

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lucija Bogdan i Patricija Hršak

**Priprema, karakterizacija i primjena TiO_2 /ZIF-8 hibridnog
fotokatalizatora za fotorazgradnju insekticida imidakloprida**

Zagreb, 2022.

Rad je izrađen u okviru projekta *Intenzifikacija fotokatalitičkih i katalitičkih procesa za obradu otpadnih voda i otpadnih plinova, IN PhotoCat* (IP-2018-01-8669) financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost (voditeljica projekta: prof. dr. sc. Vesna Tomašić) na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Marine Duplančić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

AOP – napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*)

CAT-2 – sintetizirani TiO₂/ZIF-8 fotokatalizator

CAT-2-CALC – žareni fotokatalizator

DSC - diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*)

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *High-performance Liquid Chromatography*)

IR – infracrveno (engl. *Infrared*)

MOF – metalno–organski okviri (engl. *Metal–Organic Frameworks*)

P25 – komercijalno dostupan titanijev dioksid

SEM – skenirajući elektronski mikroskop (engl. *Scanning Electron Microscope*)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis*)

TOC – ukupni organski ugljik (engl. *Total Organic Carbon*)

UV – ultraljubičasto (engl. *Ultraviolet*)

Vis – vidljivo (engl. *Visible*)

XRD - rendgenska difrakcija praha (engl. *X-Ray Diffraction*)

ZIF - zeolitski imidazolatni okviri (engl. *Zeolitic Imidazolate Frameworks*)

Simboli

c – koncentracija spoja, ppm

c_0 – početna koncentracija spoja, ppm

e_{cb}^- – elektron u vodljivoj vrpici

E_g – energija zabranjene zone, eV

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

$h\nu$ – energija zračenja, eV

ΔH_m – promjena entalpije taljenja, J g⁻¹

h_{vb}^+ – šupljina u valentnoj vrpici

K_d – koeficijent sorpcije

K_{oc} – koeficijent raspodjele organskog ugljika

K_{ow} – koeficijent raspodjele za sustav oktanol-voda

λ – valna duljina, nm

t – trajanje eksperimenta, min

T_m – temperatura taljenja, °C

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Pesticidi | 3 |
| 2.1.1. Ponašanje pesticida u okolišu | 4 |
| 2.1.2. Neonikotinoidi | 6 |
| 2.1.3. Imidaklopid..... | 8 |
| 2.2. Napredni oksidacijski procesi | 9 |
| 2.2.1. Fotokataliza..... | 11 |
| 2.2.1.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje pesticida..... | 12 |
| 2.2.1.2. Fotokatalitički reaktori | 14 |
| 2.2.2. Titanijev dioksid (TiO ₂)..... | 15 |
| 2.3. Metalno-organski okviri (MOF) | 17 |
| 2.3.1. ZIF-8 – sinteza i primjena..... | 18 |
| 2.3.2. ZIF-8 kompoziti u adsorpciji i katalizi | 19 |
| 2.3.3. ZIF-8 + TiO ₂ kompoziti | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 21 |
| 3.1. Instrumenti, materijali i kemikalije | 21 |
| 3.2. Sinteza katalizatora | 22 |
| 3.3. Karakterizacija uzoraka | 24 |
| 3.3.1. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)..... | 24 |
| 3.3.2. Infracrvena (IR) spektrometrija | 25 |
| 3.3.3. UV/Vis spektrometrija | 26 |
| 3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)..... | 26 |
| 3.3.5. Pretražna kalorimetrijska analiza (DSC)..... | 27 |
| 3.3.6. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)..... | 27 |
| 3.3.7. Raspodjela veličina čestica | 28 |
| 3.4. Izvedba sustava za razgradnju pesticida imidakloprida | 29 |
| 3.4.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)..... | 30 |
| 3.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC analiza)..... | 31 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 33 |
| 4.1. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom na prahu | 33 |
| 4.2. Karakterizacija uzoraka infracrvenom spektrometrijom | 35 |
| 4.3. Karakterizacija uzoraka UV/Vis spektrometrijom | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 4.4. Karakterizacija uzoraka termogravimetrijskom analizom..... | 40 |
| 4.5. Karakterizacija uzoraka pretražnom kalorimetrijskom analizom | 43 |
| 4.6. Karakterizacija morfologije uzoraka | 44 |
| 4.7. Eksperimentalni rezultati (HPLC i TOC)..... | 48 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 53 |
| 6. ZAHVALE | 55 |
| 7. LITERATURA | 56 |
| 8. SAŽETAK..... | 61 |
| 9. SUMMARY..... | 63 |

1. UVOD

Upotreba pesticida se znatno povećala tijekom posljednjih desetljeća, a iz nje su proizašle velike koristi u šumarstvu, javnom zdravstvu, domaćinstvu i naravno, u poljoprivredi. Međutim, njihova pretjerana primjena, kao i dugo vrijeme poluraspada doveli su do njihovog nakupljanja u okolišu iznad dopuštenih granica. Nakon što se ispuste u okoliš, pesticidi se razgrađuju u tvari poznate kao metaboliti, koji su u nekim situacijama toksičniji od matičnog spoja. Osim utjecaja na ciljane organizme, pesticidi imaju i drastične učinke na neciljane vrste te utječu na biološku raznolikost životinja i biljaka, vodene i kopnene prehrambene mreže i ekosustave. Nekontrolirana uporaba pesticida rezultirala je smanjenjem brojnosti nekoliko kopnenih i vodenih životinjskih i biljnih vrsta. Osim toga, zrak, voda i tlo mogu biti onečišćeni ovim kemikalijama do toksičnih razina [1]. Zbog bioakumulacije, migracije kroz hranidbeni lanac i postojanosti u ekosustavima, pesticidi su široko rasprostranjeni onečišćivači okoliša, koji su problematični za konvencionalne postupke obrade.

Neonikotinoidi su relativno nova klasa insekticida sa širokom primjenom u veterini i biljnoj proizvodnji. Iako imaju relativno nizak rizik za sisavce i ribe, zabrinjavajući je njihov štetni učinak na vodene beskralježnjake, korisne insekte i oprašivače poput pčela, ali i ptice. Imidakloprid je jedan od najpoznatijih i najčešće primjenjivanih neonikotinoidnih insekticida.

Postojanost u vodenom mediju čini pesticide vrlo problematičnima za konvencionalne fizičke i biološke postupke obrade (adsorpcija, koagulacija, filtracija, mikroorganizmi i enzimi), koji često ne uspijevaju jer oduzimaju vrijeme, zahtijevaju veliki prostor i imaju visoke operativne troškove, osjetljivi su na pH i neučinkoviti protiv nerazgradivih toksičnih zagađivača, a mogu rezultirati i nastankom sekundarnih onečišćivala s visokim potencijalom toksičnosti. Također nisu uspješni u pročišćavanju otpadnih voda koje sadrže visoku koncentraciju onečišćujućih tvari. Alternativni, učinkovitiji način uklanjanja pesticida, kao i drugih organskih onečišćivala (bojila, fenoli, farmaceutici), uključuje primjenu naprednih oksidacijskih procesa (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), koji se temelje na mineralizaciji organskih spojeva djelovanjem reaktivnih radikalskih vrsta (najčešće •OH). Među mnogim poznatim AOP-ima, fotokatalitička razgradnja pokazala se obećavajućom tehnologijom za razgradnju organskih spojeva. Pokretačka snaga fotokatalitičkog procesa je svjetlosno zračenje, koje je u stanju osigurati dovoljno energije potrebne za proizvodnju oksidativnih vrsta uključenih u mineralizaciju organskih onečišćujućih tvari. Osim izvora zračenja, fotokatalizatorski materijal i struktura fotoreaktora igraju važnu ulogu u

fotokatalitičkoj izvedbi koja se procjenjuje na temelju učinkovitosti uklanjanja onečišćujućih tvari [2].

Titanijev dioksid (TiO_2) je najčešće korišteni fotokatalizator zahvaljujući svojoj fotostabilnosti, dostupnosti i ekološkoj prihvatljivosti. Iako TiO_2 ima mnoge prednosti kao fotokatalizator, primjena mu je ograničena zbog njegove velike zabranjene zone (energetskog procjepa) (3,2 eV), zbog koje se ne može koristiti kao fotokatalizator pod vidljivim svjetlom, nego samo pod UV zračenjem.

Porozni kristalni materijali, poznati pod imenom metalno-organski okviri (eng. *Metal-Organic Frameworks*, MOFs) su potencijalna nova klasa fotokatalizatora za razgradnju organskih onečišćujućih tvari pod UV i vidljivim zračenjem. Kako bi se povećala njihova fotokatalitička učinkovitost, kombiniraju se s tradicionalnim poluvodičima (pr. TiO_2 , CdS i ZnO) i formiraju heterostrukturu fotokatalizatora.

Opći cilj ovog rada je razvoj naprednog procesa obrade industrijskih i komunalnih otpadnih voda uz minimalan štetni utjecaj na okoliš, s naglaskom na razvoj fotokatalitičkih sustava za uspješno uklanjanje neonikotinoidnih pesticida iz otpadnih tokova. Specifični cilj rada je istražiti mogućnost poboljšanja fotokatalitičke učinkovitosti titanijevog dioksida i proširiti područje njegove primjene na vidljivo zračenje smanjenjem širine njegove zabranjene zone (E_g). U tu svrhu je provedena priprema hibridnog katalizatora kombiniranjem TiO_2 s vrstom MOF-a pod nazivom ZIF-8, koji posjeduje strukturu kostura zeolita. Provedena je karakterizacija novonastalog kompozita primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD), IR i UV/Vis spektrometrije, termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) i analizom raspodjele veličina čestica. Osim strukture katalizatora, ispitana je i njegova učinkovitost u fotokatalitičkoj razgradnji insekticida imidakloprida pomoću HPLC (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti) i TOC analize (određivanje neotplinjivog organskog ugljika, NPOC).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pesticidi

Pesticid je otrovna kemijska tvar ili mješavina tvari ili bioloških agenasa koji se namjerno ispuštaju u okoliš kako bi se spriječile, odvratile, kontrolirale i/ili ubile i uništile populacije insekata, korova, glodavaca, gljivica ili drugih nametnika. Pesticidi djeluju tako da privlače, a zatim uništavaju nametnike ili ublažavaju njihov utjecaj [1]. Upotreba pesticida za ublažavanje utjecaja štetočina postala je uobičajena praksa diljem svijeta. Njihova upotreba nije ograničena samo na poljoprivredna polja, već se koriste i u domovima u obliku sprejeva, otrova i praha za suzbijanje žohara, komaraca, štakora, buha, krpelja i drugih štetnih kukaca. Pesticidi mogu biti prirodni spojevi ili se mogu sintetički proizvesti. Postoje tri opće karakteristike prema kojima se pesticidi mogu klasificirati:

(A) **dodjela** (vrsta nametnika, ciljna skupina) – npr. insekticidi, herbicidi, fungicidi, rodenticidi, moluskicidi, nematocidi, akaricidi itd.;

(B) **metoda unosa i utjecaja pesticida – kontaktni** (u nekim slučajevima djeluje izvana kako bi se osušilo tijelo štetnika ili stvorio plinski nepropusni film koji blokira normalnu izmjenu plinova, ili u drugim slučajevima prodire kroz integument (kožu ili neki drugi pokrov, npr. ljuske) i pogodi živčani sustav), **sistemske** (pesticidi lako prodiru kroz barijere organizma i utječu na sve organe), **fumiganti** (kemijski spojevi koji udisanjem ulaze u tijelo i utječu na krvotok, enzime i živčani sustav živih organizama);

(C) **kemijski sastav pesticida** – najspecifičniji je način razlikovanja više klasa i podklasa spojeva koji pokazuju široku lepezu kemijski raznolikih struktura; najpopularniji pesticidi se mogu podijeliti u sljedeće skupine:

- 1) organoklorirani (npr. endosulfan, heksaklorobenzen),
- 2) organofosfati (npr. diazinon, ometoat, glifosat),
- 3) derivati karbama i tiokarbamida (npr. aldikarb, karbofuran, oksamil, karbaril),
- 4) karboksilne kiseline i njihovi derivati (npr. pentanal, butanamid, butanamid),
- 5) derivati uree (npr. fenuron, metoksuron, diuron, linuron, monuron),
- 6) heterociklički spojevi (npr. benzimidazol, derivati triazola)
- 7) fenol i derivati nitrofenola (npr. dinokap, dinoseb),
- 8) ugljikovodici, ketoni, aldehidi i njihovi derivati (npr. benzen, toluen, cerenoksi),

- 9) spojevi koji sadrže fluor (npr. kriolit, acetoprol, diklofluamid),
- 10) spojevi koji sadrže bakar (npr. šampion WP, caocobre, macc 80),
- 11) metal-organski spojevi (npr. mankozeb, maneb, zineb, nabam)
- 12) sintetski piretroidi i drugi (npr. aletrin, cipermetrin, fluvalinat) [3].

