1 L redestilirane vode, a dio krutog fotokatalizatora pročišćen je sa 50 mL etanola. Sve zajedno je stavljeno na sušenje tijekom 12 h pri temperaturi od 70°C. Nakon sušenja izdvojena je masa fotokatalizatora pročišćena sa redestiliranom vodom te podijeljena na tri dijela. Jedan dio je stavljen na kalciniranje pri temperaturi od 550 °C tijekom 5 h, zatim drugi dio sa zagrijavanjem 1°C /min do 550°C te održavanjem na toj temperaturi tijekom 6 h, a treći dio sa zagrijavanjem 0,76°C /min do 550°C te održavanjem na toj temperaturi tijekom 6 h.

Navedeni načini pročišćavanja vodom, etanolom i kalciniranjem odabrani su zbog različitog utjecaja koji imaju na sintetizirani fotokatalizator. Iz sintetiziranog fotokatalizatora potrebno je ukloniti P123 i manje molekule zaostale iz sinteze, a da specifična površina ostane ista isto tako i promjer pora. Općenito, pročišćavanje sintetiziranog fotokatalizatora Cd/SBA-15 provodi se kako bi se uklonio P123. Prema literaturi¹⁷ pročišćavanje vodom i etanolom te postupak kalciniranja nemaju jednaku učinkovitost uklanjanja P123. Najčesći postupak uklanjanja P123 je kalciniranje, gdje se on može ukloniti u velikoj mjeri. No, uklanjanjem P123 kalciniranjem smanjuje se specifična površina fotokatalizatora te promjer pora. Stoga je, osim kalciniranja navedenog u literaturi²⁴, kalciniranje provedeno na dva načina s obzirom na trajanje procesa zagrijavanja. Za Cd/SBA-15 10% kalc 1 vrijeme zagrijavanja iznosilo je 720 minuta, dok za Cd/SBA-15 10% kalc 2 je vrijeme zagrijavanja bilo 550 minuta. Pretpostavlja se da se sporijim zagrijavanjem do temperature kalciniranja može umanjiti efekt sužavanja promjera pora. Isto tako, pročišćavanje etanolom utječe na smanjenje specifične površine fotokatalizatora i smanjenje promjera pora te bolje uklanja P123, nego postupak pročišćavanja vodom. Postupkom pročišćavanja vodom specifična površina fotokatalizatora i promjer pora ostaju gotovo jednaki kao i početno sintetizirani fotokatalizator¹⁷.

3.3. SINTEZA MEZOPOROZNOG CdS/SBA-15

Kao i u prethodnom slučaju, mezoporozni SBA-15 pripremljen je primjenom postupka opisanog u literaturi²⁴. U bočicu je dodano 2 g P123, 65 mg H₂O i 10 ml HCl-a. Sve zajedno je stavljeno na tresilicu uz blago povišenu temperaturu od 45°C i miješano do potpunog otapanja. Zatim je dodano 4,57 mL TEOS-a te je nastavljeno miješanje na 45°C tijekom 7,5 h. Smjesa se nakon toga prestaje miješati i stavlja se da odleži preko noći na 80°C. Nakon toga smjesa se hladi i centrifugira kako bi se odvojio kruti katalizator. Katalizator je ispran sa 500 mL redestilirane vode i stavljen na sušenje pri temperaturi od 70°C tijekom 12 h. Postupkom koji su opisali Samadi-Maybodi i Sadeghi-Maleki²⁵ pripremljen je mezoporozni CdS/SBA-15. U malu bočicu odvagano je 0,3 g prethodno pripremljenog mezoporoznog SBA – 15 te dodano 50 mL redestilirane vode i 0,5 g kadmijevog nitrata tetrahidrata. To se miješa 24 h pri 500 o/min. Zatim se u tako pripremljenu otopinu dodaje 10 mL otopine 0,05 g/mL natrijevog sulfida. Dodatkom otopine natrijevog sulfida započinje proces ionske izmjene sveukupnog trajanja od 12 h. Po završetku procesa ionske izmjene, kruti produkt izolira se vakuum filtracijom te se stavlja preko noći na sušenje pri temperaturi od 70°C. Osušeni praškasti produkt kalcinira se dugim programom da se osigura impregnacija kadmijevog sulfida na površinu SBA-15. Svi sintetizirani fotokatalizatori navedeni su u tablici 6.

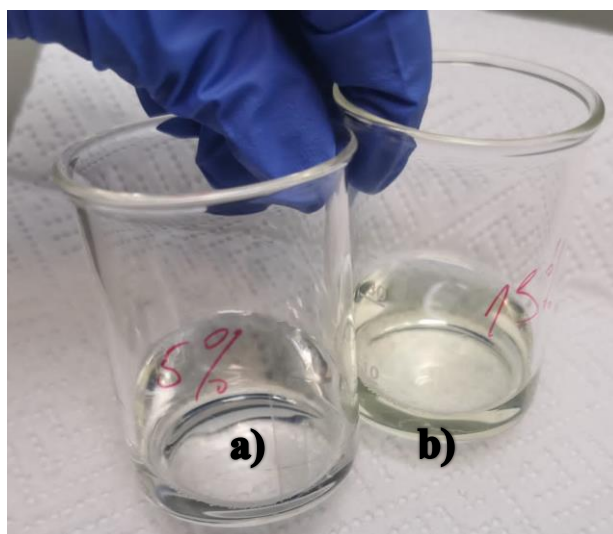
Tablica 6. Prikaz sintetiziranih fotokatalizatora

Katalizator	Sintezni postupak	Post tretman
Cd/SBA – 15 – H ₂ O (10% Cd)	In-situ inkorporacija	Pročišćen vodom
Cd/SBA – 15 – EtOH (10% Cd)	In-situ inkorporacija	Pročišćen etanolom
Cd/SBA – 15 – kalc (10% Cd)	In-situ inkorporacija	Kalciniran
Cd/SBA – 15 (5% Cd)	In-situ inkorporacija	Pročišćen vodom
SBA – 15	In-situ inkorporacija	Pročišćen vodom
Cd/SBA – 15 – kalc 1 (10% Cd)	In-situ inkorporacija	Kalciniran
Cd/SBA – 15 – kalc 2 (10% Cd)	In-situ inkorporacija	Kalciniran
CdS/SBA – 15 (20% CdS)	Impregnacija	Kalciniran

3.4. ISPITIVANJE OSLOBAĐANJA KADMIJA

Kadmij, kadmijevi spojevi i njihove otopine vrlo su otrovni. S obzirom da se kadmijeve soli koriste u sintezi hibridnih fotokatalizatora, potrebno je ispitati stabilnost fotokatalizatora s obzirom na mogućnost oslobađanja kadmija iz izučavanog fotokatalizatora. To se provodi precipitacijom s Na_2S . Ukoliko bi došlo do ispuštanja kadmija sa strukture fotokatalizatora, dodatkom Na_2S otopina bi se obojala žuto kao rezultat nastajanja netopivog CdS .

Za pripremu otopine Na_2S otopljeno je približno 0,5 g Na_2S u ultra čistoj vodi. Testiranje je provedeno odmah nakon sinteze svakoga fotokatalizator te nakon ispitivanja adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje imidakloprida na način da se dokapavalo oko 25 kapi otopine Na_2S te se promatralo da li je došlo do nastajanja žutog taloga. Uzorci fotokatalizatora koji su sadržavali više od 15 % Cd doveli su do pojave žutog obojenja, dok kod uzoraka fotokatalizatora s manjim udjelom Cd to nije bio slučaj (slika 7).



Slika 7. Rezultati nakon testiranja: a) nije došlo do oslobađanja kadmija b) došlo je do oslobađanja kadmija

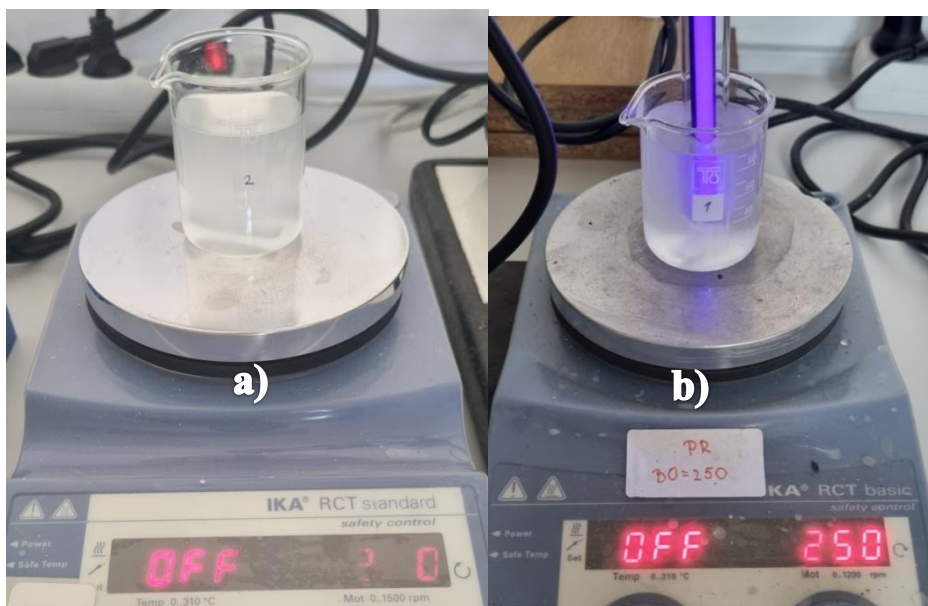
3.5. REAKCIJSKI SUSTAV ZA RAZGRADNJU IMIDAKLOPRIDA

Na samom početku pripremljene su modelne otopine imidakloprida koncentracije 5 i 10 ppm. Otopine su miješane na magnetskoj mješalici na sobnoj temperaturi pri 250 o/min. Prije početka reakcija i na kraju reakcije određena je pH vrijednost otopine primjenom pH metra te koncentracija otopljenog kisika u otopini oksimetrom. Također je ispitana mogućnost oslobađanja (lučenja) kadmija s površine fotokatalizatora. Ispitivanje je provedeno na način da se u modelnu otopinu dokapavalo oko 25 kapi pripremljene otopine Na₂S. Žuto obojenje otopine rezultira oslobađanjem kadmija iz fotokatalizatora te, samim time, i do njegove neupotrebljivosti u sustavu za razgradnju insekticida imidakloprida, a ukoliko otopina ostane bezbojna fotokatalizator je nepromijenjen, odnosno ne dolazi do oslobađanja kadmija.

Ispitivanje fotorazgradnje imidakloprida provedeno je u suspenzijskom šaržnom fotoreaktoru pri pH vrijednostima 4, 6,5 i 9. Željene pH vrijednosti postizale su se primjenom otopina natrijevog hidroksida te sulfatne kiseline.

Reakcijska smjesa (vodena otopina imidakloprida željene koncentracije) miješa se u suspenzijskom fotoreaktoru pomoću magneta na magnetskoj mješalici te se reakcija prvih pola sata provodi bez izvora zračenja kako bi došlo do adsorpcije modelne komponente na površinu fotokatalizatora. Zatim se u središnji dio fotoreaktora postavlja odgovarajuća Pen Ray lampa uz primjenu kvarcne kivete. Ukupno vrijeme fotokatalitičke razgradnje imidakloprida iznosi 240 min. Fotokatalitička razgradnja imidakloprida prati se uzimanjem alikvota (~0,5 mL) u određenim vremenskim intervalima te određivanjem promjene koncentracije imidakloprida primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Na početku, kada su promjene koncentracije reaktanta najveće, uzima se alikvot svakih 15 minuta, a kako se smanjuju promjene koncentracije alikvot se uzima svakih 30 minuta, dok se nakon 120-e minute uzima svakih 60 minuta. Svaki alikvot se filtrira na mikrofiltru (0,22 μm) te se pohranjuje u ampule za HPLC analizu.

Paralelno se ispituje i adsorpcija imidakloprida u sustavu bez prisutnosti odgovarajućeg izvora zračenja. Ukupno vrijeme provođenja adsorpcije iznosilo je 120 minuta. Slika 8. prikazuje eksperimentalne sustave za ispitivanje: a) adsorpcije imidakloprida i b) fotokatalitičke razgradnje imidakloprida.



Slika 8. Prikaz sustava za provođenje: a) adsorpcije i b) fotokatalitičke razgradnje imidakloprida

3.6. ANALIZA PRODUKATA FOTORAZGRADNJE

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography, HPLC*) je analitička tehnika koja je sveprisutna u laboratorijima diljem svijeta. Obično koristi u laboratorijima u svrhu odvajanja, identificiranja i kvantificiranja komponenti u smjesi. Tehnika se oslanja na primjenu mobilne i stacionarne faze za odvajanje komponenti unutar smjese. Primjenom visokotlačne pumpe mobilna faza se propušta kroz kromatografsku kolonu, pri čemu spojevi s većim afinitetom za mobilnu fazu brže migriraju kroz kolonu.

Nakon odvajanja, na detektoru, mjeri se koncentracija analita i prevodi se u električne signale. Koncentracija svake komponente proporcionalna je količini koja je eluirana iz kolone. Vrijeme između ubrizgavanja uzorka i njegove detekcije poznato je kao retencijsko vrijeme i specifično je za određeni niz kromatografskih uvjeta te se uspoređuje sa standardom za identifikaciju odgovarajuće komponente²⁶. Ukratko, uvjeti pri kojima je provedena HPLC analiza te korištena metoda navedeni su u tablici 7.

Tablica 7. Uvjeti HPLC analize

Uvjeti analize	
Kolona	Agilent Zorbax SB-C18
Protok, mL/min	1
Vodena faza	95% H ₂ O, 5% ACN, 0,3% HCOOH
Organska faza	95% ACN, 5% H ₂ O, 0,3% HCOOH
Tlak, bar	69-73
Valna duljina, nm	260
Vrijeme, min	21
Temperatura, °C	40

3.7. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

Za određivanje ključnih fizičko-kemijskih značajki pripremljenih uzoraka korištene su različite instrumentalne tehnike, kao što su UV/VIS spektrofotometrija, infracrvena spektrometrija (IR), rendgenska difrakcija na prahu (XRD), laserska difrakcija te pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

3.7.1. UV/VIS spektrofotometrija

UV/VIS spektrofotometrija korisna je tehnika za određivanje apsorpcijskih svojstava materijala, a posebno je korisna za procjenu vrijednosti energijskog procjepa, E_g , kao bitnog parametra u polju fotokatalize jer određuje vrijednost svjetlosne energije koja se koristi za aktiviranje fotokatalizatora²⁷. Cilj karakterizacije je dobivanje grafičkog prikaza za određivanje vrijednosti energijskih procjepa sintetiziranih fotokatalizatora. Uvjeti provedene UV/VIS analize navedeni su u tablici 8.