Obično su pesticidi koji se najčešće koriste u komercijalnim primjenama insekticidi, herbicidi i fungicidi, dok se više rodenticida i botanika koristi u domaćim primjenama.

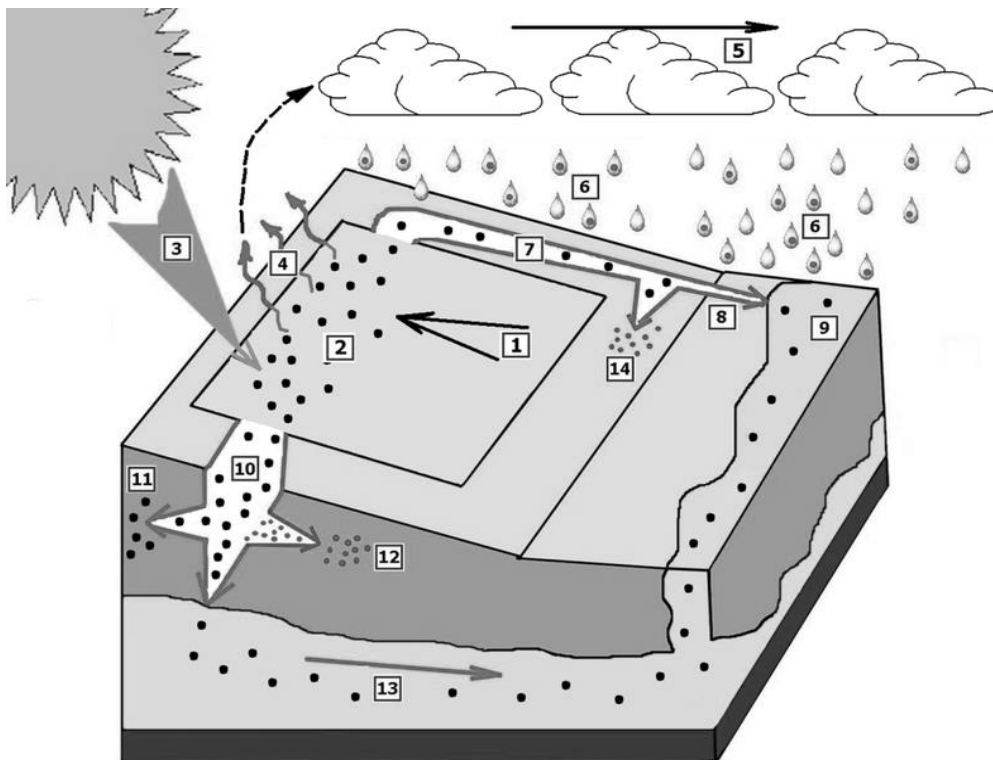
2.1.1. Ponašanje pesticida u okolišu

Primjena pesticida dovodi do niza prednosti, uključujući povećanje kvalitete i količine hrane i smanjenje bolesti koje se prenose kukcima, ali postavlja pitanja o potencijalnim štetnim učincima na okoliš, uključujući vodne resurse. Povezani utjecaji na okoliš uglavnom su posljedica postojanih i sveprisutnih karakteristika raznih pesticida koji narušavaju biološku raznolikost. Pesticidi koji se ne razgrađuju brzo će se ili nakupljati u tlu ili mobilizirati s jednog mjesta na drugo u obliku razgrađenih proizvoda, s nepoznatom toksičnošću za ljudsko zdravlje [4].

Brojna kemijska, fizikalna i biološka svojstva utječu na ponašanje pesticida u okolišu. Pesticidi se prenose vjetrom, kreću se u potocima ili drugim vodenim masama, dijele se između čvrstih i otopljenih faza, međusobno djeluju između otopljene i čestične faze unutar vodenog stupca sedimenta i migriraju iz medija u medij. Ovim procesima upravljaju pojedinačna svojstva samih pesticida, uključujući konvencionalne parametre kao što su:

- topljivost u vodi (mg/L),
- koeficijent sorpcije za tlo (K_d),
- koeficijent raspodjele za sustav oktanol-voda (K_{ow}),
- koeficijent organskog ugljika (K_{oc}),
- specifična težina,
- vrelište,
- tlak pare,
- Henryjeva konstanta,
- stope biorazgradnje,
- čimbenici bioakumulacije [5].

Pojava pesticida u vodenom tijelu proizlazi iz otjecanja s poljoprivrednih površina i industrijskih otpadnih voda. Pesticidi najčešće ulaze u vodena tijela zbog otjecanja sa susjednih polja i cesta (Slika 2.1.). Ostali putevi uključuju izravno prskanje, prijenos zrakom, namjerno odlaganje, nepravilno miješanje i onečišćene podzemne vode. Prodor pesticida u podzemne vode kontroliraju dva čimbenika: nanosena voda i interakcija s organizmima i čvrstim česticama, odnosno ravnoteža između apsorpcije i adsorpcije.



Slika 2.1. Kretanje pesticida u hidrološkom ciklusu: difuzno onečišćenje vode pesticidima nastaje ili zbog isparavanja (4) s prijenosom na kratke i velike udaljenosti (5), površinskog otjecanja (8) ili ispiranja u podzemne vode (13). 1 – primjena pesticida; 2 – apsorpiranje u usjev; 3 – degradacija ultraljubičastim svjetlom; 4 – isparavanje (u atmosferu); 5 – prijenos na kratke i velike udaljenosti; 6 – taloženo padalinama; 7 – otjecanje; 8 – površinsko otjecanje u jezera i rijeke; 9 – onečišćene vode; 10 – curenje; 11 – prijanjanje uz čestice tla; 12 – biorazgradnja (razgradnja bakterijskom oksidacijom ili kemijskom hidrolizom); 13 – ispiranje (ispuštanje podzemnih voda u potoke); 14 – onečišćenje okolnog teritorija [3].

Kruženjem u ekosustavu, pesticidi mogu štetno utjecati na neciljane organizme, zajedno sa ciljanim. Kada dospiju u površinske i podzemne vode, neciljani vodeni organizmi su im izloženi na 3 načina:

- izravni unos iz vode škrigama ili kožom (biokoncentracija),
- unos suspendiranih čestica gutanjem,
- konzumacija kontaminirane hrane – migriranje kroz hranidbeni lanac (biomagnifikacija).

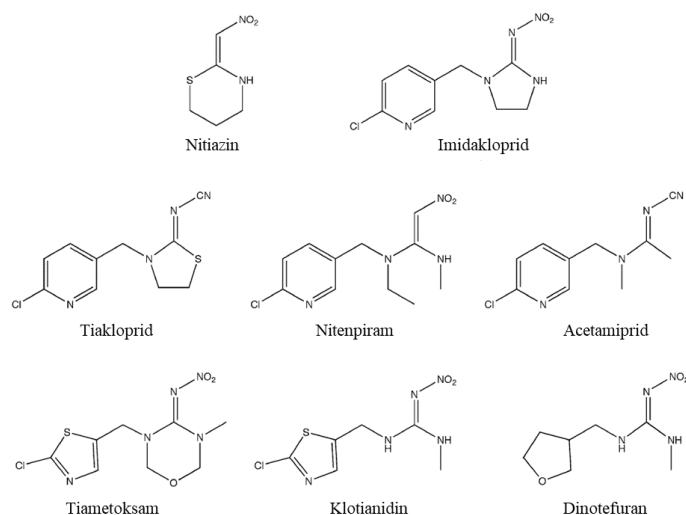
Pritom treba uzeti u obzir da nisu svi pesticidi jednako toksični. Za neke od njih potrebna je samo vrlo mala količina da izazove akutne ili kronične učinke; drugi nisu ništa otrovniji od mnogih materijala u svakodnevnoj upotrebi [6].

2.1.2. Neonikotinoidi

Neonikotinoidi su nova klasa sintetskih insekticida koji su postali komercijalno dostupni 1990-ih. Trenutno na tržištu postoji nekoliko neonikotinoidnih insekticida, ali oni se sve više koriste uz dobru prognozu za njihov daljnji razvoj. Ova nova vrsta insekticida zamjenjuje organofosforne i metilkarbamate insekticide [7]. U posljednjem desetljeću neonikotinoidni insekticidi bili su najbrže rastuća klasa insekticida u suvremenoj zaštiti usjeva zbog široke primjene protiv širokog spektra nametnika koji sišu i žvaču. Ciljani nametnici na koje djeluju neonikotinoidi uključuju polukrilce (lat. *Hemiptera*), poput lisnih uši i bijelih mušica, leptire i moljce (lat. *Lepidoptera*) te kornjaše (lat. *Coleoptera*). Neonikotinoidi imaju relativno nizak rizik za neciljane organizme i okoliš, visoku selektivnost i svestranost metoda primjene [8]. Glavni predstavnici neonikotinoida navedeni su u Tablici 2.1., a njihove strukture su prikazane na Slici 2.2.