Tablica 8. Uvjeti UV/VIS analize

Uvjeti analize	
Uređaj	Ocean Insight QE Pro High-Performance Spektrometer
Standard bjeline	BaSO ₄
Prosjek skeniranja	10
Integracijsko vrijeme, ms	100

3.7.2. Infracrvena spektrometrija (IR)

Infracrvenom spektrometrijom određene su funkcionalne skupine u molekulama sintetiziranih fotokatalizatora. Određivanje se temelji na vibracijama atoma čime je moguće odrediti funkcionalne skupine. Općenito, postoje vibracije rastezanja (*engl. stretching*) na većim vrijednostima valnog broja koje mogu biti simetrične ili asimetrične te vibracije savijanja (*engl. bending*) na nižim vrijednostima valnog broja koje mogu biti u ravnini ili izvan nje²⁸. Uvjeti provedene IR analize nalaze se u tablici 9.

Tablica 9. Uvjeti IR analize

Postavke	
Izvor	MIR (8000 – 30) cm ⁻¹
Leća	OptkBr (7800 – 400) cm ⁻¹
Detektor	MIR TGS (15 00 – 370) cm ⁻¹
Matrijal leće	KBr

3.7.3. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenska difrakcija na prahu predstavlja jednostavnu, točnu, brzu pa ujedno i najučinkovitiju metodu za istraživanje kristalnih materijala³⁰. Određivanje se temelji na konstruktivnoj interferenciji monokromatskih X-zraka i kristalnog uzorka. Rezultat mjerenja

je difraktometar koji prikazuje ovisnost inteziteta X-zraka u odnosu na kut 2θ na temelju čega se utvrđivala prisutnost kristalne faze SiO_2 u sintetiziranim uzorcima. Uvjeti XRD analize navedeni su u tablici 10.

Tablica 10. Uvjeti XRD analize preuzeti iz postavki programa X'Pert Pro Data Viewer

Uvjeti analize	
Anoda	Cu
$K_{\alpha 1}$, Å	1,540598
$K_{\alpha 2}$, Å	1,544426
Omjer $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$	0,5
Veličina otvora blende	Fiksna
Upotreba monokromatora	Ne
Napon, kV	40
Jakost struje, mA	8
h k l	0 0 0
Tip difraktometra	Gonio
Interval snimanja	4,998999995-49,99964
Pomak snimanja	0,0027166
Broj točaka	16 565
Tip snimanja	Kontinuiran

3.7.4. Raspodjela veličina čestica

Analiza veličina čestica laserskom difrakcijom temelji se na činjenici da čestice prolaskom kroz izvor svjetlosti raspršuju svjetlo pod kutom koji se logaritamski povećava sa smanjenjem veličine čestica. O veličini čestica također ovisi i intezitet raspršenja koji se smanjuje sa smanjenjem volumena čestice³⁰.

Prije analiziranja uzorci se suspendiraju redestiliranom vodom zatim se propuštaju kroz mjernu ćeliju uređaja. Mjerenja su provedena 5 puta pri istim uvjetima za svaki uzorak sintetiziranih fotokatalizatora. Uvjeti analize navedeni su u tablici 11.

Tablica 11. Uvjeti analize raspodjele veličine čestica

Uvjeti analize	
Tip čestice	Zeolit
Refrakcijski indeks čestice	1,503
Disperzant	Voda
Refrakcijski indeks disperzanta	1,330
Apsorpcija	0,1
Model analize	Opća namjena
Raspon veličina, μm	0,02-2000
Osjetljivost	Poboljšana
Zamračenje, %	15,56

3.7.5. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop (engl. *scanning electron microscope*, *SEM*) radi na principu primjene kinetičke energije za proizvodnju signala pri međudjelovanju elektrona (sekundarnih i povratno raspršenih elektrona). Cilj karakterizacije je određivanje morfologije i topografije uzorka te strukture i orijentacije čestica sintetiziranih fotokatalizatora. Uvjeti analize navedeni su u tablici 12.

Tablica 12. Uvjeti SEM analize

Uvjeti analize	
Uređaj	Tescan Vega 3 Easyprobe
Napon, kV	10
-uzorci prethodno napareni zlatom i paladijem	
Povećanje	x100, x500, x1000, x5000

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bila je priprema naprednih fotokatalizatora s potencijalnom primjenom za fotokatalitičku razgradnju neonikotinoidnih insekticida. Za tu svrhu sintetizirani su hibridnih fotokatalizatori koji su se primarno sastojali od mezoporoznog materijala SBA-15, koji je na odgovarajući način modificiran s Cd, odnosno s CdS.

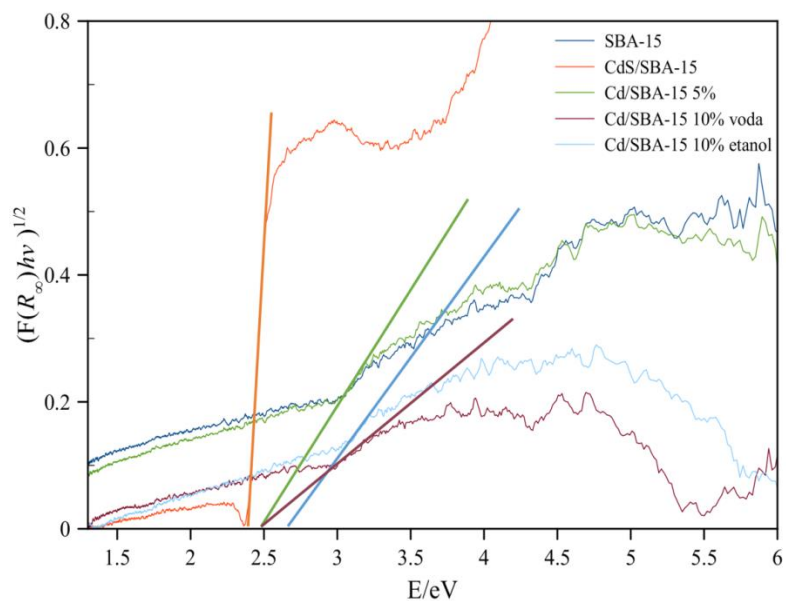
Mezoporozni SBA-15 materijali privlače pozornost brojnih istraživača, počevši još od njihovog otkrića 1998. godine. Razlog takvog interesa je velika specifična površina, dobro definirana struktura pora, ujednačena veličina pora, velika toplinska i hidrotermalna stabilnost te mogućnost dodatne funkcionalizacije s različitim metalima i metalnim spojevima kao potencijalnih aktivnih komponenata. Postoje različite metode funkcionalizacije, od izravne sinteze, do post-sintetskih pristupa, depozicije-precipitacije, inkapsulacije nanočestica i ostalih metoda, pri čemu svaka od navedenih metoda pokazuje odgovarajuće prednosti i nedostatke. Da bi se savladali nedostaci postojećih metoda, primjenjuju se različite strategije sinteze i pritom se nastoje odrediti ključni parametri za odabir najbolje metode.

Kao što je opisano u eksperimentalnom dijelu rada, Cd/SBA-15 pripremljen je uvođenjem Cd tijekom same sinteze mezoporoznog SBA-15, dok je CdS/SBA-15 pripremljen primjenom post-sintetskog pristupa, tj. prvo je sintetiziran mezoporozni SBA-15 na isti način kao i u prethodnom slučaju, a zatim je postupkom ionske izmjene uveden CdS. U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj ispiranja tako pripremljenih uzoraka (tj. u jednoj seriji mjerenja uzorci su ispirani redestiliranom vodom, a u drugoj etanolom) te utjecaj kalciniranja. Za tako pripremljene uzorke provedena je karakterizacija, odnosno ispitana je njihova struktura pomoću različitih analitičkih tehnika. U nastavku eksperimentalnog dijela rada testirana je aktivnost tako pripremljenih hibridnih fotokatalizatora za razgradnju imidakloprida primjenom različitih početnih uvjeta pri čemu je reakcija provedena u suspenzijskom fotoreaktoru pri sobnoj temperaturi u trajanju od 240 minuta. Također su ispitane adsorpcijske značajke pripremljenih uzoraka, ali bez prisutnosti izvora zračenja.

4.1. KARAKTERIZACIJA PRIPREMLJENIH UZORAKA

4.1.1. Rezultati UV/VIS analize

Primjenom UV/VIS spektroskopije određene su vrijednost energijskih procjepa, E_g za pripravljene fotokatalizatore (slika 9) primjenom Taucove metode. Vrijednost energijskog procjepa izuzetno je važan parametar u heterogenoj fotokatalizi, jer se sa smanjenjem E_g smanjuje energija neophodna za prelazak elektrona iz valentnog u vodljivi pojas, odnosno energija neophodna za učinkovitu fotoaktivaciju. Iz rezultata prikazanih u tablici 13, može se vidjeti da su vrijednosti E_g iznosile od 2,4 eV do 2,6 eV, što odgovara valnim duljinama između 480 nm i 520 nm. Kao što se može uočiti uvođenje CdS u strukturu SBA-15 dovodi do neznatnog smanjenja E_g (2,4 vs 2,5 eV), dok funkcionalizacija SBA-15 s Cd ne dovodi do smanjenja E_g , neovisno o udjelu Cd. Također se može uočiti da izbor etanola kao otapala za ispiranje uzorka Cd/SBA-15 (10% Cd) može dovesti do neznatne promjene E_g vrijednosti. Moguće objašnjenje je da templat Pluronic 123 ima veću topljivost u etanolu nego u vodi, odnosno Pluronic 123 bolje će se ukloniti ako se fotokatalizatori pročiste etanolom. Pročišćavanje etanolom dovodi do smanjenja specifične površine i smanjenja promjera pora fotokatalizatora¹⁷, stoga je dobivena nešto veća E_g , nego kod fotokatalizatora pročišćenog vodom kod kojega nije došlo do smanjenja specifične površine fotokatalizatora i smanjenja pora.



Slika 9. Određivanje energetskog procjepa sintetiziranih fotokatalizatora

Tablica 13. Vrijednosti energijskih procjepa sintetiziranih fotokatalizatora

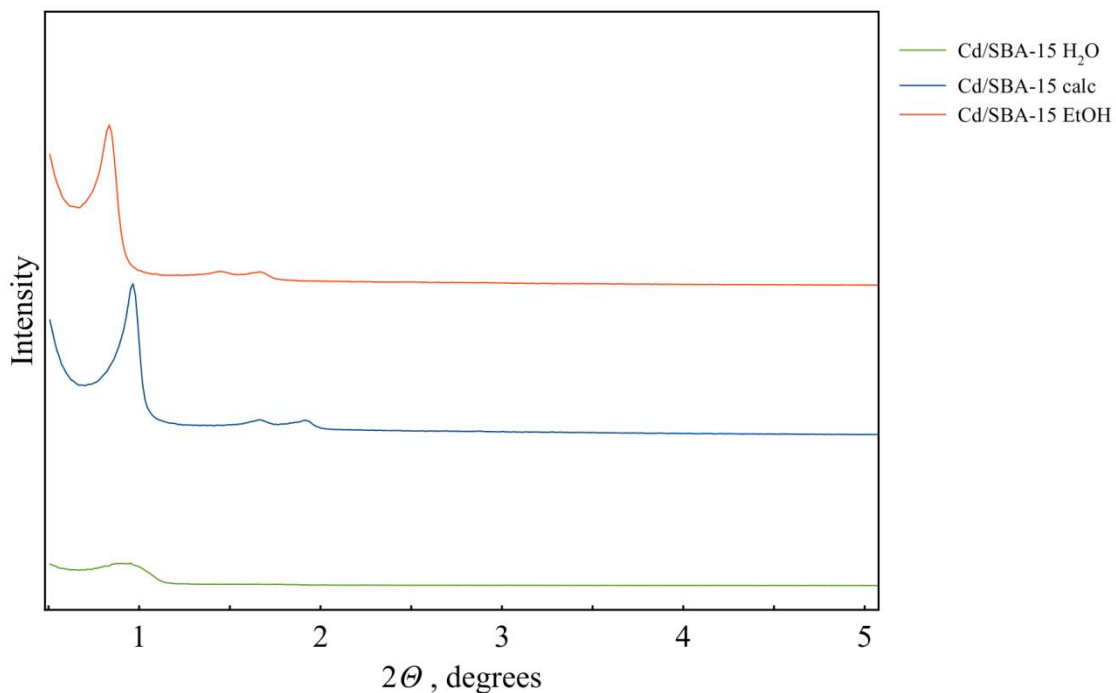
Fotokatalizator	Vrijednost energijskih procjepa, E_g
SBA-15	2,5 eV
CdS/SBA-15 (20% CdS)	2,4 eV
Cd/SBA-15 (5% Cd)	2,5 eV
Cd/SBA-15-H ₂ O (10% Cd)	2,5 eV
Cd/SBA-15-EtOH (10% Cd)	2,6 eV