Tablica 2.1. Predstavnici neonikotinoidnih insekticida [9]

| Generacija neonikotinoida | Vrsta neonikotinoida |
|----------------------------------|---|
| Prva generacija | Imidakloprid, nitenpiram, acetamiprid, tiakloprid, nitiazin |
| Druga generacija | Tiametoksam, klotianidin |
| Treća generacija | Dinotefuran, sulfoksaflo, cikloksaprid |

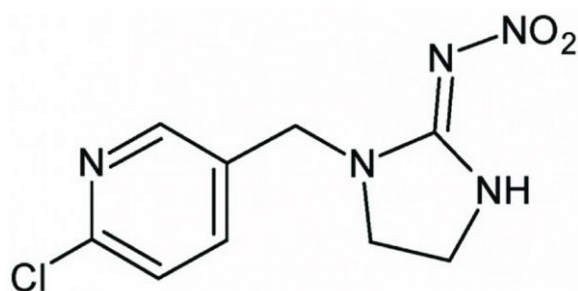


Slika 2.2. Strukturne formule glavnih predstavnika neonikotinoida [10]

Meta neonikotinoida su postsinaptički nikotinski acetilkolinski receptori (nAChR) u središnjem živčanom sustavu insekata. Nikotinski acetilkolinski receptori reguliraju protok Na⁺ i K⁺ kroz kanale u neuralnim postsinaptičkim membranama, odnosno održavaju dinamički omjer njihove unutarstanične i izvanstanične koncentracije, koji je potreban za iniciranje električnog signala u postsinaptičkim neuronima. Neonikotinoidi djeluju kao agonisti na nikotinski acetilkolinski receptor; njegovim blokiranjem sprječava otpuštanje acetilkolina i zaustavlja se prenošenje impulsa. Kao rezultat nastupa paraliza insekta i na kraju njegova smrt [7]. Strukturne razlike između receptora insekata (u središnjem živčanom sustavu) i sisavaca (po cijelom tijelu) određuju selektivnost toksičnosti neonikotinoida za insekte i smanjenu toksičnost za sisavce. Neonikotinoidi ne prolaze lako krvno-moždanu barijeru i ne mogu pristupiti središnjem živčanom sustavu, što dodatno smanjuje mogućnost toksičnosti kod sisavaca [8].

2.1.3. Imidakloprid

Imidakloprid (Slika 2.3.) je neonikotinoidni spoj koji posjeduje izvrsnu sistemsku i kontaktnu aktivnost. Najpoznatiji je i naširoko korišten predstavnik neonikotinoidnih insekticida. Od njegovog uvođenja 1991. godine, proizvodi koji sadrže imidakloprid registrirani su u oko 120 zemalja i prodaju se za razne primjene; kao insekticid za dermalnu primjenu na životinjama, za suzbijanje termita i ličinki te kao insekticid za zaštitu usjeva (za više od 140 poljoprivrednih kultura). Ne nakuplja se u tijelu, nije kancerogen, mutagen, teratogen niti reproduktivno toksičan [8]. Kao što je već spomenuto za skupinu neonikotinoida, djelovanje imidakloprida temelji se na blokiranju postsinaptičkih nikotinskih receptora acetilkolina (nAChR) kod insekata, zbog čega ga karakteriziraju visoka insekticidna specifičnost i niska toksičnost za kralježnjake, a time i visoka granica sigurnosti [11]. Međutim, iz istog razloga ima toksičan učinak i na neciljane organizme, kao što su gliste i pčele [12]. Neka od fizikalno-kemijskih svojstava imidakloprida mogu se vidjeti u Tablici 2.2.



Slika 2.3. Struktura imidakloprida [12]

Tablica 2.2. Fizikalno-kemijska svojstva imidakloprida [13,14]

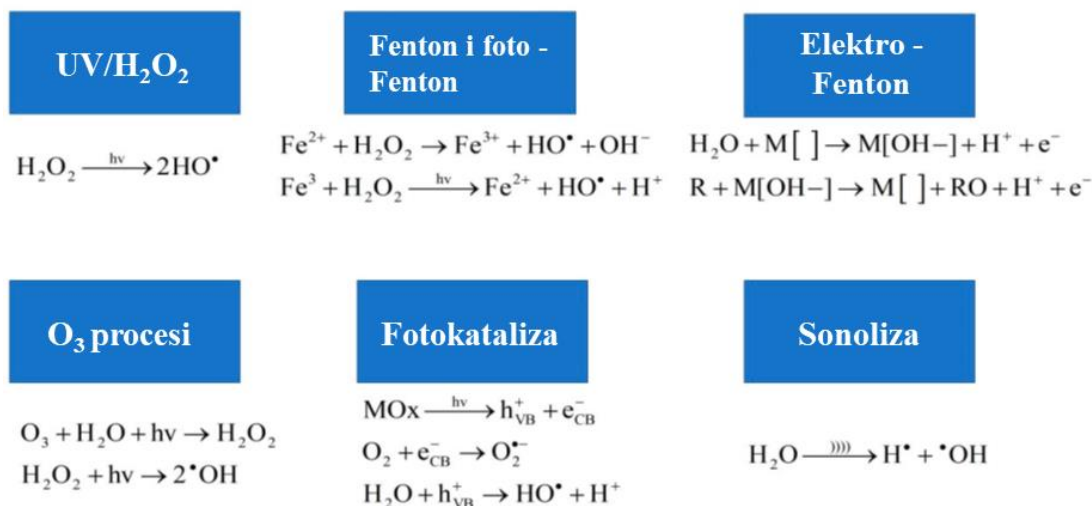
| | |
|--|--|
| Naziv prema IUPAC-u | (NE)-N-[1-[(6-kloropiridin-3-il)metil]imidazolidin-2-iliden]nitramid |
| Kemijska formula | C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂ |
| Izgled | Bezbojni kristali ili bež prah |
| Molarna masa, g/mol | 255,66 |
| Gustoća, g/cm³ | 1,54 |
| Topljivost u vodi, mg/L pri 20 °C | 610 |
| Talište, °C | 144 |
| Tlak para pri 20 °C, mPa | 4*10 ⁻⁷ (pri 20 °C) 9*10 ⁻⁷ (pri 25 °C) |
| K_{ow} | 3,72 |
| K_{oc} | 132-310 |
| Henryjeva konstanta pri 25 °C, Pa m³/mol | 1,7*10 ⁻¹⁰ |

2.2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (NOP) (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) smatraju se jednom od najučinkovitijih metoda za uklanjanje organskih onečišćivala. Mogu se definirati kao procesi u kojima u različitim reakcijskim sustavima uz utjecaj energije (kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja) dolazi do stvaranja reaktivnih radikalskih vrsta koje imaju visok oksidacijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature [15]. Područje njihove primjene obuhvaća: industrijske otpadne vode i muljeve, komunalne otpadne vode i muljeve, površinske vode, podzemne vode, bazene, mirise i hlapive organske spojeve, dezinfekciju, recikliranje vode i ultračiste vode.

Za razliku od konvencionalnih tehnologija obrade kao što su: adsorpcija, koagulacija, flokulacija, sedimentacija, biofiltracija i uklanjanje plina, koje vrlo često prebacuju probleme onečišćenja iz vode u drugi medij, korištenje AOP-a dovodi do razgradnje i mineralizacije onečišćenja u vodi *in situ* stvaranjem aktivnih oksidacijskih reagensa, uglavnom hidroksilnih radikala (OH^\bullet). Osim OH^\bullet , druge reaktivne vrste kisika (engl. *Reactive Oxygen Species*, ROS) kao što su $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$ i HO_2^\bullet , također su sposobne razgraditi onečišćujuće tvari [16]. Napredni oksidacijski procesi mogu razgraditi širok raspon organskih onečišćujućih tvari bez ikakve selektivnosti, nema stvaranja opasnih proizvoda jer se organska onečišćivala pretvaraju u jednostavne anorganske molekule poput vode i ugljičnog dioksida.

U svakom AOP-u, proizvodnja slobodnih i jakih OH radikala postiže se različitim izvorima energije i materijala (Slika 2.4.). Primjerice, u UV/ H_2O_2 (fotokemijskom) procesu potrebni OH radikali nastaju djelovanjem UV zračenja, dok u procesima temeljenima na ozonu fotoni ($h\nu$) uzrokuju proizvodnju H_2O_2 , koji zauzvrat proizvodi OH radikale. U Fentonovim procesima je nastanak OH radikala uzrokovan dodavanjem Fentonovog reagensa ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ioni s H_2O_2), a u elektro-Fentonovim reakcijama, proces koristi električnu energiju za cijepanje molekule vode na slobodne radikale OH uz istovremenu prisutnost Fe iona. U fotokatalizi se koristi metal-oksidni katalizator, koji koristi UV/Vis zračenje za stvaranje parova elektron-šupljina za stvaranje slobodnih OH radikala. Na kraju, energija ultrazvuka koja se koristi u procesu sonolize učinkovita je za brzu proizvodnju H i OH radikala s visokim prinosom [17].



Slika 2.4. Mehanizmi naprednih oksidacijskih procesa [17]

Reakcije radikalskih vrsta i organskih onečišćujućih tvari obično se odvijaju pri velikim brzinama (reakcijske brzine se kreću između 10^8 i $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Generirani radikali mogu oksidirati organske onečišćujuće tvari na 3 načina:

- 1) elektrofilnom adicijom radikala na dvostruku vezu,
- 2) oduzimanjem vodikovog atoma,
- 3) prijelazom elektrona.

Slobodni radikali u AOP-ima mogu se proizvesti fotokemijskim i nefotokemijskim postupcima. Tablica 2.3. navodi neke od najčešće korištenih AOP-ova u obradi vode. Među različitim pristupima za uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode, neki od njih su prepoznati kao učinkoviti za razgradnju pesticida [18]. Ozonacija i procesi povezani s ozonom ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3), heterogena fotokataliza (TiO_2/UV), homogena fotokataliza, Fenton i postupci slični Fentonu te elektrokemijska oksidacija smatraju se najučinkovitijima za razgradnju pesticida u vodi.

Tablica 2.3. Najčešće korišteni napredni oksidacijski procesi u obradi voda [18]

| Nefotokemijski AOP-i | Fotokemijski AOP-i |
|---------------------------------------|---|
| Ozonacija alkalnim medijem | Fenton i procesi slični Fentonu ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) |
| $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | Heterogena fotokataliza (UV/TiO_2 , UV/ZnO) |
| Elektrokemijska oksidacija | $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| Hidrodinamička/ultrazvučna kavitacija | UV/O_3 |
| Pod/super kritična voda | |

2.2.1. Fotokataliza

Fotokataliza je definirana kao ubrzanje fotoreakcije katalizatorom, a može biti homogena (reaktanti i katalizator su u istoj fazi) ili heterogena (reaktanti i katalizator su u različitim fazama). Oba procesa mogu se primijeniti za pročišćavanje vode. Homogena fotokataliza, u kojoj je katalizator u tekućem stanju, nije industrijski privlačna, prvenstveno zbog otežanog odvajanja i obnavljanja otopljenog katalizatora iz vode. S druge strane, heterogena fotokataliza koristi čvrste katalizatore, a najviše titanijev dioksid (TiO_2). Heterogena fotokataliza je privlačna za obradu industrijskih i otpadnih voda u okolišu zbog svoje jednostavnosti, učinkovitosti i izvedivosti u širokom rasponu pH vrijednosti, kao i mogućnosti korištenja sunčeve svjetlosti. Također je obećavajuća tehnologija za pročišćavanje voda zbog:

- nedostatka sekundarnih tokova otpadnih voda,
- izravnog korištenja kisika za proizvodnju oksidansa,
- mogućnosti rada pri sobnom tlaku i temperaturi,
- korištenja komercijalno dostupnih, netoksičnih i isplativih katalizatora koji su kemijski stabilni i mogu se reciklirati,
- mogućnosti imobiliziranja katalizatora na inertnim podlogama, čime se može izbjeći naknadna separacija katalizatora [19].

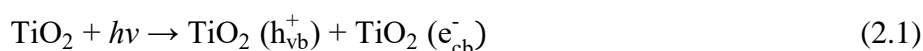
Fotokatalizatori su poluvodiči koji koriste svjetlost za ubrzavanje kemijskih reakcija. Fotokatalizator bi trebao biti: fotoaktivan, sposoban koristiti UV/vidljivo svjetlo, biološki i kemijski inertan, fotostabilan, netoksičan i jeftin. Fotokatalitičke redoks reakcije odvijaju se na površini poluvodiča izloženoj UV/vidljivom zračenju. Tablica 2.4. prikazuje neke od poluvodičkih materijala koji se koriste u fotokatalitičkim reakcijama zajedno s njihovom energijom zabranjene zone (E_g) potrebnom za aktivaciju katalizatora i maksimalnom valnom duljinom (λ) potrebnom za aktivaciju. Smanjenjem zabranjene zone fotokatalizatora, potrebno je manje energije za pokretanje procesa fotooksidacije; stoga je potrebna niža energija zračenja. Svi fotokatalizatori djeluju u UV području, iako je uloženi veliki trud da se fotoinicijacija proširi na vidljivo svjetlo [17]. Modificiranje energijskog procjepa, odnosno energije zabranjene zone, može se postići dopiranjem fotokatalizatora metalima ili nemetalima.

Tablica 2.4. Primjeri poluvodiča koji se koriste u heterogenoj fotokatalizi [18]

| Materijal | Energija zabranjene zone (eV) | Valna duljina za aktivaciju (nm) |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| BaTiO ₃ | 3,3 | 375 |
| CdO | 2,1 | 590 |
| CdS | 2,5 | 497 |
| CdSe | 1,7 | 730 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,2 | 565 |
| GaAs | 1,4 | 887 |
| GaP | 2,3 | 540 |
| SnO ₂ | 3,9 | 318 |
| SrTiO ₃ | 3,4 | 365 |
| TiO ₂ | 3,2 | 387 |
| WO ₃ | 2,8 | 443 |
| ZnO | 3,2 | 390 |
| ZnS | 3,7 | 336 |

2.2.1.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje pesticida

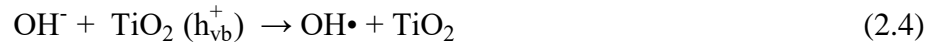
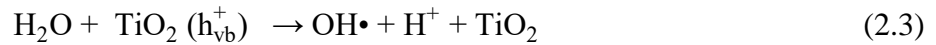
Fotokataliza ostaje najnaprednija i najprikladnija tehnika za tretiranje pesticidima zbog svoje jednostavnosti i održivosti. Njezin mehanizam shematski je prikazan na Slici 2.5. Naime, nakon izlaganja zračenju, poluvodič (fotokatalizator) apsorbira elektromagnetsko UV zračenje, odnosno fotone s energijom većom ili jednakom njegovoj energiji zabranjene zone (E_g). Energija zabranjene zone se definira kao energetska razlika između najviše ispunjene energetske razine (valentna vrpca) i najniže slobodne energetske razine (vodljiva vrpca) fotokatalitičke tvari [20]. Apsorpcija svjetlosti uzrokuje pobuđivanje elektrona iz valentne vrpce do vodljive vrpce fotokatalizatora. Ovaj proces stvara foto-pobuđene pozitivne šupljine u valentnoj vrpci:



Ovi pobuđeni nosioci naboja moraju difundirati kroz glavninu na površinu fotokatalizatora. Ako uspješno dođu do površine, šupljine će oksidirati prethodno adsorbiranu molekulu donora (D) u D^+ , a elektroni će reducirati adsorbirane akceptore (A) u A^- :



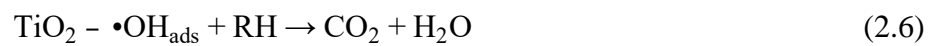
Najčešći donori su uglavnom H₂O ili hidroksilni ioni adsorbirani na površini. Oni se oksidiraju sa šupljinama, pri čemu nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali (OH[•]):



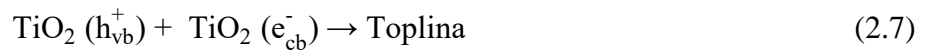
Najčešći elektron akceptor je O₂, koji se na površini fotokatalizatora u reakciji s elektronima vodljive vrpce reducira u superoksid radikal anion:



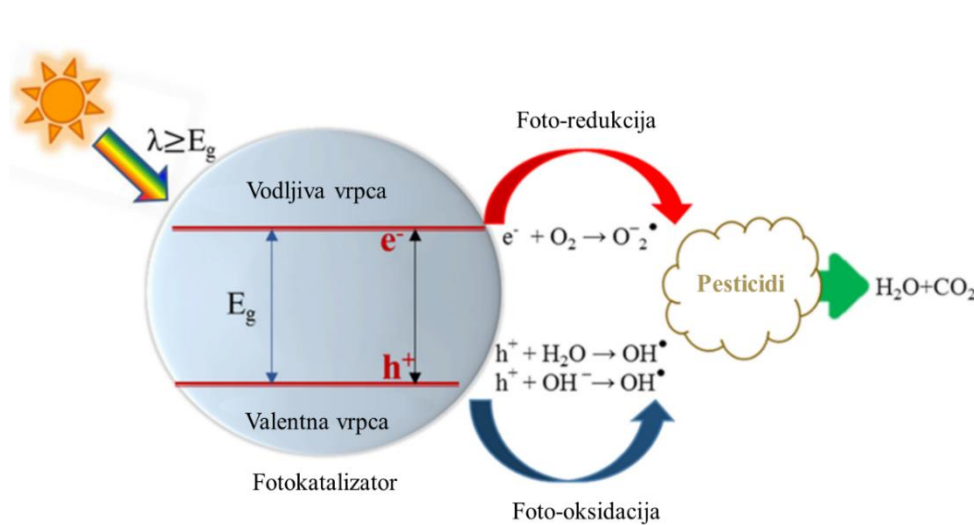
Ovi generirani hidroksilni radikali i anioni superoksidnih radikala glavni su oksidacijski agensi koji pokreću fotokatalitičke oksidacijske procese ostataka pesticida. Ti radikali „napadaju“ molekulu pesticida i razgrađuju je na mineralne ione i druge produkte te, kao krajnje produkte, na CO₂ i H₂O:



Važno je spomenuti da se generirani elektroni i šupljine mogu rekombinirati ili u najvećem dijelu poluvodiča zbog nečistoća ili niske kristalnosti ili pak prisutnosti defekata na površini:



Rekombinacija foto generiranih elektrona i šupljina natječe se s procesima oksidacije/redukcije zbog prijenosa šupljina/elektrona na adsorbirane vrste na površini fotokatalizatora. Stoga se mora smanjiti dodavanjem akceptora elektrona [21].



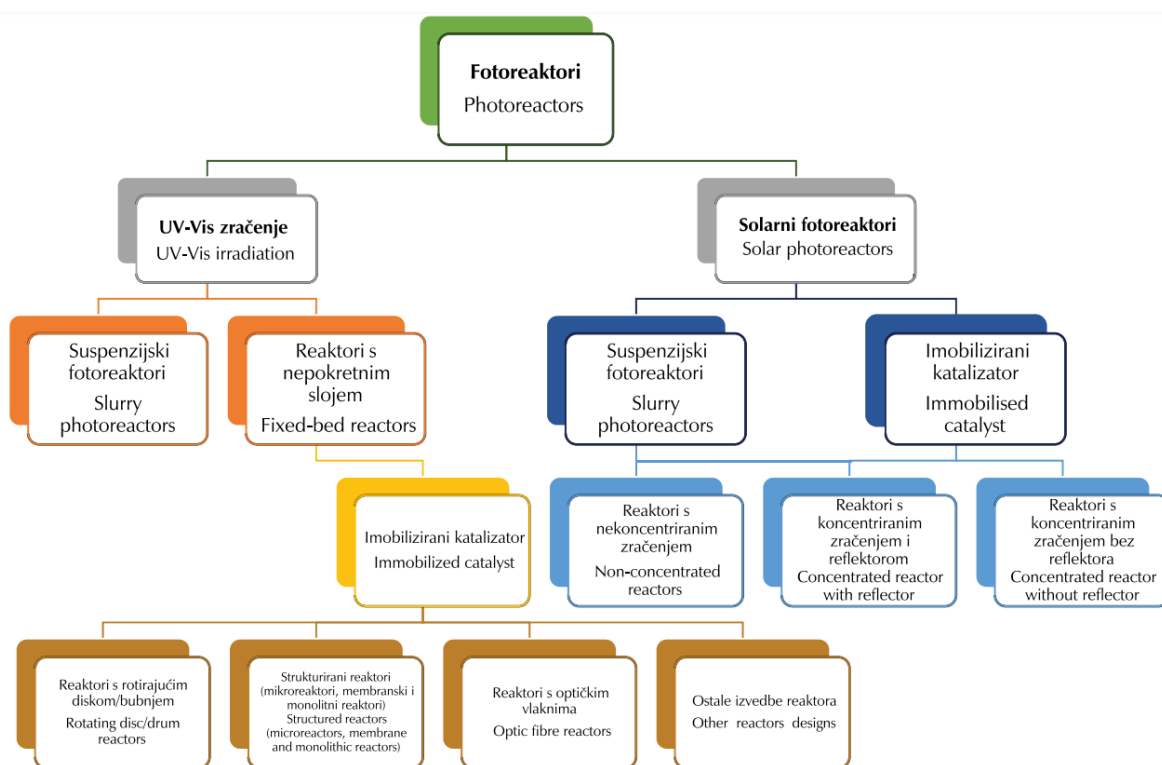
Slika 2.5. Shema fotokatalitičke razgradnje pesticida na TiO₂ [21]

2.2.1.2. Fotokatalitički reaktori

Razvijene su različite izvedbe reaktora koje su namijenjene za provedbu fotokatalitičkih reakcija u kapljevitoj fazi. Vrsta onečišćenja koje se uklanja (od organskih spojeva štetnih za okoliš, poput pesticida i bojila, do virusa i bakterija) i uvjeti provedbe procesa utječu na izbor prikladne izvedbe fotoreaktora. Razlikuju se tri karakteristične skupine fotoreaktora s obzirom na:

- položaj fotokatalizatora unutar reaktora: **suspenzijski** (čestice katalizatora drže u suspenziji uz pomoć miješalice, oporavak katalizatora nakon tretmana je problematičan) i **imobilizirani** (katalizator se obloži ili pričvrsti na odgovarajući nosač),
- s obzirom na položaj izvora zračenja u odnosu na reaktor (izvor zračenja smješten unutar i izvan reaktora ili prijenos zračenja pomoću optičkog uređaja),
- izvor zračenja – **reaktori s umjetnom svjetlošću** (UV/Vis zračenje, višesmjerni izvori svjetlosti), **solarni reaktori** (jednosmjerno Sunčevo zračenje) [22, 23].

Podjela fotokatalitičkih reaktora prikazana je na Slici 2.6.