4.1.2. Rezultati rendgenske analize

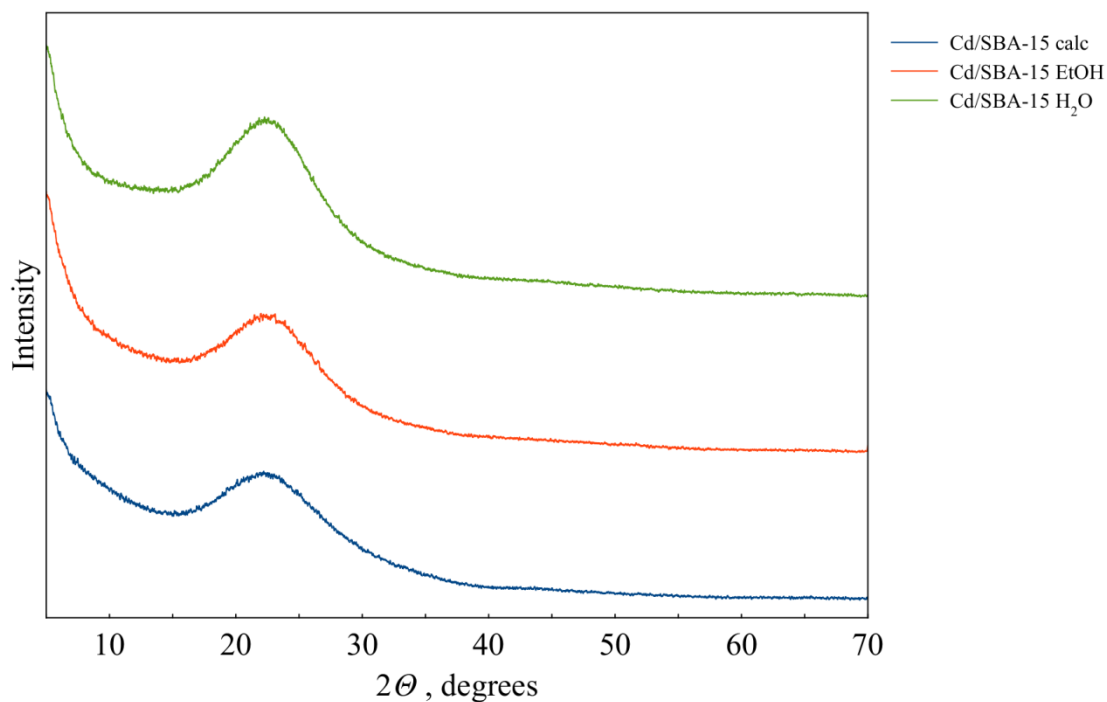
Na slikama 10 i 11 prikazani su rezultati rendgenske difrakcije na prahu pri malim, odnosno pri velikim kutevima. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima iz literature³¹. Na slici 10 prikazan je difraktogram uzoraka u području 2θ od $0,5^\circ$ do 6° . Prema literaturi, uobičajeni XRD za SBA-15 pokazuje tri karakteristična pika pri 2θ od $0,96^\circ$, $1,45^\circ$ i $1,7^\circ$ ³¹. Prema literaturi navedeni vrhovi odnose se na dvodimenzijisku heksagonalnu strukturu SBA-15

koja je uobičajena za SBA-15 uzorke sintetizirane uz primjenu TEOS-a kao izvora silicija. Slični rezultati dobiveni su i u ovom radu, izuzev činjenice da su zadnja dva pika pomaknuta prema višim vrijednostima 2θ . Vidljivo je da kalcinirani uzorak Cd/SBA-15 i uzorak ispran s etanolom imaju podudarne difraktograme, dok se uzorak ispran redestiliranom vodom neznatno razlikuje od prethodno spomenutih uzoraka. Iz toga slijedi da značajke Cd/SBA-15 uzorka zavise o metodi ispiranja fotokatalizatora. Može se pretpostaviti da se tijekom kalciniranja i ispiranja s etanolom u većoj mjeri uklanja surfaktant Pluronic 123 iz SBA-15, nego u slučaju kada se ispiranje provodi redestiliranom vodom.

Na slici 11 prikazani su difraktogrami dobiveni pri velikim kutevima u 2θ području od 10° do 70° . Kao što se može vidjeti, dobiveni su slični difraktogrami za sva tri uzorka. Dobiveni rezultati potvrđuju da je rendgenska difrakcijska analiza pri malim kutevima prikladnija metoda karakterizacije mezoporoznih materijala.



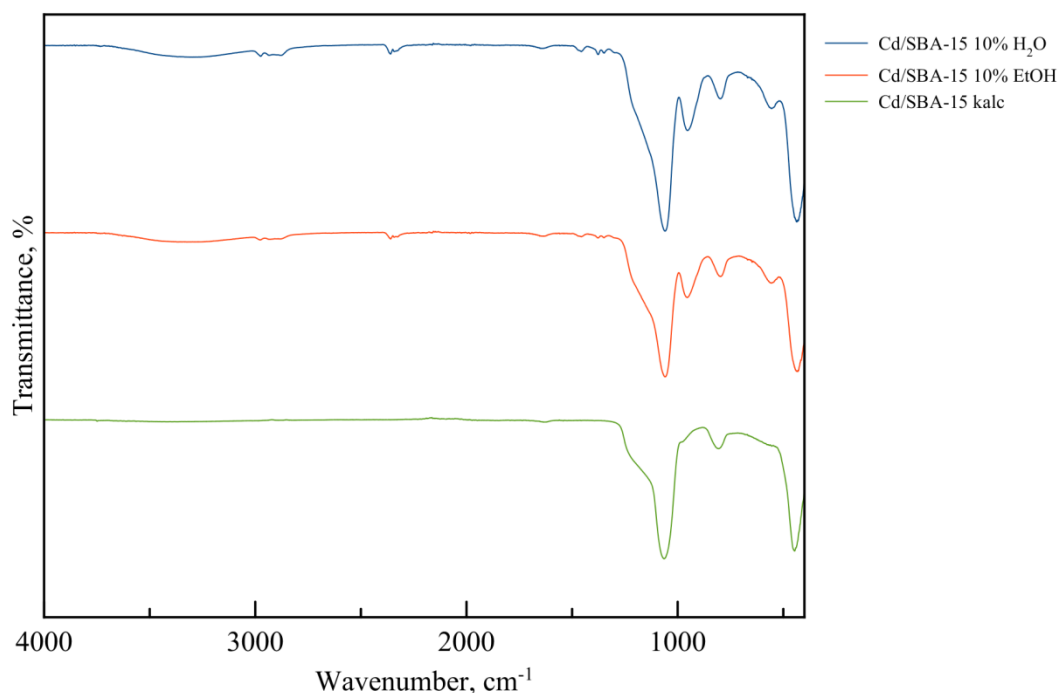
Slika 10. Difraktogrami uzoraka Cd/SBA-15 pri malim kutevima



Slika 11. Difraktogrami uzoraka Cd/SBA-15 pri velikim kutevima

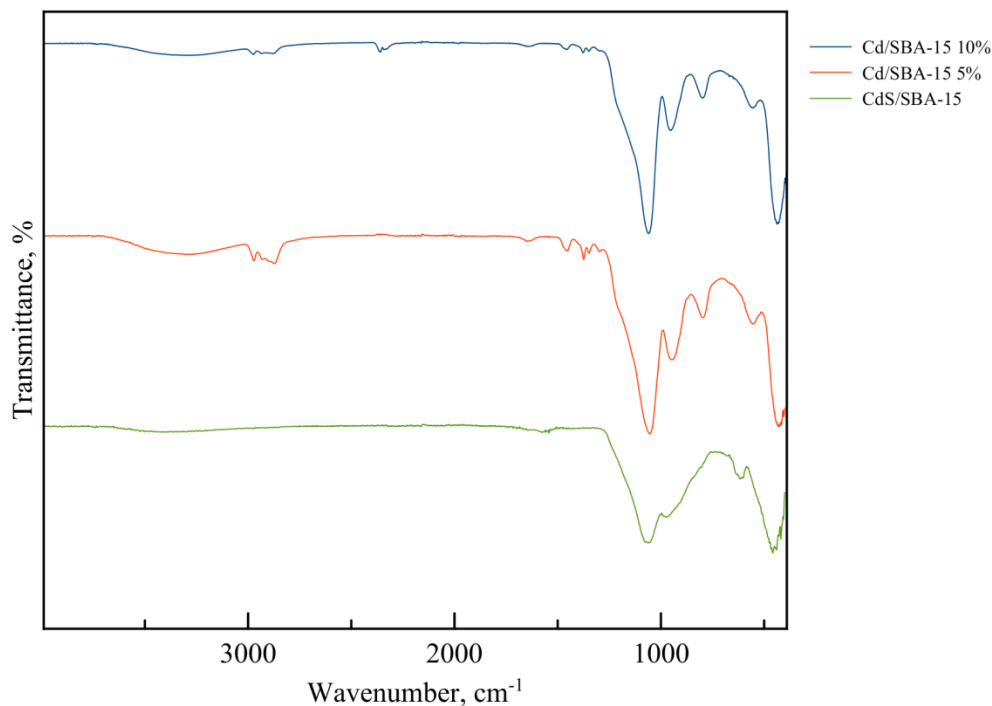
4.1.3. Rezultati dobiveni primjenom IR spektrometrije

Na slikama 12-15 grafički su prikazani rezultati dobiveni primjenom IR spektrometrije, dok su u tablici 14 navedeni rezultati interpretacije dobivenih IR spektra za sintetizirane fotokatalizatore, koji se odnose na karakteristične veze/vibracije u ispitivanim uzorcima i pripadajuće valne brojeve. Uočeno je da dobiveni IR spektri ne ovise značajno o načinu ispiranja (s H₂O ili EtOH) i kalciniranju (slika 12), kemijskom sastavu i udjelu Cd kao dodatne komponente kompozitnog fotokatalizatora (slika 13), načinu pripreme (slika 14), odnosno nisu uočena značajna odstupanja u IR spektrima Cd/SBA-15 (10 %) prije i nakon provedene fotokatalitičke razgradnje imidakloprida.



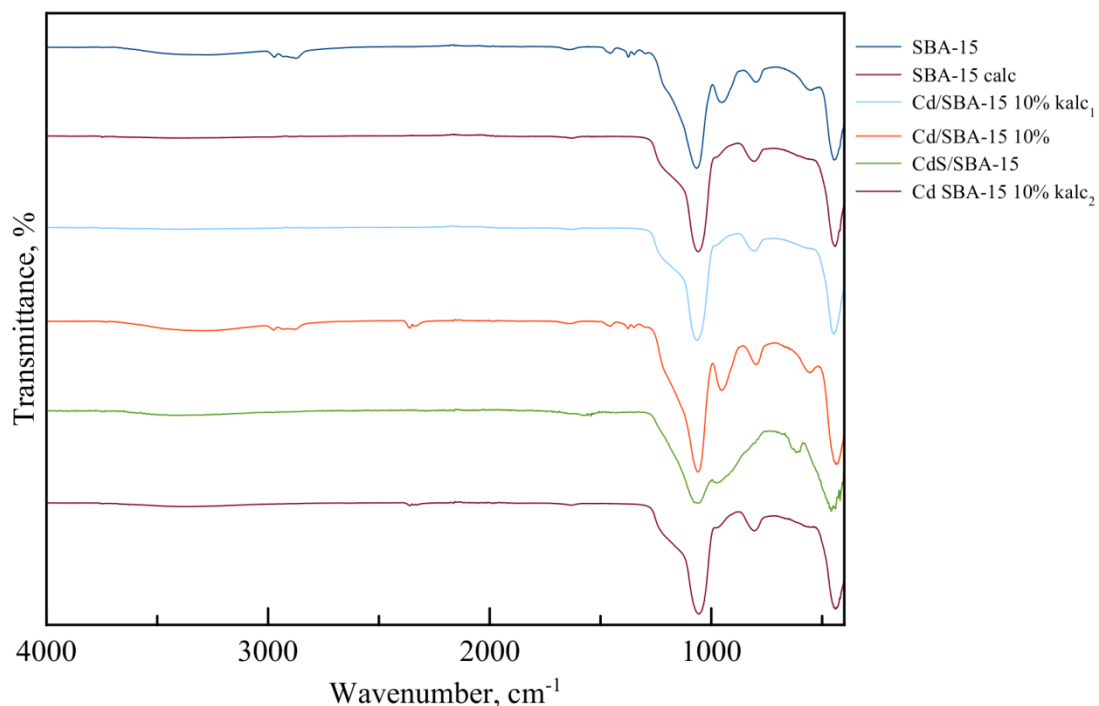
Slika 12. IR spektri Cd/SBA-15 fotokatalizatora ispranih s vodom i etanolom te kalciniranog fotokatalizatora

Rezultati prikazani na slici 12 ukazuju da se IR spektar uzorka Cd/SBA-15 (10%) koji je ispiran s H₂O neznatno razlikuju u području valnih brojeva 3700-3100 cm⁻¹ u odnosu na ostale IR spektre prikazane na slici. Može se pretpostaviti da uzorak koji je ispiran s redestiliranom vodom zadržava veći udio vode u odnosu na uzorak ispran s etanolom. Prema očekivanjima, postupkom kalciniranja iz fotokatalizatora je u potpunosti uklonjena voda. Isto tako, u području valnih brojeva od 2975-2300 cm⁻¹ u kalciniranom fotokatalizatoru izostali su pikovi koji se uobičajeno odnose na surfaktant P123, što ukazuje da se postupkom kalciniranja uspješno uklonio surfaktant P123, a prisutnost surfaktanta uočava se tek u jako slabom piku između 1500-1350 cm⁻¹. Za sva tri uzorka fotokatalizatora uočen je karakterističan pik siloksanske skupine (-Si-O-Si-), koji se nalazi između 1070-1056 cm⁻¹. Pri valnim brojevima 1000-900 cm⁻¹ pojavljuju se pikovi koji potvrđuju prisutnost silanolne (Si-OH) veze, dok pikovi između 460- 430 cm⁻¹ potvrđuju Si-O vezu.