Slika 2.6. Podjela fotokatalitičkih reaktora [22]

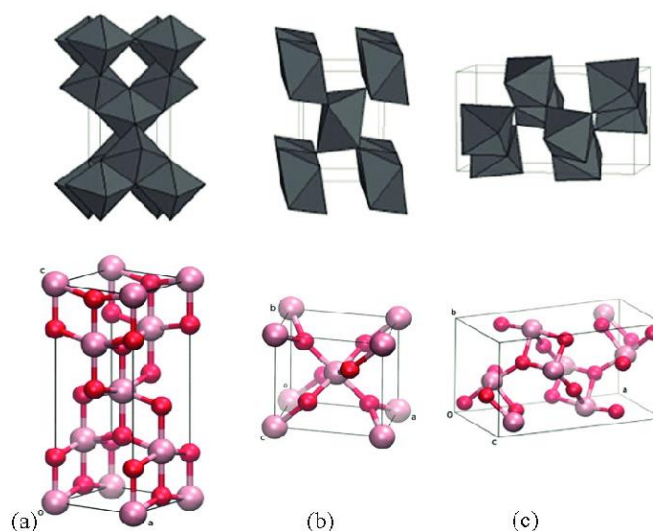
2.2.2. Titanijev dioksid (TiO_2)

Titanijev dioksid (TiO_2) je najčešće korišteni poluvodič za heterogene fotokatalitičke procese zahvaljujući korisnim svojstvima poput niske cijene, izvrsnih optičkih i elektroničkih svojstava, visoke fotokatalitičke aktivnosti, visoke kemijske i toplinske stabilnosti, netoksičnosti i ekološke prihvatljivosti. Širok raspon organskih spojeva – alifatski, aromatični spojevi, deterdženti, bojila, pesticidi, i dr. mogu se fotokatalitički razgraditi korištenjem TiO_2 [24].

U prirodi se javlja u tri uobičajene kristalne faze: rutil, koji je termodinamički stabilna faza, i metastabilne faze anataz i brukit (Slika 2.7.). Anataz i rutil imaju širu primjenu jer su stabilniji od brukita. Ovi polimorfi imaju različite karakteristike u smislu konstante rešetke (Å), grupe prostora, volumena/molekule (Å^3), gustoće (g/cm^3), duljine Ti–O veze (Å), kuta veze O–Ti–O i energije zabranjene zone. Energija zabranjene zone za anataz, rutil i brukit iznosi 3,2, 3,02 i 2,96 eV. Anataz ima veću zabranjenu zonu (energetski procjep), duže trajanje fotopobude i nižu stopu rekombinacije elektrona i šupljina od rutila. Zbog manje zabranjene zone, veći svjetlosni spektar se može koristiti za pobuđivanje rutila [25]. No bez obzira na manju apsorpciju Sunčeve svjetlosti, anataz ima veću fotokatalitičku aktivnost od rutila upravo zbog sporije rekombinacije nositelja naboja, površinski adsorbirane radikalne hidroksilne skupine i visoke kemijske stabilnosti [26].

Ipak, pokazalo se da miješane faze TiO_2 (anataz + rutil) pokazuju bolja fotokatalitička svojstva zbog kretanja elektrona iz rutilne u anataznu, ali i iz anatazne u rutilnu fazu, kojim se sprječava rekombinacija elektrona i pozitivnih šupljina.

Od četiri komercijalna oblika TiO_2 , Degussa P25 pokazuje bolju fotoaktivnost od Hombikat UV100, Kronos vlp 7000 i Millenium PC500. U Degussa P25, nanokristaliti rutilne faze su raspršeni unutar anataznog matriksa (25 % rutilne i 75 % anatazne faze). Manja zabranjena zona rutila hvata fotone i stvara parove elektron-šupljina koji se prenose iz vodljive vrpce rutila u anataznu fazu, čime se sprječava rekombinacija elektron-šupljina i dopušta da se rupe pomaknu prema površini i reagiraju sa supstratom. Jednostavna dostupnost, niska cijena, netoksičnost, visoka biološka i kemijska stabilnost, dobra optička i elektronička svojstva koja osiguravaju prikladan razmak zabranjene zone, nedostatak ograničenja prijenosa mase, rad u okolnim uvjetima, mogućnost dopinga i premazivanje na čvrstim nosačima doveli su do šire upotrebe komercijalnog TiO_2 [24].



Slika 2.7. Kristalne strukture TiO₂: a) anataz, b) rutil i c) brukit [27]

TiO₂ ima u potpunosti popunjenu valentnu vrpcu i praznu vodljivu vrpcu. Iako je uspješno korišten kao fotokatalizator, njegov veliki energetska procjep ograničava njegovu fotokatalitičku primjenu; može se koristiti kao fotokatalizator samo pod ultraljubičastim zračenjem; rutilni oblik TiO₂ apsorbira do 405 nm, dok anatazni oblik apsorbira do 385 nm. Najbolji fotokatalizator je onaj koji se može koristiti pod vidljivim svjetlom, kao i ultraljubičastim svjetlom jer se Sunčeva svjetlost uglavnom sastoji od vidljive svjetlosti. Budući da je duže valne duljine ($\lambda > 400$ nm), vidljiva svjetlost ne može pobuditi elektrone iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu titanijevog dioksida. Fotokatalitička sposobnost TiO₂ također je ograničena niskim kapacitetom apsorpcije, niskim kvantnim prinosom (otežano stvaranje slobodnih radikala) i velikom brzinom rekombinacije elektrona i šupljina. Fotokatalitičko djelovanje titanijevog dioksida može se poboljšati na dva načina:

1. sprječavanjem rekombinacije fotoinduciranih pozitivnih šupljina i elektrona,
2. sužavanjem zabranjene zone TiO₂.

Sprječavanje rekombinacija parova elektron-šupljina će omogućiti pojavu redoks reakcija i nastanak OH radikala, što će poboljšati fotokatalitički učinak, dok će sužavanje zabranjene zone omogućiti apsorpciju širokog raspona Sunčevog spektra. Rekombinacija parova elektron-šupljina, pa samim time i fotokatalitička učinkovitost, povezana je s kristalnom strukturom katalizatora. Uzevši to u obzir, poboljšanja se potencijalno mogu postići modifikacijom kristalne strukture. Dvije vrste strukturnih modifikacija obično se koriste za poboljšanje

fotokatalitičkog učinka titanijevog dioksida. Ove modifikacije uključuju dopiranje titanijevog dioksida metalima ili nemetalima i stvaranje heterospojeva s drugim poluvodičima [20].

2.3. Metalno-organski okviri (MOF)

Metalno-organski okviri (engl. *Metal–Organic Frameworks*, MOF), također poznati kao porozni koordinacijski polimeri (engl. *Porous Coordination Polymers*, PCP), novija su klasa hibridnih materijala koji su privukli značajnu pozornost tijekom posljednjih nekoliko desetljeća [28]. Posjeduju korisna svojstva, poput izuzetno velike površine, dobro uređene porozne strukture i mogućnosti oblikovanja strukture, zbog kojih su prikladni za korištenje u procesima odvajanja, skladištenja plina, katalize i fotokatalize, hvatanja CO₂, isporuke lijekova, kao senzori i dr. U kontekstu fotokatalize i njezine primjene u uklanjanju organskih onečišćujućih tvari, porozni MOF materijali predstavljaju potencijalnu novu klasu fotokatalizatora s određenim prednostima u odnosu na konvencionalne poluvodiče:

- dobro definirane kristalne strukture, koje su korisne u karakterizaciji i proučavanju odnosa strukture i svojstava ovih čvrstih fotokatalizatora,
- modularna priroda sinteze MOF-a omogućuje racionalan dizajn i fino ugađanje ovih katalizatora na molekularnoj razini,
- strukturne značajke podesivih aktivnih mjesta (tj. metalnih oksoklastera i organskih poveznica) u MOF-ovima dovode do veće učinkovitosti korištenja solarne energije,
- za razliku od tipičnih katalizatora na bazi TiO₂, fotokatalitička aktivnost vidljivog svjetla može se lako uvesti preko poveznčkih supstitucija organskih kromofora u MOF strukturama, kao što je amino skupina [29].

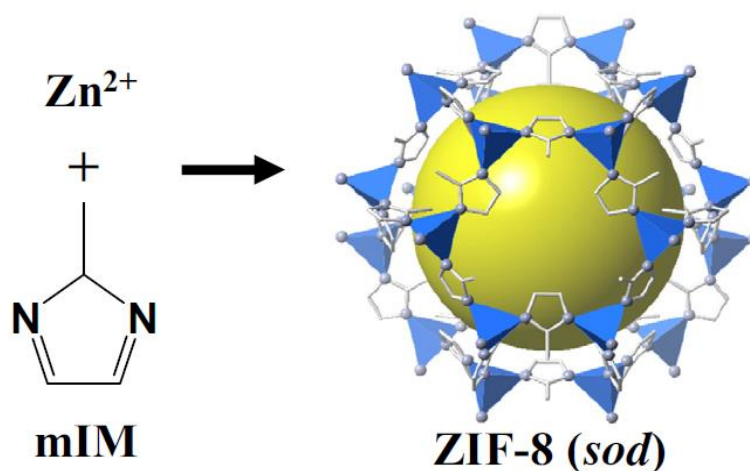
Međutim, katalitička učinkovitost MOF-ova niža je od one tradicionalnih poluvodiča (TiO₂, CdS i ZnO) zbog niske učinkovitosti odvajanja naboja. Iz tog razloga se MOF-ovi kombiniraju s drugim tradicionalnim poluvodičima kako bi se formirala heterostruktura fotokatalizatora za povećanje fotokatalitičke učinkovitosti [30].

2.3.1. ZIF-8 – sinteza i primjena

Zeolitski imidazoladni okviri (eng. *Zeolitic Imidazolate Frameworks*, ZIF) predstavljaju novu i posebnu klasu MOF-a koja nastaje povezivanjem derivata imidazola i metalnih iona (Zn, Co). Slično tradicionalnim aluminosilikatnim zeolitima, ZIF-ovi posjeduju različite strukture, gdje tipično M^{2+} , metalni ioni, igraju ulogu silicija, dok Im^- , imidazoladni anioni, tvore mostove koji oponašaju ulogu kisika u zeolitskim okvirima, s M-Im-M kutom oko 145° . Njihove intrinzične porozne karakteristike, strukturna fleksibilnost te iznimna toplinska i kemijska stabilnost doveli su do širokog raspona potencijalnih primjena za različite ZIF materijale, poput skladištenja H_2 , adsorpcije CO_2 , odvajanja alkana/alkena i heterogene katalize.

Materijali na bazi ZIF-a tradicionalno se pripremaju rutinama hidrotermalne ili solvotermalne sinteze u vodi ili organskim otapalima, s temperaturom reakcije koja varira od sobne temperature do $200^\circ C$ i trajanjem reakcije od nekoliko sati do nekoliko dana. Proteklih godina su razvijene različite metode pripreme, uključujući rutine na bazi otapala i rutine bez otapala za generiranje materijala na bazi ZIF-a, poput mikrovalne, ultrazvučne i mehanokemijske sinteze. Ovisno o statusu nastalih ZIF-ova, moraju se usvojiti različite strategije sinteze kako bi se proizveli ZIF prašci ili ZIF materijali na bazi filma/membrane [31].

Među ZIF-ovima, ZIF-8 ($Zn(mIM)_2$, mIM = 2-metilimidazol) pokazuje topologiju sodalita (sod) koja se sastoji od kaveza veličine 1,16 nm povezanih kroz šesteročlane prozore, veličine 0,34 nm (Slika 2.8.), i trenutno je najviše istražen ZIF materijal za niz primjena [32].



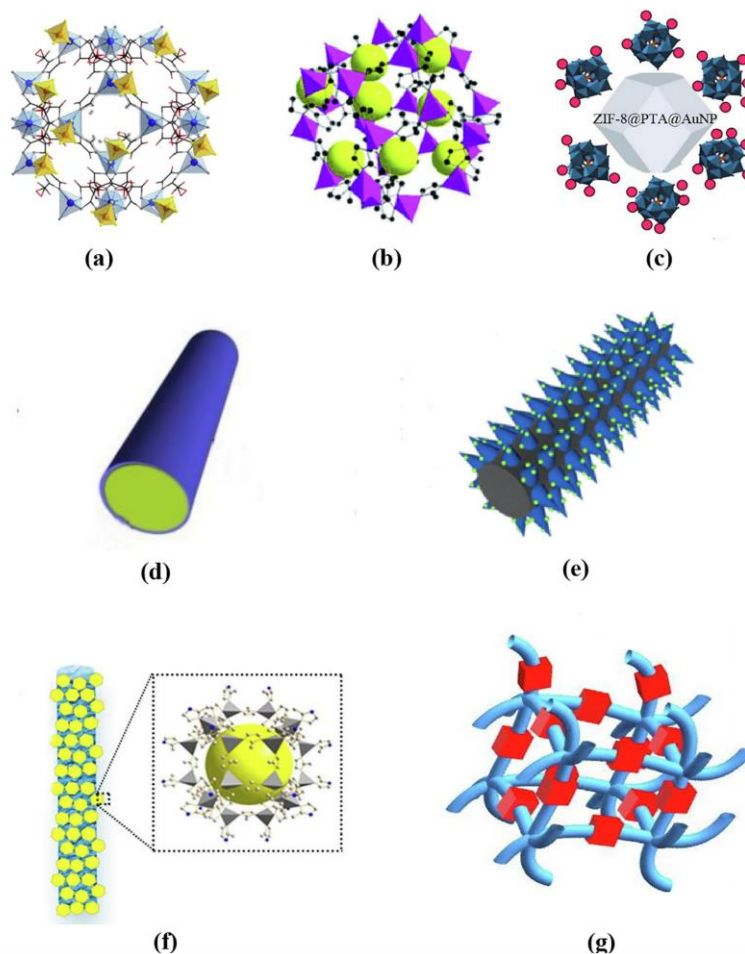
Slika 2.8. Kristalna struktura ZIF-8 [32]

2.3.2. ZIF-8 kompoziti u adsorpciji i katalizi

Jedinstvena fizička struktura i kemijska svojstva ZIF-8 omogućuju njegovu primjenu u adsorpcijskim i fotokatalitičkim sustavima, što ga čini vrlo popularnim za istraživanje u tretmanu onečišćivala vode. Međutim, ZIF-8 uvijek pati od određenih nedostataka: (i) ZIF-8 nanočestice imaju tendenciju agregiranja u vodi, čime se smanjuje njihova adsorpcijska učinkovitost; (ii) zbog teškog odvajanja ZIF-8 nanočestica od vodene faze, njihova je regeneracija i ponovna upotreba uvelike ograničena; (iii) ZIF-8 pokazuje slabu osjetljivost na vidljivu svjetlost zbog velike zabranjene zone, što utječe na učinkovitost adsorpcije sunčevog zračenja. Kako bi se uklonila navedena ograničenja, mogu se formirati novi multifunkcionalni kompoziti (hibridi) kontroliranom integracijom ZIF-8 i funkcionalnih materijala (vlakna, metali, oksidi, polioksometalati (POM), polimeri, grafen, ugljikove nanocijevi (CNT) i dr.). Ti kompoziti mogu zadržati izvorna svojstva i funkcije svake faze, a također nadoknaditi ograničenje bilo koje pojedinačne faze u primjeni. Tako ZIF-8 kompozit ima povećani kapacitet adsorpcije i fotokatalitičku aktivnost u odnosu na čisti mikroporozni ZIF-8, ali i širi raspon primjene ZIF-8 [33]. ZIF-8 kompoziti uspješno su razvijeni kao obećavajući adsorbens i fotokatalizator. Slika 2.9. prikazuje nekoliko ZIF-8 kompozita u različitim oblicima za pročišćavanje otpadnih voda.

Za određeni adsorbens inovacija u njegovoj strukturi i morfologiji je idealan način za povećanje reakcijskih mjesta, a zatim i poboljšanje njegove sposobnosti adsorpcije. U usporedbi s pojedinačnim ZIF-8, ZIF-8 kompoziti mogu: (i) smanjiti agregaciju adsorbensa; (ii) olakšati odvajanje adsorbensa od vode; (iii) povećati aktivna mjesta i stabilnost adsorbensa koji pokazuje superiornu sposobnost adsorpcije i bolju sposobnost recikliranja u odnosu na one pojedinačnih sastojaka tijekom obrade onečišćujućih tvari vode.

Za ZIF-8 fotokataliza je obično lošija od tradicionalnih poluvodiča zbog velike zabranjene zone (4,9-5,1 eV) i niske sposobnosti pražnjenja elektrona. Kombinacija poluvodiča smatra se vrlo čestim načinom poboljšanja fotokatalitičkog ponašanja ZIF-8. Glavni poluvodiči koji se kombiniraju sa ZIF-8 mogu se podijeliti u dvije kategorije; jedna je n-tipa, uključuje TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS i dr, obično uzima elektrone kao glavni nositelj naboja za određivanje vodljivosti; drugi je p-tip (PbS , Co_3O_4 , Cu_2O i NiO), koji općenito uzima šupljine kao glavne nositelje naboja [33]. Budući da su jednokomponentni fotokatalizatori osjetljivi na brzu rekombinaciju elektrona i šupljina, ZIF-8 kompoziti koji sadrže poluvodičke materijale spajaju izvrsna fizikalna i kemijska svojstva ovih dviju faza, čime se poboljšava fotokatalitička učinkovitost.



Slika 2.9. Shematski dijagram različitih oblika ZIF-8 kompozita: (a) ZIF-8@SiO₂@Fe₃O₄; (b) Ag/AgCl@ZIF-8; (c) ZIF-8@PTA@Au; (d) MoO₃@ZIF-8; (e) CF@LDH@ZIF-8; (f) TiO₂@ZIF-8; (g) PPy@ZIF-8. PTA označava polioksometalat, CF označava ugljična vlakna, LDH označava dvostruki hidroksid sa slojem Co-Al [33].

2.3.3. ZIF-8 + TiO₂ kompoziti

Istraživanja su pokazala da heterospoj ZIF-8 i TiO₂ pokazuje bolju fotokatalitičku učinkovitost od zasebnih učinkovitosti TiO₂ i ZIF-8 zbog veće površine, supresije rekombinacije elektron-šupljina i smanjenja aglomeracije nanomaterijala u fotokatalitičkom sustavu. Zbog jedinstvene poroznosti MOF strukture, također posjeduje poboljšanu učinkovitost korištenja svjetlosti. Osim toga, ovaj kompozit ima visoku mogućnost ponovne upotrebe i izvrsnu fotokatalitičku aktivnost pod sunčevom svjetlošću [34].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu je ispitana fotokatalitička razgradnja neonikotinoidnog insekticida - imidakloprida u suspenzijskom fotoreaktoru primjenom kompozitnog TiO₂/ZIF-8 praha kao fotokatalizatora suspendiranog u reaktoru pomoću magnetskog miješala. Za fotoaktivaciju katalizatora korištena je Pen Ray lampa ultraljubičastog spektra zračenja centrirana u sustavu.

U ovom su dijelu rada navedeni instrumenti i kemikalije korištene tijekom eksperimentalnih mjerenja te je dan pregled radnih uvjeta i opisana izvedba mjerenja.

3.1. Instrumenti, materijali i kemikalije

Kemikalije i materijali korišteni tijekom eksperimentalnog dijela rada navedeni su u Tablici 3.1, a korišteni instrumenti u Tablici 3.2.

Tablica 3.1. Korištene kemikalije

| KEMIKALIJA | PROIZVOĐAČ |
|---|--------------------------------|
| Ultračista voda | Nirosta Ultrapure Water System |
| HCl – klorovodična kiselina, 2M | VWR International |
| H ₂ SO ₄ – sumporna kiselina, 0,1M | VWR International |
| NaOH – natrijev hidroksid, 0,01M | VWR International |
| Imidakloprid | |
| 2-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂) | Sigma Aldrich |
| Cink oksid (ZnO) | Kemika |
| Etanol (C ₂ H ₅ OH) | Kemika |
| Amonijev nitrat (NH ₄ NO ₃) | Kemika |
| Titanij tetraizopropoksid (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti) | Sigma Aldrich |

Tablica 3.2. Korišteni instrumenti

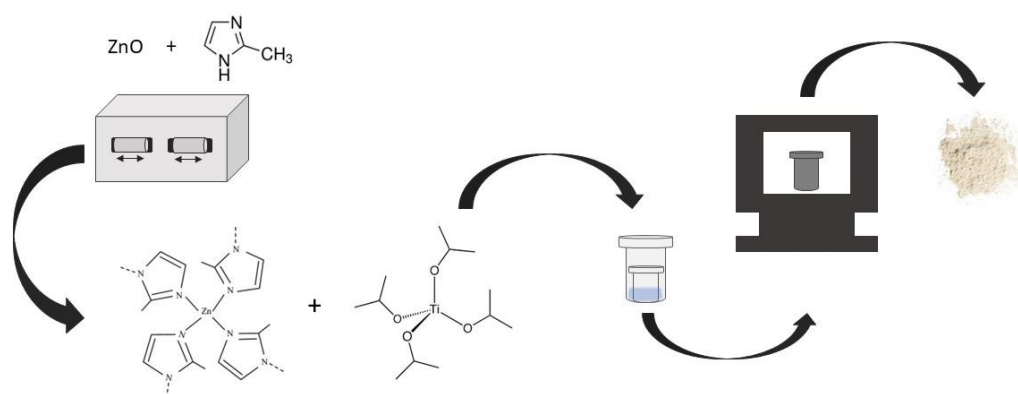
| INSTRUMENT | PROIZVOĐAČ |
|---|----------------------------|
| Pen Ray UV lampa | Ultra-Violet Products Ltd. |
| Kuglični mlin MM 400 | Retsch |
| pH metar | WTW |
| Oksimetar | VWR International |
| PVDF filtar | LLG |
| HPLC analizator | Shimadzu |
| TOC analizator | Shimadzu |
| PANalytical X'Pert Pro Multipurpose Powder Diffractometer | Malvern Panalytical |
| Frontier TM FT-IR Spectrometer | Perkin Elmer |
| Evolution TM 350 UV-Vis Spectrophotometer | Thermo Fisher Scientific |
| TGA Q 500 | TA Instruments |
| STARe 9.01 | Mettler Toledo |
| Mastersizer 2000 | Malvern Panalytical |

3.2. Sinteza katalizatora

Za pripremu fotokatalizatora korišten je mehanokemijski pripremljen ZIF-8 prateći postupak Martinez i suradnika [35]. U posudice za mljevenje odvagano je 2-metilimidazola i cink oksida u omjeru 2:1 zajedno s dvije cirkonijeve kuglice za mljevenje. Nakon 10 minuta dodan je etanol i amonij nitrat te se postupak mljevenja nastavio još 45 minuta pri 30 Hz. Tako priređen ZIF-8 se u etanolu miješao s titanijevim tetraizopropoksidom pri 300 rpm preko noći. Tako pripremljena smjesa premještena je u sustav autoklav-u-autoklavu zajedno s 6 mL destilirane vode. Dalje se hidrotermalna sinteza odvijala preko noći na 150 °C. Po završetku sinteze uslijedilo je ispiranje produkta destiliranom vodom do neutralnog pH te sušenje u peći pri 65 °C. Ovako pripremljen fotokatalizator oslovljen je s CAT-2. Dio produkta odvojen je za žarenje pri temperaturi od 200 °C te je produkt nakon žarenja nazvan CAT-2-CALC. Na Slici 3.1. prikazan je uređaj za mehanokemijsku sintezu ZIF-8, dok Slika 3.2. prikazuje proces sinteze kompozitnog TiO₂/ZIF-8 fotokatalizatora.