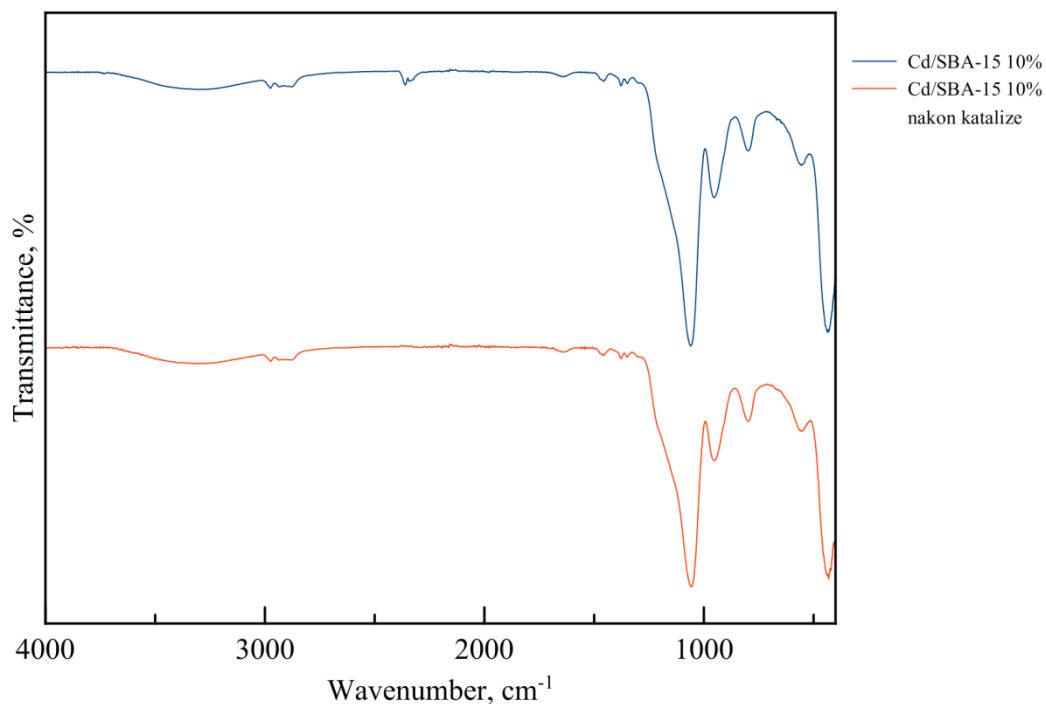
Slika 13. IR spektri Cd/SBA-15 fotokatalizatora sa različitim udjelima kadmija (5 i 10 %) te CdS/SBA-15 fotokatalizatora

Rezultati prikazani na slici 13 ukazuju da se u uzorku CdS/SBA-15 nalazi najmanje zaostalog surfaktanta P123, jer na IR spektru nisu zastupljeni karakteristični pikovi ($2975 - 2300 \text{ cm}^{-1}$) koji su zapaženi na spektrima SBA-15 koji su sadržavali 5% i 10% kadmija. Također je ustanovljeno da je karakterističan pik siloksalne grupe manje izražen kod CdS/SBA-15 uzorka u odnosu na Cd/SBA-15 uzorke s 5 i 10 % Cd.



Slika 14. Utjecaj parametara pripreme (kalciniranja) na IR spektre pripremljenih fotokatalizatora

Na slici 14 prikazan je utjecaj načina kalciniranja na IR spektre pripremljenih uzoraka. Može se uočiti da trajanje kalciniranja (kalc 1 vs kalc 2) ne utječe na dobivene spektre te da svi sintetizirani fotokatalizatori pokazuju karakteristične pikove koji odgovaraju mezoporoznom materijalu, SBA-15³¹. Neznatne razlike u spektrima mogu se pripisati uvjetima sinteze sukladno ranijem objašnjenju vezanom uz sliku 13.



Slika 15. IR spektri Cd/SBA-15 fotokatalizatora prije i nakon provedene fotokatalitičke razgradnje

IR spektar za uzorak Cd/SBA-15 (10 % Cd) prije i nakon provedene fotokatalitičke razgradnje ostao je nepromijenjen, što ukazuje na stabilnost strukture fotokatalizatora odnosno da modelna otopina imidakloprida ne utječe na stabilnost Cd/SBA-15 fotokatalizatora (slika 15).

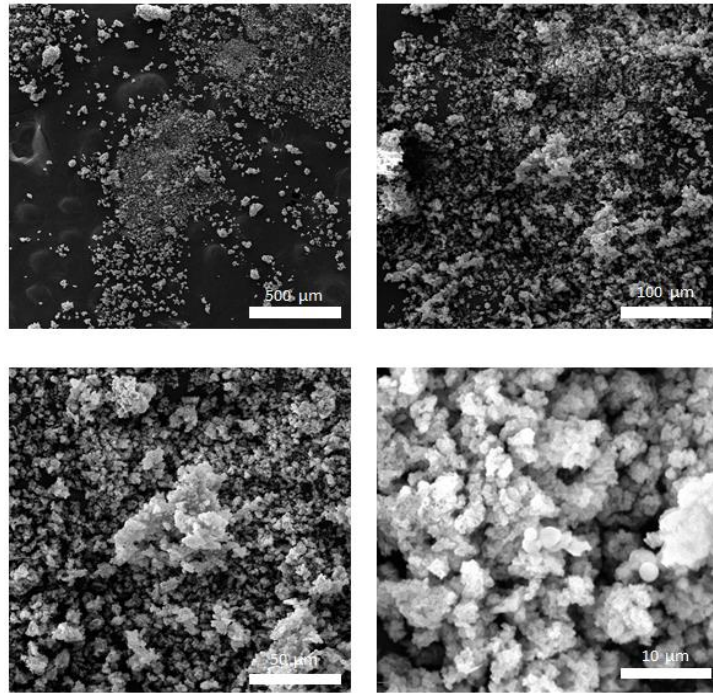
Tablica 14. Interpretacija IR spektra za sintetizirane fotokatalizatore

Valni broj, cm^{-1}	Veza/Vibracija	Fotokatalizator
3700 – 3100	O – H rastezanje iz silanolne skupine (– Si – OH) i preostale apsorbirane molekule vode u uzorcima	SBA-15, SBA-15 kalc, Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, CdS/SBA-15, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15-H ₂ O, Cd/SBA-15 10% kalc 1, Cd/SBA-15 10% kalc 2
2975 – 2300	C – H veza, rastezanje iz surfaktanta P123	Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15- H ₂ O, Cd/SBA-15 10% kalc 2
1700 – 1600	O – H veza molekule vode, savijanje	SBA-15, SBA-15calc, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15 10% kalc 1, Cd/SBA-15 10% kalc 2
1500 – 1350	C – H veze (P123)	SBA-15, CdS/SBA-15, Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15-H ₂ O
1070 - 1056	karakteristični pik siloksanske grupe (– Si – O – Si –), asimetrično rastezanje	SBA-15, SBA-15calc, Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, CdS/SBA-15, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15-H ₂ O, Cd/SBA-15 10% kalc 1, Cd/SBA-15 10% kalc 2
1000 – 900	Si – OH veza, rastezanje	SBA-15, CdS/SBA-15, Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15-H ₂ O,
810 – 790	siloksanska grupa, simetrično rastezanje	SBA-15, SBA-15calc, Cd/SBA-15 10% kalc 1, Cd/SBA-15 10% kalc 2
675 – 550	silikatne vibracije mreže	SBA-15, CdS/SBA-15, Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15-H ₂ O
460 – 430	Si – O veza, ljuljanje	SBA-15, SBA-15calc, Cd/SBA-15 10%, Cd/SBA-15 5%, CdS/SBA-15, Cd/SBA-15-EtOH, Cd/SBA-15-H ₂ O, Cd/SBA-15 10% kalc 1, Cd/SBA-15 10% kalc 2

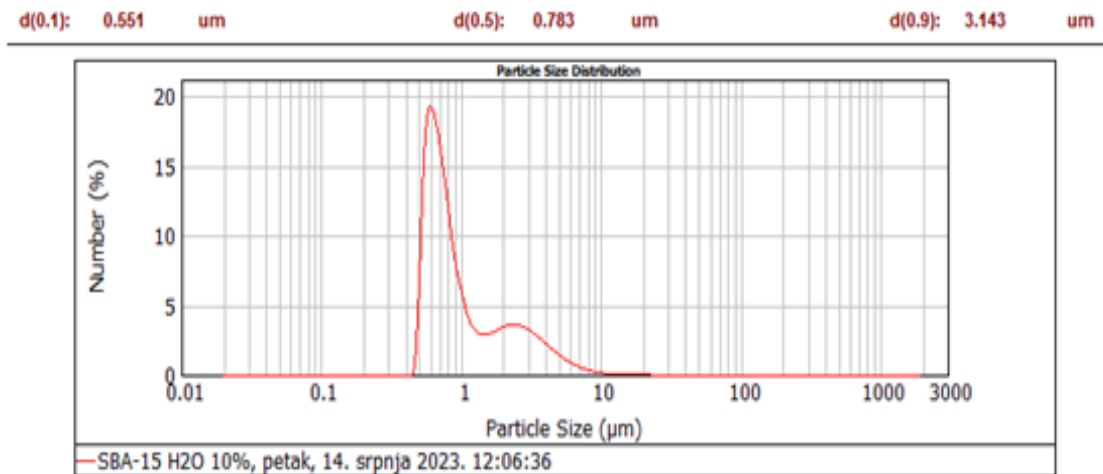
4.1.4. *Određivanje morfologije i raspodjele veličina čestica*

Pretražnom elektronskom mikroskopijom određena je morfologija pripremljenih uzoraka, tj. SBA-15 uzorka ispranog vodom, Cd/SBA-15 ispranog vodom i kalciniranog CdS/SBA-15 pri povećanjima od 100, 500, 1000 i 5000 puta.

Rezultati određivanja morfologije i raspodjele veličina čestica za SBA-15 ispiran s redestiliranom vodom prikazani su na slikama 16 i 17, te u tablici 15. Na temelju mikrografija uzoraka dobivenih pri različitim povećanjima vidljivo je da dolazi do aglomeracije čestica. Također se pri najvećem povećanju mogu uočiti sferne čestice koje ukazuju na zaostali P123. Poznato je da surfaktant P123 dovodi do nastajanja sfernih čestica te da ima veliki utjecaj u kiselom mediju na ukupnu veličinu čestica. Općenito, u uvjetima niskog pH i metali i prekursori silicija posjeduju pozitivan naboj te dolaze u interakciju sa surfaktantom P123 preko vodikove veze, pri čemu anioni uzrokuju odgovarajuća premošćenja. Metalni kationi kompetitivni su s prekursorima silicija, što utječe na proces samoorganiziranja i nastajanja odgovarajuće morfologije³². Zaostali P123 unutar nastale strukture posljedica je pripreme fotokatalizatora, odnosno načina ispiranja fotokatalizatora. Ispiranjem s redestiliranom vodom ne može se ukloniti sav P123. Iz raspodjele veličina čestica vidljivo je da postoji bimodalna raspodjela čestica, što ukazuje na dvije učestale veličine čestica.



Slika 16. Mikrografije uzorka SBA-15 ispiranog redestiliranom vodom pri različitim uvećanjima (100x, 500x, 1000x i 5000x).

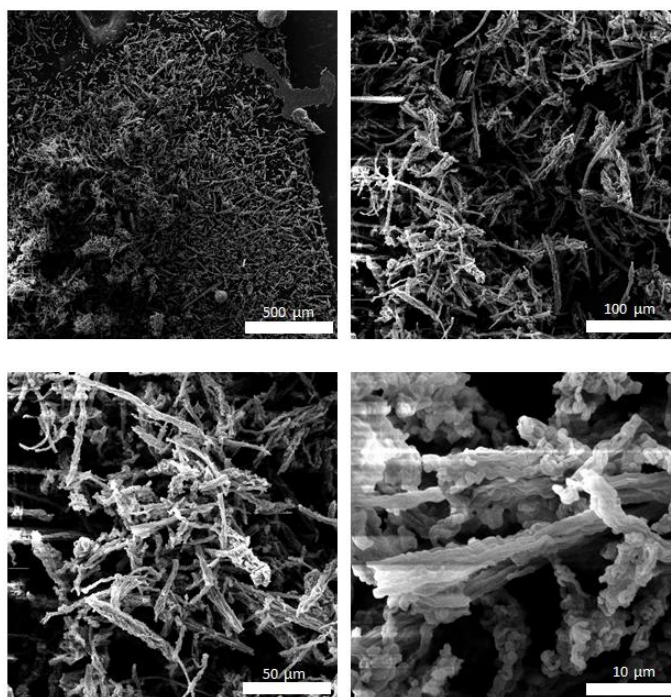


Slika 17. Raspodjela veličina čestica za SBA-15 uzorak ispiran s H₂O

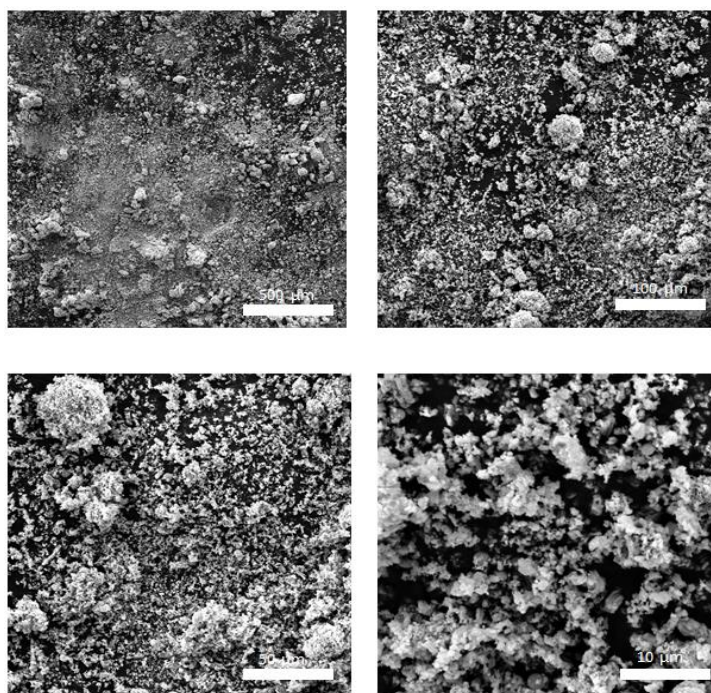
Tablica 15. Raspodjela veličina čestica za SBA-15 ispiran s H₂O

d (0,1)	d (0,2)	d (0,5)	d (0,8)	d (0,9)
0,532 μm	0,563 μm	0,702 μm	1,2 μm	2,197 μm

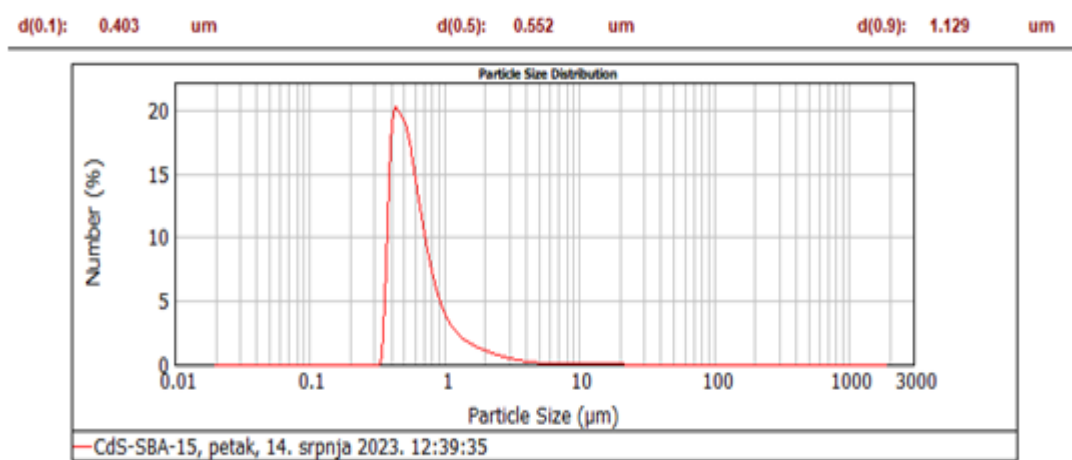
Na slikama 18 i 19 te tablici 16 prikazani su rezultati karakterizacije Cd/SBA-15 ispranog s redestiliranom vodom. Vidljivo je da također dolazi do aglomeracije čestica, pri čemu su dobivene čestice puno veće i štapićastog oblika, za razliku od prethodno navedenog uzorka. Uobičajena štapićasta morfologija s 2D heksagonalnom rešetkom upućuje na nastajanje karakterističnih čestica SBA-15. Na temelju raspodjele veličina čestica uočena je bimodalna raspodjela, slično kao i u prethodnom slučaju.



Slika 18. Mikrografije uzorka Cd/SBA-15 ispranog s H₂O pri različitim uvećanjima (100x, 500x, 1000x i 5000x).



Slika 20. CdS/SBA-15 (20% CdS)



Slika 21. Raspodjela veličina čestica za CdS/SBA-15

Tablica 17. Raspodjela veličina čestica za CdS/SBA-15

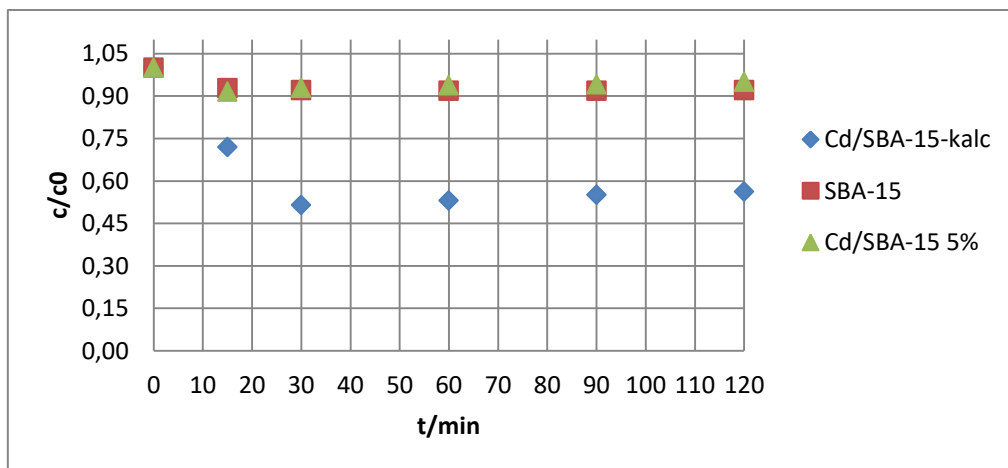
d (0,1)	d (0,2)	d (0,5)	d (0,8)	d (0,9)
0,402 μm	0,432 μm	0,547 μm	0,801 μm	1,123 μm

4.2. ODREĐIVANJE ADSORPCIJSKIH I FOTOKATALITIČKIH ZNAČAJKI PRIPREMLJENIH UZORAKA

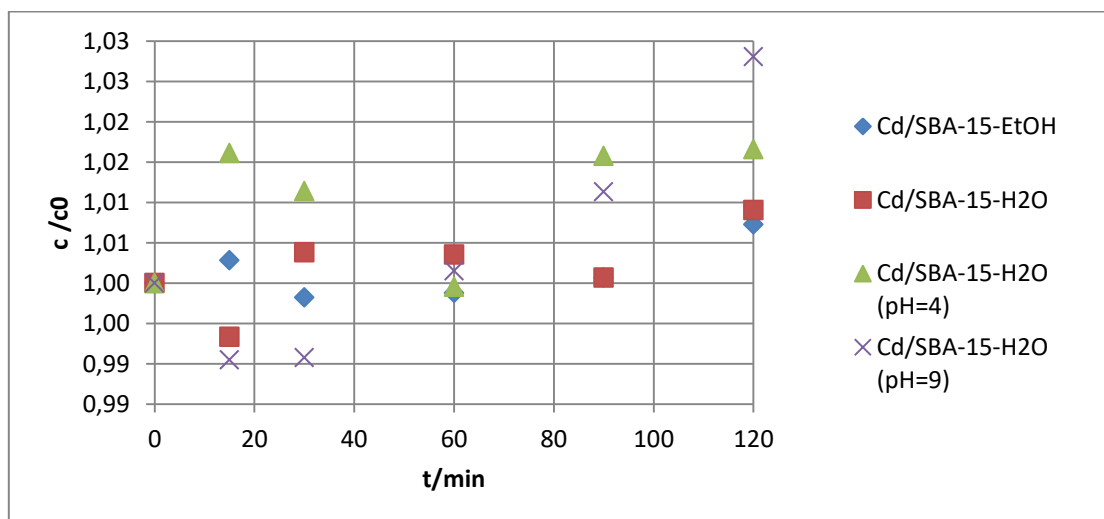
Sintetizirani uzorci testirani su u sustavu za fotorazgradnju neonikotinoidnog insekticida imidakloprida. Kao što je istaknuto u eksperimentalnom dijelu rada, fotokatalitička istraživanja provedena su pri različitim pH vrijednostima reakcijske smjese (4, 6.5 i 9) te uz početnu koncentraciju reaktanta od 5 ili 10 ppm. Fotorazgradnja je provedena u uvjetima UVA i UVC zračenja, uz konstantan ukupni volumen modelne otopine (80 mL), konstantu masu suspendiranog fotokatalizatora (80 mg) te uz konstantan broj okretaja miješala (250 o/min).

4.2.1. *Određivanje adsorpcijskih značajki*

Preliminarna mjerenja uključivala su određivanje ravnotežne adsorpcije imidakloprida na površinu čestica fotokatalizatora bez prisutnosti odgovarajućeg izvora zračenja. Najveća promjena relativne koncentracije imidakloprida postignuta je uz Cd/SBA-15 koji je prethodno bio kalciniran (slika 22). Uz navedeni uzorak nakon 120 min adsorpcije početna koncentracija imidakloprida smanjila se za 43,76%, što ukazuje na njegove prihvatljive adsorpcijske značajke. Međutim, značajno manja ravnotežna adsorpcija imidakloprida postignuta je uz uzorak Cd/SBA-15 koji je sadržavao 5% Cd te uzorak koji nije sadržavao Cd (SBA-15). Ostali ispitivani uzorci, tj. Cd/SBA-15 s 10% Cd ispiran s etanolom (EtOH), Cd/SBA-15 s 10% Cd ispiran s vodom (H₂O), Cd/SBA-15 10% Cd ispiran s H₂O pri pH 4 i Cd/SBA-15 s 10% Cd ispiran s H₂O pri pH 9 nisu dobiveni očekivani rezultati stoga ti rezultati nisu uzeti u razmatranje. Na temelju navedenog proizlazi da je za učinkovitu adsorpciju imidakloprida na izučavane uzorke potrebno pažljivo provesti postupak ispiranja te da izuzetno važnu ulogu ima postupak kalciniranja. Takav zaključak proizlazi iz pretpostavke da se kalciniranjem uklanjaju tragovi kemikalija koji potječu iz postupka sinteze, te da ispiranje pripremljenih uzoraka s redestiliranom vodom i etanolom ne ispunjava taj zadatak. Takvi rezultati u skladu su s prethodno navedenim rezultatima karakterizacije pripremljenih uzoraka koji su potvrdili prisutnost zaostalog surfaktanta P123 u porama mezoporoznog SBA-15.



Slika 22. Usporedba adsorpcijskih značajki za kalcinirani uzorak Cd/SBA-15 (Cd/SBA-15-calc; 10 % Cd), uzorak Cd/SBA-15 s 5% Cd (Cd/SBA-15 5 %) i uzorak koji nije sadržavao dodatnu komponentu (SBA-15). Reakcijski uvjeti: pH=6,5, c(IMI) =10 ppm)

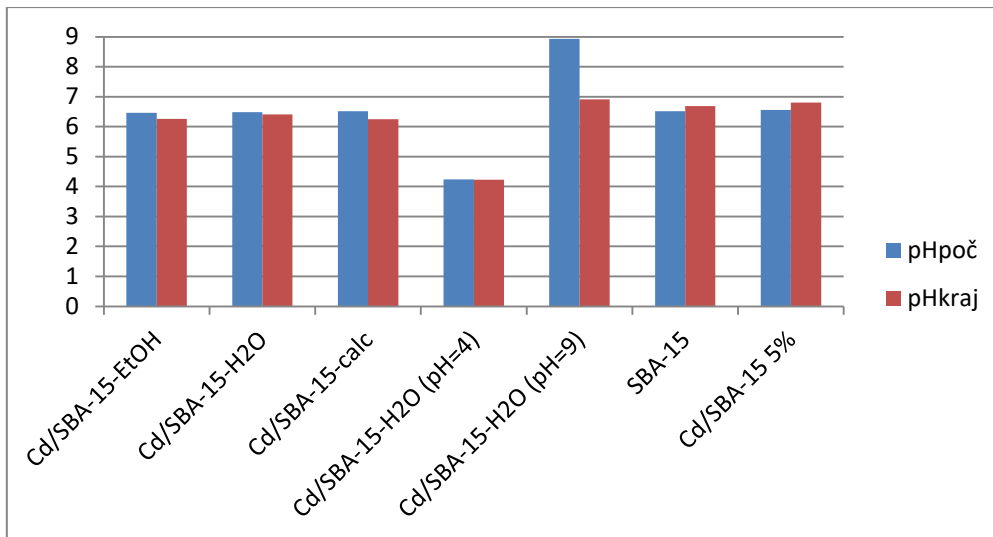


Slika 23. Usporedba adsorpcijskih značajki za uzorak Cd/SBA-15 ispran etanolom (Cd/SBA-15-EtOH; 10 % Cd), uzorak Cd/SBA-15 ispran vodom (Cd/SBA-15-H₂O; 10 % Cd), uzorak Cd/SBA-15 ispran vodom (Cd/SBA-15-H₂O; 10 % Cd) za reakcijske uvjete: pH=4, c(IMI) =10 ppm) te uzorak Cd/SBA-15 ispran vodom (Cd/SBA-15-H₂O; 10 % Cd) za reakcijske uvjete: pH=9, c(IMI) =10 ppm)

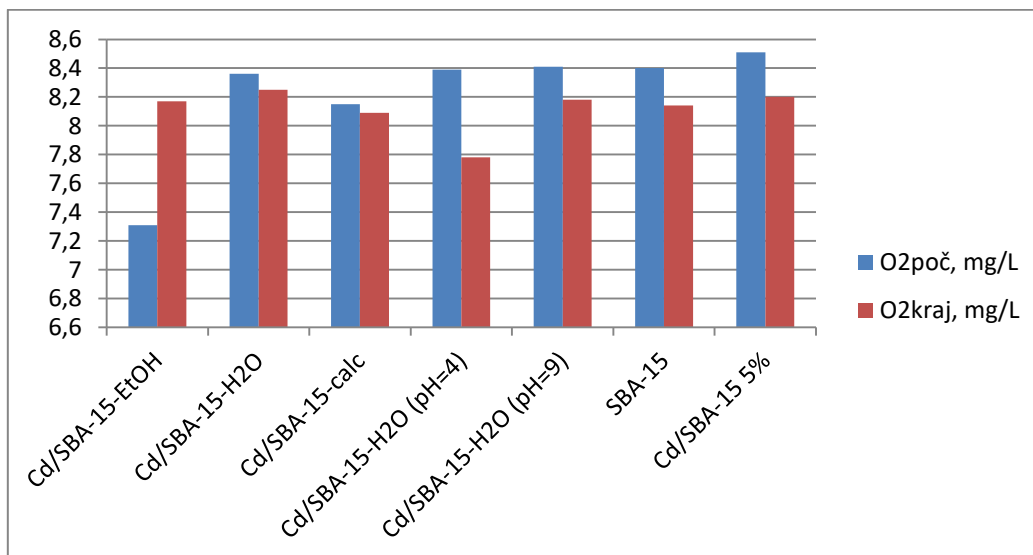
Na slikama 24 i 25 prikazane su pH vrijednosti reakcijske smjese i koncentracije otopljenog kisika prije i nakon provedene adsorpcije na izučavanim uzorcima uz početnu koncentraciju

imidakloprida od 10 ppm. Kao što se može vidjeti, uočena je neznatna promjena pH u gotovo svim slučajevima, izuzev SBA-15 i Cd/SBA-15 (5% Cd).

Koncentracije otopljenog kisika uglavnom se smanjuju nakon provedene adsorpcije, izuzev u slučaju Cd/SBA-15 ispiranog s etanolom.



Slika 24. Usporedba početnih i konačnih vrijednosti pH nakon provedene adsorpcije. Mjerenja su provedena uz početnu koncentraciju imidakloprida od 10 ppm



Slika 25. Usporedba početnih i konačnih koncentracija otopljenog kisika nakon provedene adsorpcije. Mjerenja su provedena uz početnu koncentraciju imidakloprida od 10 ppm

4.2.2. *Određivanje fotokatalitičkih značajki pripremljenih uzoraka za razgradnju imidakloprida*

U nastavku istraživanja testirane su fotokatalitičke značajke pripremljenih uzoraka u promatranom eksperimentalnom sustavu. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 18–26 te tablicama 18–20.