Slika 3.1. Uređaj za mehanokemijsku sintezu ZIF-8



Slika 3.2. Sintezni put $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ kompozitnog fotokatalizatora

3.3. Karakterizacija uzoraka

Prije samog ispitivanja fotokatalitičke učinkovitosti katalizatora, provedena je njihova karakterizacija primjenom metoda opisanih u nastavku.

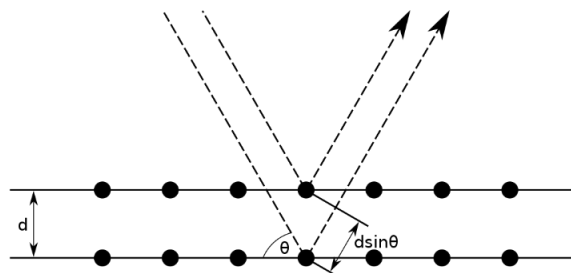
3.3.1. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Metoda rendgenske difrakcije koja se primarno primjenjuje u znanosti i inženjerstvu materijala jest rendgenska difrakcija na prahu. Ovo je nedestruktivna metoda kojom se mogu identificirati različite kristalne faze, mogu im se odrediti parametri jedinične ćelije, veličina kristalita, utvrditi postojanje defekata, provesti kvantitativna analiza uzorka, ustanoviti prisutnost onečišćenja, istraživati fazne prijelaze itd. [36]

Difraktometri s x-zrakama sadrži tri osnovna elementa: držač uzorka, rendgenska cijev i detektor. Rendgenske zrake nastaju u katodnoj cijevi zagrijavanjem filameta za proizvodnju elektrona, ubrzavanjem elektrona prema cilju primjenom napona i bombardiranjem ciljanog materijala elektronima. Kada elektroni imaju dovoljno energije za izbacivanje elektrona u unutarnju ljusku ciljanog materijala, proizvode se karakteristični rendgenski spektri. Kada se monokromatske rendgenske zrake rasprše i sudare s materijalom koji se analizira, taj sudar uzrokuje smetnje viših i nižih intenziteta zbog konstruktivnih i destruktivnih smetnji. Prikupljanjem difrakcijskih rendgenskih zraka može se analizirati struktura uzorka. Isto je moguće jer svaki mineral ima svoj jedinstveni skup d-razmaka, to jest udaljenosti između ravnina atoma koje uzrokuju difrakcijske vrhove. Za prepoznavanje uzoraka postoje standardni referentni obrasci d-razmaka. Način na koji rendgenske snimke otkrivaju atomsku strukturu kristala temelji se na Braggovom zakonu prikazanom na Slici 3.3.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

Pri čemu je d međuravninska udaljenost, λ valna duljina zračenja, θ kut refleksije i n cijeli broj. Rezultati se prikazuju kao vrhovi (pikovi) na 2θ i intenzitet u obliku x-y grafa.



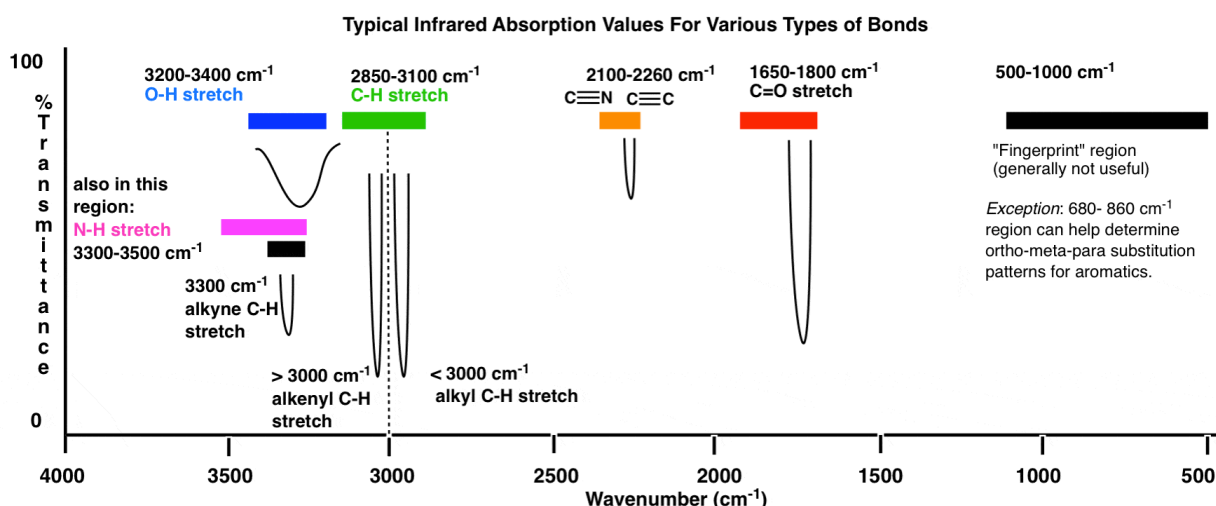
Slika 3.3. Braggov zakon difrakcije [36]

3.3.2. Infracrvena (IR) spektrometrija

Instrument kojim se određuje apsorpcijski spektar neke tvari naziva se infracrveni spektrometar ili, točnije, spektrofotometar dok se sama metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli naziva infracrvena spektroskopija [37].

Postoje dvije glavne vrste vibracija u molekulama – rastezanje koje može biti simetrično i asimetrično, te svijanje koje se odvija u ravnini ili izvan ravnine. Vibracijama rastezanja odgovaraju veće vrijednosti valnog broja, dok vibracijama svijanja odgovaraju niži valni brojevi. Infracrveni spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine s time da se apsorbira samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracije veze u molekuli, odnosno frekvencija radijacije mora biti jednaka frekvenciji vibracije veza u molekuli. U infracrvenom spektru, područje od 500 do 1500 cm^{-1} naziva se područje „otiska prsta“ (engl. *fingerprint region*) prema kojem se može utvrditi radi li se o određenoj molekuli ili ne uspoređujući dobiveni spektar sa spektrima iz baza podataka.

Metoda infracrvene spektroskopije ne primjenjuje se nikad samostalno jer se ona ne koristi za identifikaciju molekule nego više za identifikaciju tipa molekule i vrsti veza koje promatrana molekula posjeduje. Da bi se isto postiglo, uz navedene baze podataka koriste se i pojednostavljeni grafovi kojima se brzo može odrediti tip molekule i vrsta veza u molekuli. Jedan takav graf prikazan je na Slici 3.4.



Slika 3.4. Pojednostavljeni graf za brzu interpretaciju IR spektra [37]

3.3.3. UV/Vis spektrometrija

UV/Vis spektroskopija je tip apsorpcijske spektroskopije u kojoj je uzorak osvijetljen elektromagnetskim zrakama različitih valnih duljina u ultraljubičastom (UV) i vidljivim (Vis) područjima spektra. Ovisno o tvari, uzorak djelomično apsorbira UV ili vidljive svjetlosne zrake, dok se preostalo svjetlo zabilježi kao funkcija valne duljine odgovarajućim detektorom. Detektor zatim proizvodi jedinstveni UV/Vis spektar uzorka također poznat pod nazivom apsorpcijski spektar.

Kada svjetlost udari u objekt, objekt ga može apsorbirati obično zato što energija svjetlosnog zračenja odgovara energiji potrebnoj za pobudu elektrona u uzorku. Preostala svjetlost se prenosi, odnosno prolazi kroz uzorak. U spektrofotometru se propusnost mjeri dijeljenjem intenziteta spektra svjetlosti koja se prenosi kroz uzorak (I) sa spektrom intenziteta svjetlosti koji se prenosi kroz prazninu (I_0). ovaj se omjer također naziva transmitancija te se njen iznos lako konvertira u apsorbanciju (optičku gustoću), odnosno količinu količinu apsorbiranog svjetla [38]. Na Slici 3.5. prikazan je Evolution™ 350 UV-Vis spektrofotometar, uređaj korišten prilikom karakterizacije uzoraka.



Slika 3.5. Evolution™ 350 UV-Vis spektrofotometar

3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je tehnika u kojoj se masa uzorka promatra kao funkcija temperature ili vremena, pri čemu je uzorak podvrgnut kontroliranom temperaturnom programu u atmosferi zraka ili dušika. Ova se analitička tehnika koristi da bi se odredila termička stabilnost, oksidativna stabilnost, gubitak vlage i sadržaj hlapivih komponenata, dekarboksilizacija, piroliza, gubitak otapala i plastifikatora, oksidacija te razgradnja biomase i

drugih tvari. Tvari koje se mogu analizirati ovom tehnikom su razni anorganski materijali, metali, polimeri, keramika i kompozitni materijali. Tipičan termogravimetrijski uređaj sastoji se od posude koja se oslanja na osjetljivu analitičku vagu (Slika 3.6.).



Slika 3.6. Uređaj za termogravimetrijsku analizu, TGA Q500

3.3.5. Pretražna kalorimetrijska analiza (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je analitička tehnika mjerenja termičkog ponašanja tvari u svrhu istraživanja odnosa temperature i nekih specifičnih fizikalnih svojstava tvari kao što su karakteristični prijelazi – staklasti prijelaz, taljenje, kristalizacija, te uz to toplinski kapacitet i čistoća uzorka. Uređaj se sastoji od referentnog držača, toplinskog otpornika, hladnjaka i grijača. Toplina koja se proizvede u grijaču dovodi se u uzorak i referencu kroz hladnjak i otpornik. Protok topline proporcionalan je toplinskoj razlici hladnjaka i držača [39].

3.3.6. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

SEM ili skenirajući elektronski mikroskop je uređaj koji koristi fokusiranu zraku elektrona visoke energije da bi generirao sliku površine krutih uzoraka. Informacije koje se mogu prikupiti iz slika dobivenih SEM-om su primjerice morfologija (tekstura) uzorka, kemijski sastav i kristalna struktura.

Ubrzani elektroni u SEM-u nose značajne količine kinetičke energije. Ta se kinetička energija raspršuje kao različiti signali koje proizvode interakcije uzorka i ubrzanih elektrona kada se elektroni uspore u krutom uzorku. Ti signali uključuju sekundarne elektrone koji proizvode SEM slike i pokazuju morfologiju i topografiju uzoraka, odbijene raspršene elektrone koji se koriste za određivanje kristalnih struktura i orijentacija minerala, fotone, vidljivo svjetlo i toplinu.