Tablica 18. Vrijednosti konverzija za Cd/SBA-15-EtOH (10%), Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd), Cd/SBA-15-H₂O (pH = 4), Cd/SBA-15-H₂O (pH = 9) i SBA-15

	Cd/SBA-15-EtOH (10% Cd)	Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd)	Cd/SBA-15-H₂O (pH=4)	Cd/SBA-15-H₂O (pH=9)	SBA-15
t/min	konverzija	konverzija	konverzija	konverzija	konverzija
0	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
30	1,36%	0,33%	0,26%	0,60%	0,59%
60	3,19%	2,37%	1,38%	2,73%	2,96%
90	5,30%	4,81%	5,73%	5,51%	4,60%
120	7,66%	7,02%	7,24%	6,90%	6,09%
180	11,40%	10,20%	9,68%	9,44%	9,21%
240	11,40%	15,23%	13,85%	13,22%	12,42%

Tablica 19. Vrijednosti konverzija za Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd (PMS), Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd (PDS), Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd (p-bQ), Cd/SBA-15; 5% Cd i Cd/SBA-15 (c(IMI)= 5ppm)

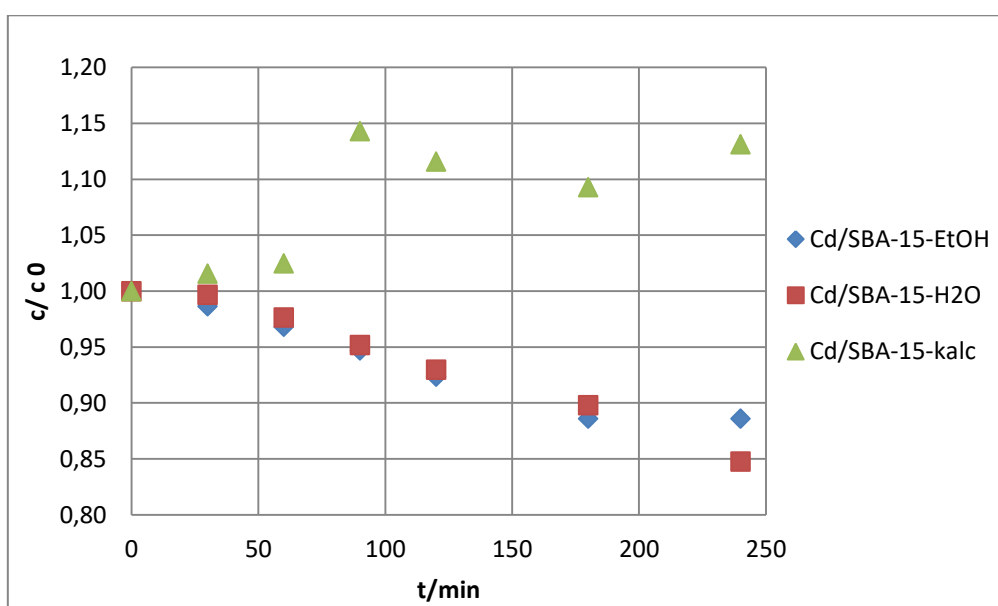
	Cd/SBA-15-H₂O (PMS)	Cd/SBA-15-H₂O (PDS)	Cd/SBA-15-H₂O (p-bQ)	Cd/SBA-15, 5% Cd	Cd/SBA-15-H₂O (c(IMI)=5ppm)
t/min	konverzija	konverzija	konverzija	konverzija	konverzija
0	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
30	52,74%	21,16%	24,17%	0,91%	1,33%
60	64,70%	30,05%	98,33%	2,12%	3,45%
90	69,47%	36,74%	98,58%	4,49%	6,54%
120	72,92%	44,74%	98,86%	6,70%	11,37%
180	79,84%	56,58%	99,07%	9,38%	13,49%
240	87,89%	67,73%	98,87%	13,27%	16,02%

Tablica 20. Vrijednosti konverzija za imidaklopid , UVC i CdS/SBA-15

	IMI	UVC	CdS/SBA-15 (20% CdS)
t/min	konverzija	konverzija	konverzija
0	0,00%	0,00%	0,00%
30	1,40%	63,5%	1,11%
60	4,94%	96,2%	2,37%
90	4,69%	100,0%	4,24%
120	5,49%	100,0%	6,18%
180	7,64%	100,0%	7,90%
240	9,63%	100,0%	11,50%

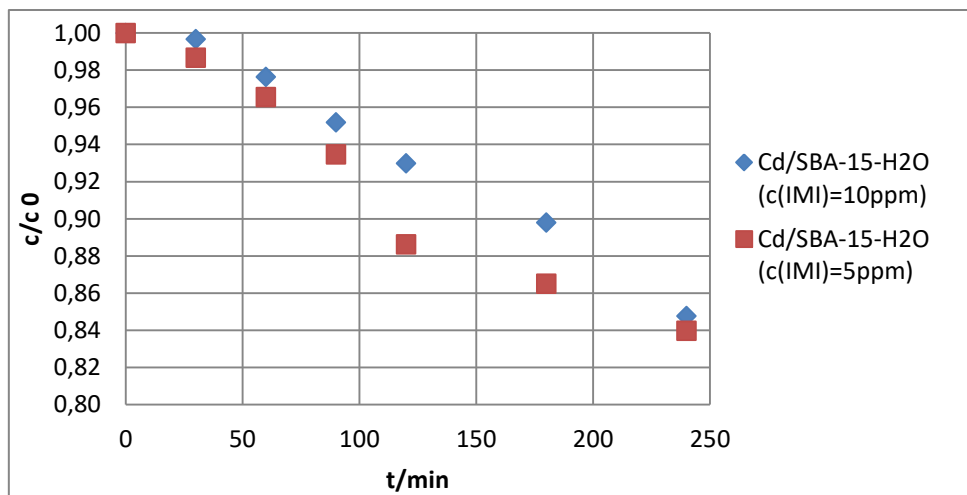
Ispitivanjem fotokatalitičkih značajki za uzorak Cd/SBA-15 ispran etanolom (Cd/SBA-15-EtOH; 10 % Cd), uzorak Cd/SBA-15 ispran vodom (Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd) i kalcinirani uzorak Cd/SBA-15 (Cd/SBA-15-kalc; 10% Cd) uz prisutnost UVA Pen Ray lampe pokazalo se da je kalcinirani uzorak loš fotokatalizator (slika 26). Možemo pretpostaviti da prilikom

korištenja UVA lampe u vodenom okruženju te primjenom navedenog fotokatalizatora postoji mogućnost fotokorozije, odnosno degradacije poluvodiča, što utječe na njegovu učinkovitost prilikom fotorazgradnje imidakloprida. Kao najbolji od nevedenih fotokatalizatora pokazao se uzorak Cd/SBA-15 ispran vodom (Cd/SBA-15-H₂O) gdje se početna koncentracija imidakloprida smanjila za 11,40%. Na temelju prethodno navedenog proizlazi da je za učinkovitu fotokatalitičku razgradnju imidakloprida na izučavane uzorke važan post tretman ispiranja vodom gdje ne dolazi do smanjenja promjera pora i smanjenja specifične površine fotokatalizatora.¹⁷



Slika 26. Utjecaj načina ispiranja i kalciniranja na fotokatalitičku aktivnost Cd/SBA-15 (10% Cd) za fotorazgradnju imidakloprida. Korišteni su podaci iz tablice 18. Reakcijski uvjeti: pH=6,5, c(IMI) = 10 ppm, izvor zračenja: UVA Pen Ray

Na slici 27 prikazan je utjecaj početne koncentracije imidakloprida na njegovu fotokatalitičku razgradnju primjenom Cd/SBA-15-H₂O (10 % Cd). U skladu s očekivanjima, s porastom početne koncentracije reaktanta od 5 do 10 ppm smanjuje se konverzija što se može objasniti manjim brojem dostupnih aktivnih centara za adsorpciju reaktanta.

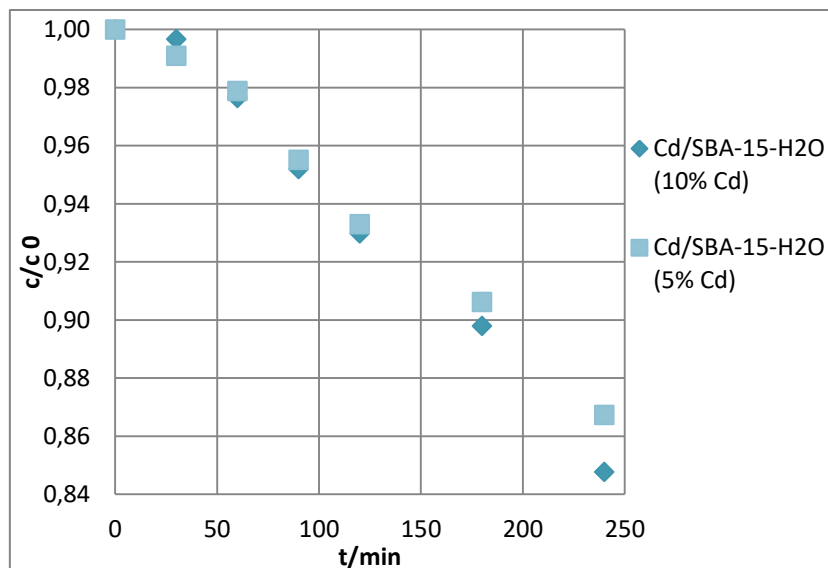


Slika 27. Utjecaj početne koncentracije imidakloprida na njegovu fotokatalitičku razgradnju.

Korišteni su podaci iz tablice 18 i 19. Reakcijski uvjeti: pH=6,5, izvor zračenja: UVA Pen

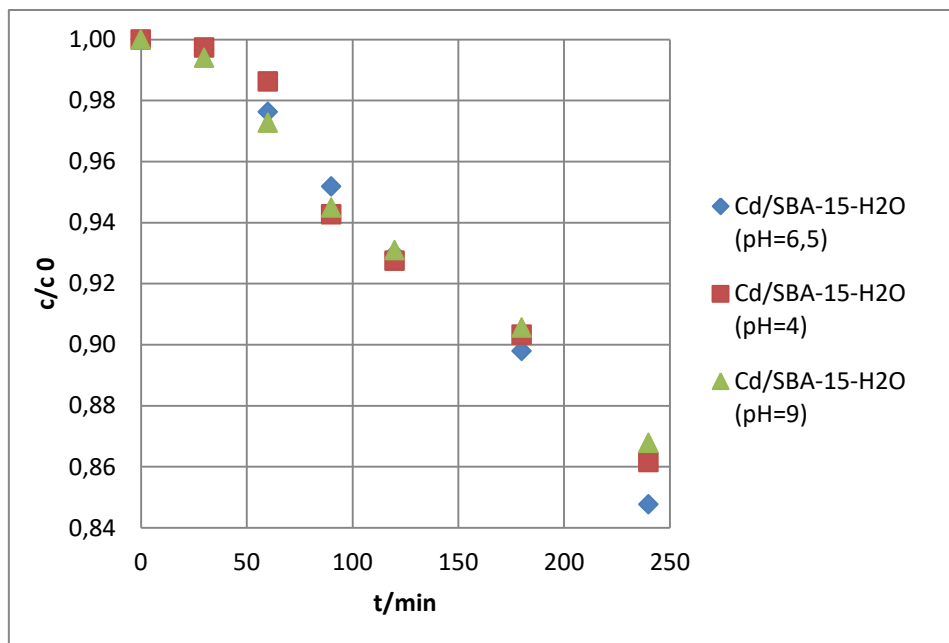
Ray

Također je nađeno da s porastom udjela Cd s 5 na 10 % raste učinkovitost primijenjenog katalizatora što potvrđuje pozitivan utjecaj kadmija kao fotokatalitički aktivne komponente (slika 28). Kao što je ranije navedeno, uzorak Cd/SBA-15-H₂O koji je sadržavao 15 % Cd nije pokazivao dovoljnu stabilnost zbog oslobađanja Cd te stoga nije ni testirana njegova fotokatalitička aktivnost u navedenom sustavu.

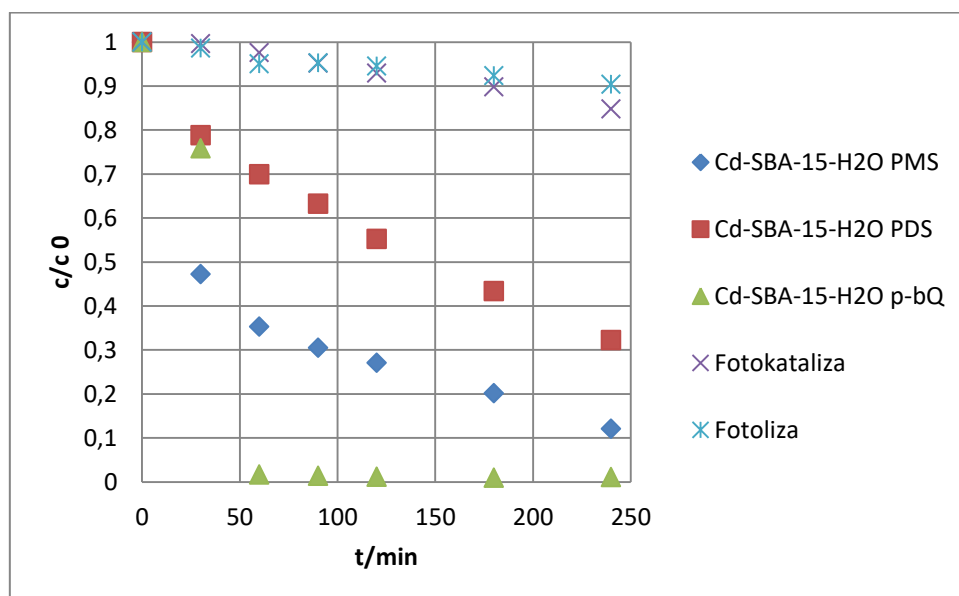


Slika 28. Utjecaj udjela Cd na učinkovitost Cd/SBA-15 fotokatalizatora. Korišteni su podaci iz tablice 18 i 19. Reakcijski uvjeti: pH=6,5, c(IMI) = 10 ppm, izvor zračenja: UVA Pen Ray

Poznato je da je pH otopine izuzetno važna varijabla koja utječe na elektrostatske interakcije između površine fotokatalizatora, otapala, reaktanata i reaktivnih radikala prisutnih u proučavanom reakcijskom sustavu, što u konačnici utječe na adsorpciju, a samim time i na ukupnu brzinu reakcije. Zbog toga je utjecaj pH otopine jedinstven za svaki reakcijski sustav. Na slici 29 prikazani su rezultati testiranja fotoaktivnosti Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd) dobiveni pri tri pH vrijednosti (4, 6,5 i 9). Iako nisu uočene značajne razlike u dobivenim rezultatima zavisno o pH, ipak se može zaključiti da su najveće konverzije nakon završetka fotorazgradnje (tj. nakon 240 min) postignute pri pH 6,5, dok su pri nižim i pri višim pH vrijednostima konverzije nešto manje. To je od velike praktične važnosti za provođenje procesa u realnim sustavima. Stoga se može zaključiti da optimalna pH vrijednost za provođenje fotokatalitičke razgradnje imidakloprida primjenom Cd/SBA-15-H₂O kao fotokatalizatora iznosi 6,5.



Slika 29. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine imidakloprida na učinkovitost fotorazgradnje na Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd). Korišteni su podaci iz tablice 18. Reakcijski uvjeti: c(IMI) = 10 ppm, izvor zračenja: UVA Pen Ray

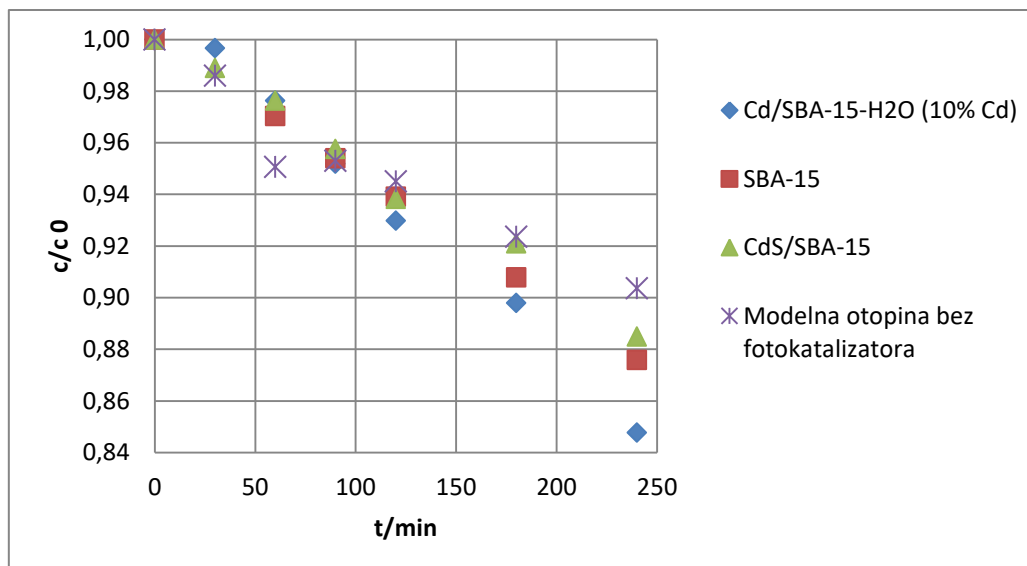


Slika 30. Utjecaj PMS, PDS i p-bQ na učinkovitost Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd). Korišteni su podaci iz tablice 19. Reakcijski uvjeti: c(PMS,PDS, p-bQ)= 5 mmol/L, pH=6,5, c(IMI) = 10 ppm, izvor zračenja: UVA Pen Ray

U novije vrijeme veliku pozornost istraživača privlače napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes, AOPs*) koji se zasnivaju na djelovanju sulfatnih radikala ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) zbog njihovog velikog oksidacijskog kapaciteta i visoke učinkovitosti za mineralizaciju^{33,34}. Takvi procesi uobičajeno se zasnivaju na primjeni peroksimonosulfata (PMS) (npr. kalijevog peroksimonosulfata, KHSO_5) ili peroksidisulfata (PDS) kao izvora nastajanja sulfatnih ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) i/ili hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$) te singletnog kisika ($^1\text{O}_2$) kao reaktivnih vrsta³⁵. U usporedbi sa $\cdot\text{OH}$ radikalima (oksidacijski potencijal: 1,8-2,7 eV; poluvijek: 20 ns), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikali posjeduju viši standardni oksidacijski potencijal (2,5-3,1 eV) i duži poluvijek (30-40 μs) pri neutralnom pH, što, prema očekivanjima, može osigurati učinkovitu razgradnju onečišćujućih tvari u znatno širem pH području (2–8). Nadalje, iako je pregledom literature uočeno da postoji određeni raskorak u razumijevanju ponašanja „hvatača“ reaktivnih vrsta (engl. *scavengers*) i interferirajućih spojeva, oni se još uvijek intenzivno primjenjuju prilikom izučavanja mehanizma fotorazgradnje ili za poboljšanje učinkovitosti fotorazgradnje u heterogenoj fotokatalizi. To se uglavnom odnosi na ispitivanje utjecaja različitih spojeva ili tzv. „hvatača“ (npr. metanol, t-butanol, mravlja kiselina, askorbinska kiselina, p-benzokinon, oksalat, azid i dr.) te interferirajućih spojeva (sulfat, dikromat, bromat, karbonat, klorid, jodid i dr.) i anorganskih iona (nitrat, sulfat, fosfat i dr.) na učinkovitost fotokatalitičkih reakcija. Prema definiciji, „hvatač“ je kemijski spoj koji se dodaje reakcijskoj smjesi da bi se uklonila ili deaktivirala neka nečistoća ili neželjeni reakcijski produkt te da bi se na taj način izbjegla mogućnost sporednih reakcija odnosno da bi se povećala selektivnost. Pored sulfatnih ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) i hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$), superoksidni anioni ($\cdot\text{O}_2^-$), koji nastaju redukcijom molekule kisika adsorbirane na površini fotokatalizatora pomoću fotogeneriranih elektrona, također imaju važnu ulogu u mehanizmu i putevima razgradnje. Iz literature je poznato da para-benzokinon (p-bQ) ili 1,4-benzokinon ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) ima sposobnost „hvatanja“ superoksidnih aniona jednostavnim mehanizmom prijenosa elektrona. Zbog toga se p-bQ često koristi u istraživanjima za potvrđivanje uloge superoksidnih aniona ($\cdot\text{O}_2^-$) u mehanizmu fotorazgradnje. Sukladno prethodno navedenom, u nastavku istraživanja ispitan je utjecaj PMS, PDS i p-bQ na učinkovitost fotorazgradnje imidakloprida na Cd/SBA-15- H_2O (10% Cd) fotokatalizatoru (slika 30). Rezultati prikazani na slici 30 ukazuju da u prisutnosti p-bQ kao „hvatača“ dolazi do naglog pada relativne koncentracije imidakloprida, što se može pripisati uklanjanju superoksidnih aniona ($\cdot\text{O}_2^-$) koji nastaju na e^- tijekom fotoaktivacije fotokatalizatora. Njihovim uklanjanjem smanjuje se mogućnost rekombinacije parova e^-/h^+ odnosno pospješuje se nastajanje hidroksilnih radikala

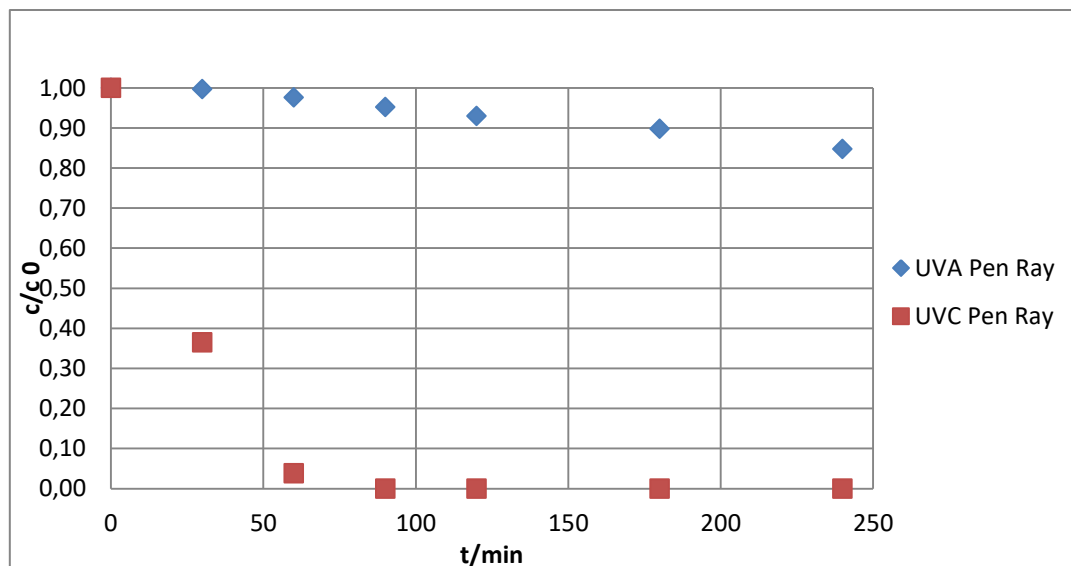
(•OH) na fotoinduciranim šupljinama (h^+) što pozitivno utječe na učinkovitost fotorazgradnje modelne komponente. Uspoređujući dobivene rezultate fotorazgradnje imidakloprida u prisutnosti PMS i PDS može se zaključiti da bolji učinak pokazuje aktivacija PMS koja vjerojatno dovodi do nastajanja reaktivnih sulfatnih radikala. Međutim, na temelju rezultata dobivenih u okviru izrade ovoga rada nije moguće provesti detaljniju interpretaciju takvih rezultata bez dodatnih istraživanja.

Usporedba fotolitičke razgradnje imidakloprida (bez prisutnosti fotokatalizatora) i fotokatalitičke razgradnje na polaznom nemodificiranom SBA-15 te na Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd) i CdS/SBA-15 prikazana je na slici 31. Prema očekivanjima, najlošiji rezultati odnosno najmanja učinkovitost postignuta je tijekom fotolitičke razgradnje, a najveća u prisutnosti Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd) koji pokazuje veću fotoaktivnost u odnosu na nemodificirani SBA-15. Također je vidljivo da kompozitni fotokatalizator koji sadrži CdS i SBA-15 ne pokazuje bolju fotoaktivnost u odnosu na SBA-15 kao čistu komponentu. Iako CdS posjeduje umjereni energijski procjep od 2,4 eV i povoljan položaj valentne i vodljive vrpce, očito je da nije prisutan sinergijski učinak između CdS i SBA-15 koji bi doveo do poboljšanja aktivnosti kompozitnog fotokatalizatora, a moguće objašnjenje je da fotokatalitičku aktivnost takvog fotokatalizatora ograničava brza rekombinacija parova elektron-šupljina u uvjetima zračenja. Zbog toga je potrebno uložiti dodatan napor u daljnja istraživanja usmjerena na optimiranje parametara pripreme takvih kompozitnih materijala.



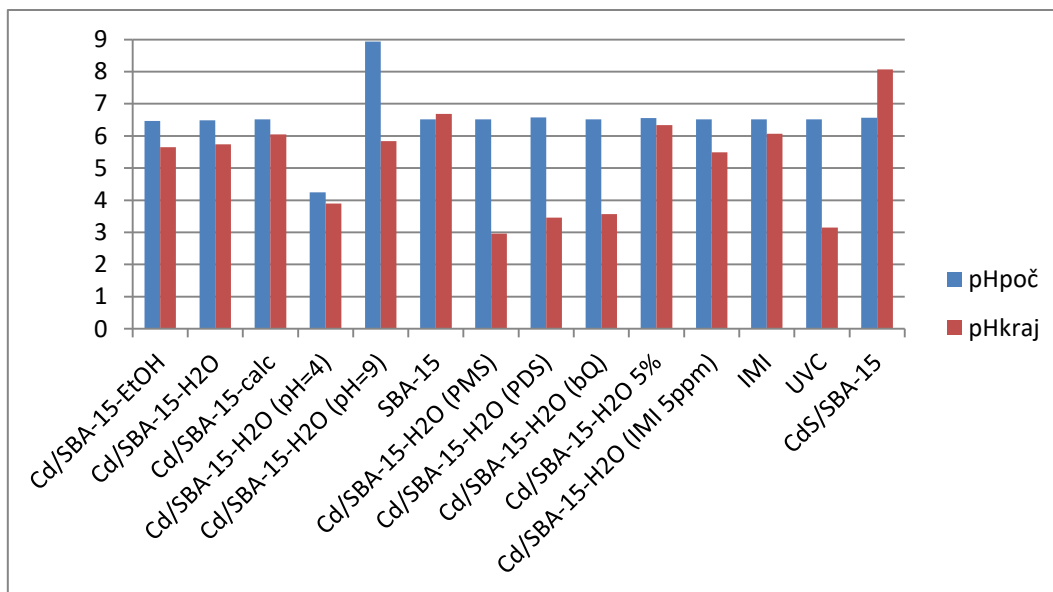
Slika 31. Usporedba fotolitičke (bez fotokatalizatora) i fotokatalitičke razgradnje imidakloprida na SBA-15, Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd) i CdS/SBA-15 (20% CdS). Korišteni su podaci iz tablice 18 i 20. Reakcijski uvjeti: pH=6,5, c(IMI)= 10 ppm, izvor zračenja: UVA Pen Ray

Na slici 32 prikazan je utjecaj UVA i UVC zračenja na učinkovitost fotorazgradnje imidakloprida na Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd) fotokatalizatoru. Prema očekivanjima, znatno brža i učinkovitija fotorazgradnja postignuta je u uvjetima energijski zahtjevnog UVC zračenja. Međutim, zbog ekonomskih čimbenika, napredna istraživanja usmjerena su na primjenu UVA-LED izvora zračenja, simuliranog solarnog te prirodnog solarnog zračenja. Zbog toga su potrebne daljnje modifikacije postojećih i neophodan je razvoj novih naprednih, između ostalog, i kompozitnih materijala koji će to omogućiti.

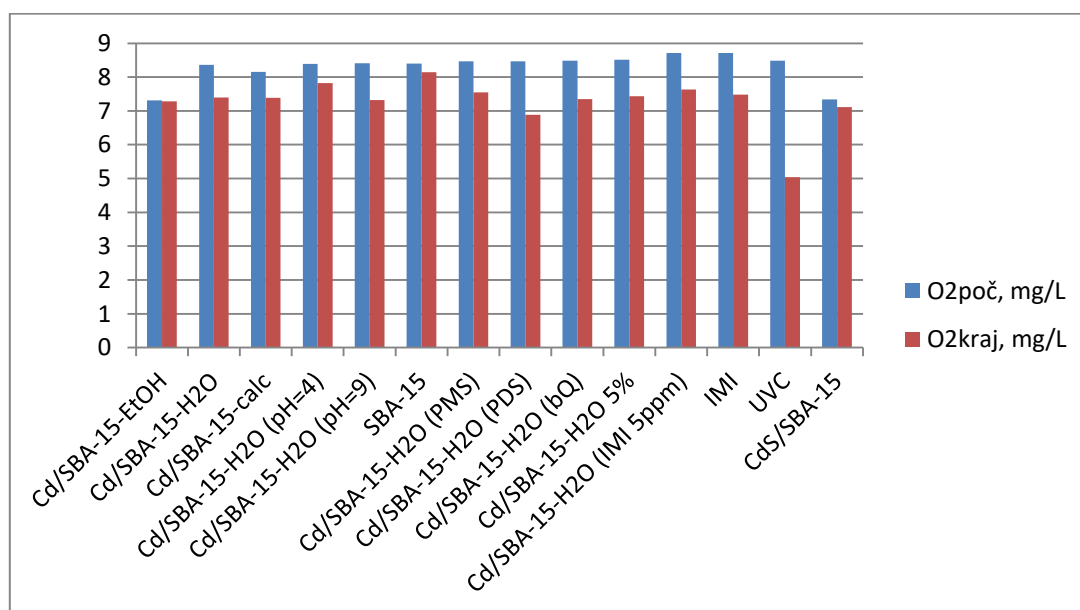


Slika 32. Usporedba fotokatalitičke razgradnje imidakloprida na Cd/SBA-15-H₂O (10% Cd) fotokatalizatoru primjenom različitih izvora zračenja (UVA i UVC). Korišteni su podaci iz tablice 18 i 20. Reakcijski uvjeti: pH=6,5, c(IMI)= 10 ppm.

Na slici 33 dana je usporedba početnih i konačnih pH vrijednosti nakon provedene fotokatalitičke razgradnje imidakloprida. Može se uočiti da se nakon fotokatalitičke razgradnje imidakloprida pH vrijednosti smanjuje s obzirom na početne pH vrijednosti, što se može pripisati mineralizaciji. Jedini izuzetak je CdS/SBA-15, što nije moguće objasniti na temelju raspoloživih rezultata. Usporedba početnih i konačnih koncentracija otopljenog kisika u reakcijskoj smjesi prikazana je na slici 34. Vidljivo je da su konačne koncentracije otopljenog kisika manje od početnih za sve primijenjene fotokatalizatore. To se može objasniti uklanjanjem elektrona i nastajanjem superoksidnih radikala te potencijalnog zagrijavanja modelne otopine uzrokovano primjenom odgovarajućih izvora zračenja tijekom fotokatalitičke razgradnje, što ukazuje na potrebu uklanjanja tako nastale topline da bi se dobili što kvalitetniji rezultati.



Slika 33. Usporedba početnih i konačnih vrijednosti pH nakon provedene fotokatalitičke razgradnje.



Slika 34. Usporedba početnih i konačnih koncentracija otopljenog kisika nakon provedene fotokatalitičke razgradnje.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bila je sinteza, karakterizacija i testiranje fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih kompozitnih fotokatalizatora (SBA-15, Cd/SBA-15, CdS/SBA-15) za fotorazgradnju neonikotinoidnog insekticida – imidakloprida. Na temelju provedenih eksperimentalnih istraživanja i interpretacije dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Uspješno su sintetizirani mezoporozni fotokatalizatori SBA-15 i Cd/SBA-15 in-situ tehnikom te CdS/SBA-15 tehnikom mokre impregnacije.
- Provedbom UV/VIS analize utvrđeno je da uvođenje CdS u strukturu SBA-15 dovodi do neznatnog smanjenja E_g s 2,5 eV na 2,4 eV, dok funkcionalizacija SBA-15 s Cd ne dovodi do smanjenja E_g , neovisno o udjelu Cd. Također, izbor etanola kao otapala za pročišćavanje uzorka Cd/SBA-15 (10% Cd) dovodi do neznatnog povećanja E_g s 2,5 eV na 2,6 eV.
- Redgentskom analizom utvrđeno je da značajke Cd/SBA-15 (10% Cd) uzorka ovise o metodi pročišćavanja fotokatalizatora. Kalcinirani uzorak Cd/SBA-15 i uzorak ispran s etanolom (Cd/SBA-15-EtOH; 10% Cd) imaju podudarne difraktogramе, dok se uzorak ispran redestiliranom vodom (Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd) neznatno razlikuje od prethodno spomenutih uzoraka. Ispiranje etanolom i postupkom kalciniranja se u većoj mjeri uklanja P123 iz SBA-15, nego kada se provodi ispiranje redestiliranom vodom. Također, pokazalo se da je rendgenska difrakcijska analiza pri malim kutevima prikladnija metoda karakterizacije mezoporoznih materijala.
- Primjenom infracrvene spektrometrije utvrđeno je da uzorak koji je ispiran s redestiliranom vodom (Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd) zadržava veći udio vode u odnosu na uzorak ispran s etanolom (Cd/SBA-15-EtOH; 10% Cd) te postupkom kalciniranja iz fotokatalizatora (Cd/SBA-15-kalc; 10% Cd) je u potpunosti uklonjena voda. Isto tako, utvrđeno je da vremensko trajanje kalciniranja od 550 minuta i 720 minuta ne utječe na dobivene spektre. Također, na temelju rezultata potvrđeno je da svi sintetizirani fotokatalizatori pokazuju karakteristične pikove koji odgovaraju mezoporoznom materijalu, SBA-15.

- Određivanjem morfologije i raspodjele veličina čestica za SBA-15 i Cd/SBA-15 (10% Cd) ispiranih s redestiliranom vodom te za CdS/SBA-15 pokazalo se da kod svakog uzorka dolazi do aglomeracije čestica. Kod uzorka SBA-15 i CdS/SBA-15 uočena je prisutnost sfernih čestica koje ukazuju na zaostali P123 te je utvrđeno da ispiranje pripremljenih uzoraka s redestiliranom vodom nije zadovoljavajuće, jer ne omogućava potpuno uklanjanje P123. Za uzorak Cd/SBA-15 ispran s redestiliranom vodom dobivene su čestice puno veće i štapićastog oblika što upućuje na nastajanje karakterističnih čestica SBA-15.
- Određivanjem adsorpcijskih značajki utvrđeno je da uzorak Cd/SBA-15 (10% Cd) koji je kalciniran ima prihvatljive adsorpcijske značajke. Također, za učinkovitu adsorpciju imidakloprida na izučavane uzorke potrebno je pažljivo provesti postupak ispiranja te izuzetno važnu ulogu ima postupak kalciniranja.
- Određivanjem fotokatalitičkih značajki najbolji se pokazao uzorak Cd/SBA-15 ispran vodom s 10% Cd (Cd/SBA-15-H₂O; 10% Cd) te je utvrđeno da su optimalni parametri za provođenje fotokatalitičke razgradnje imidakloprida: vrijednosti pH 6,5, maseni udio Cd 10% te pročišćavanje fotokatalizatora redestiliranom vodom. Također upotreba „hvatača“ reaktivnih vrsta PMS-a, PDS-a i bQ, koja se ispitivala u ovom radu, pokazala se da pozitivno utječe na učinkovitost fotorazgradnje imidakloprida. Isto tako, zadovoljavajuća i učinkovitija fotorazgradnja postignuta je u uvjetima UVC zračenja, no zbog ekonomskog čimbenika napredna istraživanja usmjerena su na primjenu UVA-LED zračenja, simuliranog i prirodnog solarnog zračenja.
- Nakon proveden fotokatalitičke razgradnje imidakloprida još je utvrđeno smanjenje vrijednosti pH, što se može pripisati mineralizaciji te smanjenje koncentracije otopljenog kisika za sve sintetizirane fotokatalizatore što se može objasniti uklanjanjem elektrona i nastajanjem superoksidnih radikala te potencijalnim zagrijavanjem modelne otopine kao posljedica primjene odgovarajućih izvora zračenja.

6. LITERATURA

1. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=47818> (pristup 2. lipanj 2023.)
2. M. M. Akashe, A. V. Nikam, U. V. Pawade, Classification of pesticides: A review, *International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy* Vol. 9 (4) (2018) 144 – 150
3. Pavliček, D., Bilandžić, N., Tlak Gajger, I., Denžić Lugomer, M., Uporaba neonicotinoida i praćenje njihovih rezidua u medonosnim pčelama i pčelinjim proizvodima, *Veterinarska stanica* Vol. 52 (5) (2021) 565-577
4. Rouchaud J., Gustin F., Wauters A., Imidacloprid insecticide soil metabolism in sugar beet field crops, *Bulletin of Environmental Contamination and toxicology* Vol. 56 (1) (1996) 29-36
5. K. Babić, V. Tomašić, V. Gilja, J. Le Cunff, V. Gomzi, A. Pintar, G. Žerjav, s. Kurajica, M. Duplančić, I. E. Zelić, T. V. Pavičić, I. Grčić, Photocatalytic degradation of imidacloprid in the flat-plate photoreactor under UVA and simulated solar irradiance conditions - The influence of operating conditions, kinetics and degradation pathway, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 9 (2021) 11-12
6. M. Saquib, M. Muneer, TiO₂ – mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments* Vol. 56 (1) (2003) 37
7. A. J. Maira, K. L. Yeung, J. Soria, J. M. Coronado, C. Belver, C. Y. Lee, V. Augugliaro, Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 29 (4) (2001) 327
8. V. Loddo, G. Marci, G. Palmisano, S. Yurdakal, M. Brazzoli, L. Garavaglia, L. Palmisano, Extruded expanded polystyrene sheets coated by TiO₂ as new photocatalytic materials for foodstuffs packaging, *Applied Surface Science* Vol. 261 (2012) 783 - 788
9. J. T. Schneider, d. S. Firak, R. R. Riberio, P. P. Zamora, Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations, *Physical chemistry chemical physic* Vol. 22 (27) (2020) 15723
10. F. Jović i V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u industriji* Vol. 60 (7-8) (2011) 387– 403

11. Y. Zhang, M. Sillanpaa, Modification of photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for water treatment, Miami, SAD (2020), 300
12. X. Qian, K. Fuku, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Design and functionalization of photocatalytic systems within mesoporous silica, ChemSusChem Vol. 7 (6) (2014) 1528- 1536
13. V. Chaudhary, S. Sharma, An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions, Journal of Porous Materials Vol. 24 (2017) 741 – 749
14. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Yamashita, Functionalized mesoporous SBA-15 silica: Recent trends and catalytic applications, Nanoscale Vol. 12 (21) (2020) 11333 – 11363
15. M. Moritz, M. Geszke-Moritz, Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications, Materials Science and Engineering Vol. 49 (2015) 114 - 151
16. C.Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, Morphology Development of Mesoporous Materials: a Colloidal Phase Separation Mechanism, Chemistry of materials Vol. 16 (5) (2004) 889 – 898
17. J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up, Beilstein Journal of Nanotechnology Vol. 2 (2011) 110 – 118
18. S. Lin, L. Shi, T. Yu, X. Li, X. Yi, A. Zheng, Study on Mesoporous Al-SBA-15 with Enhanced Acidity and Hydrothermal Stability, American Journal of Materials Synthesis and Processing Vol. 3 (3) (2015) 39 – 46
19. A.S.M. Chong, X.S. Zhao, Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials, Journal of Physical Chemistry Vol. 107 (46) (2003) 12650
20. J.D. Webb, T. Seki, J.F. Goldston, M. Pruski, C. M. Crudden, Selective functionalization of the mesopores of SBA – 15, Microporous and Mesoporous Materials Vol. 203 (2015) 123
21. M. F. Philips, A. I. Gopalan and K. P. Lee, Development of a novel cyano group containing electrochemically deposited polymer film for ultrasensitive simultaneous detection of trace level cadmium and lead, Journal of Hazardous Materials Vol. 237-238 (2012) 46-54

22. R. Kondo, H. Okimura, Y. Sakai, Electrical properties of semiconductor photodiodes with semitransparent films, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 10 (11) (1971) 1547
23. T. Z. Kuo, M. H. Huang, Gold-catalyzed low-temperature growth of cadmium oxide nanowires by vapor transport, *The Journal of Physical Chemistry B* Vol. 110 (28) (2006) 13717– 13721
24. V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 125 (3) (2009) 170
25. A. Samadi-Maybodi, M. R. Sadeghi-Maleki, Preparation of mesoporous SBA-15 supported CdS quantum dots and its application for photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous media, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* Vol.28 (2018) 2620
26. D. Ibrahim, A. Ghanem, Sub-2 μm silica particles in chiral separation, u M. R. Pagnola, J. U. Vivero, A. G. Marrugo (ur.), *New Uses of Micro and Nanomaterials*, IntechOpen, Hungary, 2018., str. 55
27. S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, G. Palmisano, (Photo)catalyst Characterization Techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence and electrochemical characterizations, u G. Marci, L. Palmisano (ur.), *Heterogeneous Photocatalysis*, Elsevier, Italy, 2019., 120. – 121.
28. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy* Vol. 3, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001., str. 13 - 15
29. G. M. Bakić, M. Đukić, V. Maksimović, B. Matović, V. D. Pavkov, *Rendgenska difraktometrija praha – XRPD*, Sinteza 2019-International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research, Sveučilište Singidunum, 2019., str. 341-348.
30. Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, *Tehnika – Novi Materijali* Vol. 9 (5) (2010), 1-15
31. Q. N. K. Nguyen, N. T. Yen, N. D. Hau, H. L. Tran, Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 photocatalytic materials from the ash of brickyards, *Journal of Chemistry*, Vol. 2020 (2020) 3

32. P. H. K. Charan, G. R. Rao, Textural and morphological studies of transition metal doped SBA-15 by co-condensation method, *Journal of Chemical Sciences* Vol. 127 (5) (2015) 909 – 919
33. M. Zhang, J. He, Y. Chen, P. Y. Liao, Z. Q. Liu, M. Zhu, Visible light-assisted peroxydisulfate activation via hollow copper tungstate spheres for removal of antibiotic sulfamethoxazole., *Chinese. Chem. Lett.* Vol. 31 (2020) 2721–2724
34. J. Jang, Z. Mingshan, D. D. Dionysiou, What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment?, *Water Res.* Vol. 189 (2021) 116627
35. M. Ruiz, Y. Yang, C. A. Lochbaum, D. G. Delafield, J. J. Pignatello, L. Li, J. A. Pedersen, Peroxymonosulfate Oxidizes Amino Acids in Water without Activation, *Environ. Sci. Technol.* Vol 53 (2019) 10845–10854