3.3.7. Raspodjela veličina čestica

Laserska difrakcija (Slika 3.7.) temelji se na činjenici da je prostorni raspored difraktirane svjetlosti funkcija veličine čestica analiziranog uzorka [40]. Osim difrakcije, javljaju se dodatne pojave koje čine proračune kod ove metode kompleksnijima, a to su refleksija, prijelom svjetlosti, apsorpcija i re-radijacija. Ovi fenomeni zajedno nazivaju se raspršivanje ili disperzija svjetlosti. S time da prostorni raspored raspršene svjetlosti ovisi o odnosu veličina čestica (D) i valne duljine (λ) upadne svjetlosti, sam se i mijenja promjenom tih dvaju parametara. Ovisno o omjeru D/λ razlikuju se Fraunhoferovo raspršivanje za čestice 5-6 puta veće od λ , Mieovo raspršivanje kada je omjer D/λ 1 i Rayleighovo raspršivanje kada je omjer 10 ili više. Nevezano za matematičko rješavanje, tri su ključna fizička parametra za izračunavanje intenziteta raspršene svjetlosti, a to su promjer čestica (D), kut raspršivanja (W) i optički parametar (m) to jest kompleksni indeks prelamanja koji sadrži realni i imaginarni dio. Optički parametri nisu poznati za većinu sistema, naročito za novije materijale, dok se kod višekomponentnih i kompozitnih sustava cijela analiza dodatno komplicira. Manje čestice raspršuju svjetlost koja je slabijeg intenziteta prema većim kutovima, dok veće čestice raspršuju svjetlost relativno jačeg intenziteta prema manjim kutovima.



Slika 3.7. Mastersizer 2000, uređaj za mjerenje raspodjele veličina čestica

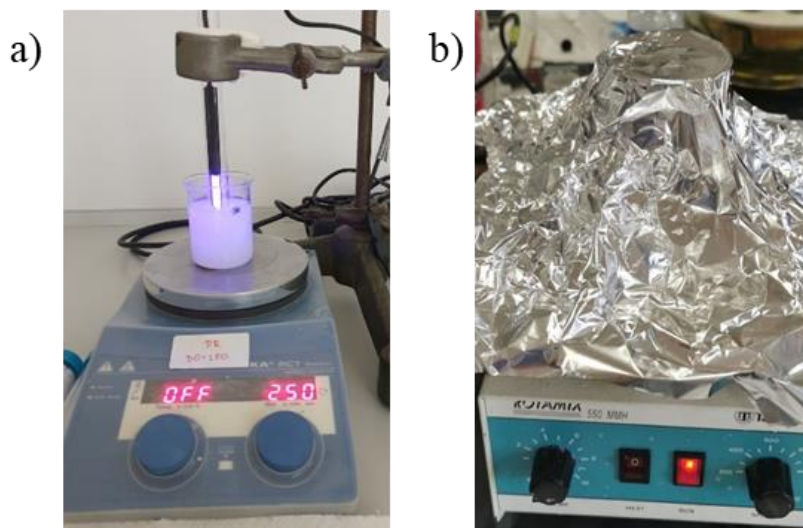
3.4. Izvedba sustava za razgradnju pesticida imidakloprida

Prije pripreme modelne otopine, upaljena je Pen Ray lampa da bi se zagrijala na radnu temperaturu prije početka provedbe razgradnje da bi se osiguralo jednolično i homogeno zračenje.

Prilikom ispitivanja fotokatalitičke razgradnje imidakloprida korištena je otopina imidakloprida koncentracije 10 ppm. Modelna se otopina priređivala iz otopine imidakloprida koncentracije 20 ppm razrjeđivanjem redestiliranom vodom. Otopina je miješana magnetskim miješalom pri sobnoj temperaturi pri 250 o/min. Na početku i na kraju reakcije određena je pH vrijednost primjenom pH metra, koncentracija otopljenog kisika oksimetrom i organski ugljik koji ostaje nakon zakiseljavanja i uklanjanja anorganskog ugljika pročišćenim zrakom (NPOC, engl. *Non Purgeable Organic Carbon*) na TOC uređaju izdvajanjem 10 mL otopine imidakloprida zakiseljene s 2 M HCl. Polazna pH vrijednost otopine iznosila je ~5,3 te se željena pH vrijednost od 6,5 postizala primjenom 0,01 M otopine natrijevog hidroksida (NaOH).

Reakcija fotokatalitičke razgradnje imidakloprida provodi se u ukupnom vremenu od 240 minuta. Prije početka provedbe razgradnje, reakcijska smjesa miješa se u suspenzijskom reaktoru izvedenom kao čaša s magnetom na magnetskoj miješalici da bi se omogućilo postizanje ravnotežne adsorpcije molekula imidakloprida na površinu čestica. Nakon toga, lampa se umeće u sredinu suspenzijskog reaktora pomoću kvarcne epruvete. Reakcija fotorazgradnje prati se uzimanjem alikvota reakcijske smjese (~0,5 mL) u određenim vremenskim intervalima te određivanjem promjene koncentracije imidakloprida primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti. U početnom periodu reakcije, kada su očekivane najveće promjene koncentracije, mjerenja su provođena svakih 15 minuta, kasnije svakih 30 minuta te nakon 120-te minute provođenja reakcije svakih 60 minuta. Uzeti alikvoti reakcijske smjese filtrirani su na mikrofiltru (0,2 μ m PVDF filtar) te su pohranjivani u ampule za HPLC analizu.

Istovremeno je provođeno i ispitivanje adsorpcije modelne komponente na površinu čestica fotokatalizatora u identično pripremljenom sustavu. Ispitivanje adsorpcije provodilo se u odsustvu svjetlosti, odnosno pokriveno aluminijskom folijom. Slika 3.8. a) pokazuje sustav pri fotokatalitičkoj razgradnji dok slika 3.8. b) prikazuje sustav kod ispitivanja adsorpcije.



Slika 3.8. a) Sustav za fotokatalitičku provedbu razgradnje imidakloprida, b) sustav za provedbu ispitivanja adsorpcije

3.4.1. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Promjena koncentracije acetamiprida tijekom provedbe razgradnje praćena je primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (engl. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) (Slika 3.9.). HPLC metoda temelji se na razdvajanju komponenti smjese na temelju njihovih različitih kemijsko-fizikalnih svojstava, tj. razlike topljivosti u otapalu (mobilnoj fazi) u odnosu na stacionarnu fazu.

HPLC uređaj sastoji se od komore za miješanje otapala, pumpe i otplinjača, sustava za unošenje uzorka, kolone, detektora te sustava za obradu podataka. Princip rada temelji se na potiskivanju tvari koja se analizira pod visokim tlakom kroz kolonu za analizu. Na temelju fizikalnih i kemijskih interakcija dolazi do različitog vremena zadržavanja pojedinih komponenti na kromatografskoj koloni. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi analita, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze. Vrijeme koje je potrebno da analit dođe do kraja kolone naziva se retencijsko vrijeme i karakteristično je za analit. Ukratko, HPLC uređaj (Shimadzu) opremljen je kolonom Agilent Zorbax SB-C18 column (250×4,6 mm, 5µm), otplinjačem (DGU-20A3), dvije pumpe (LC-20AT i LC-20AD), uređajem za samouzorkovanje (SIL-20ACHT) i UV/Vis detektorom (SPD-20A), a separacija je provedena primjenom gradijentnog načina rada. Koncentracija imidakloprida praćena je pri valnoj duljini od 260 nm, konstantnoj temperaturi kolone (40 °C) te pri konstantnom protoku od 1 cm³/min.



Slika 3.9. HPLC uređaj

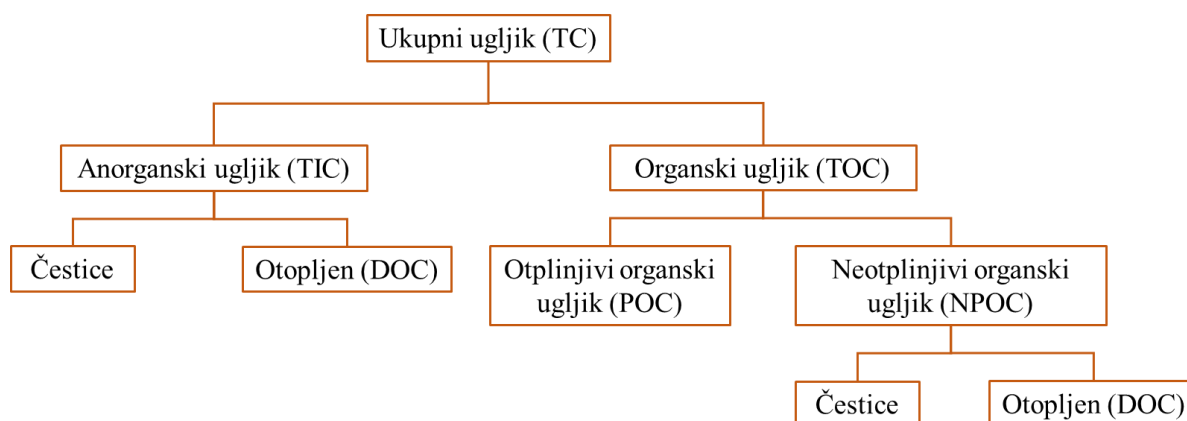
3.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC analiza)

Ukupni organski ugljik je zbroj organski vezanog ugljika prisutnog u vodi vezanog za otopljenu ili suspendiranu tvar. TOC je izrazito osjetljiva, nespecifična mjera otopljene i neotopljene organske tvari prisutne u pročišćenoj vodi i jedan je od najvažnijih parametara u procjeni onečišćenja vode organskim onečišćivalima. Primjenjuje se kao kvantitativni pokazatelj prisutnosti organske tvari koja ne daje informaciju o prirodi ili strukturi organske tvari u vodi. U svrhu zaštite okoliša, TOC je razvijen kao analitička tehnika s ciljem zamjenjivanja po okoliš opasnih metoda. Omogućuje učinkovitu kontrolu procesa te svakih nekoliko minuta daje rezultate, u stvarnom vremenu, na osnovi kojih se može optimirati proces, što je vrlo korisno u praksi. U ovom radu TOC analiza korištena je za određivanje stupnja mineralizacije imidakloprida.



Slika 3.10. Uređaj za mjerenje TOC

Uređaj prikazan na Slici 3.10. je Shimadzu TOC analizator. Ovaj uređaj koristi metodu katalitičke oksidacije pri 680 °C koja efikasno oksidira teško raspadljive organske komponente zagrijavajući iste na 680 °C u atmosferi bogatoj kisikom unutar cijevi s platinskim katalizatorom. Ova metoda upotrebljava jednostavan princip oksidacije uzorka toplinom i izgaranjem te iz tog razloga nije potreban pred ili post tretman uzorka. Ugljikov dioksid nastao oksidacijom detektira se infracrvenim analizatorom plina. Budući da TOC analizatori zapravo mjere ukupni ugljik (TC, engl. *Total Carbon*), analiza neotplinjivog organskog ugljika (NPOC, engl. *Non-Purgeable Organic Carbon*), koja se mjeri u ovom radu, zahtjeva uklanjanje anorganskog ugljika zakiseljavanjem. Nakon otplinjavanja nastalog ugljikovog dioksida uklanja se i otplinjivi organski ugljik (POC, engl. *Purgeable Organic Carbon*), a zatim se preostali NTOC određuje kao ukupni ugljik u tretiranom uzorku. Odnosi navedenih kategorija sadržaja ugljika prikazani su na Slici 3.11.



Slika 3.11. Odnosi kategorija sadržaja ugljika

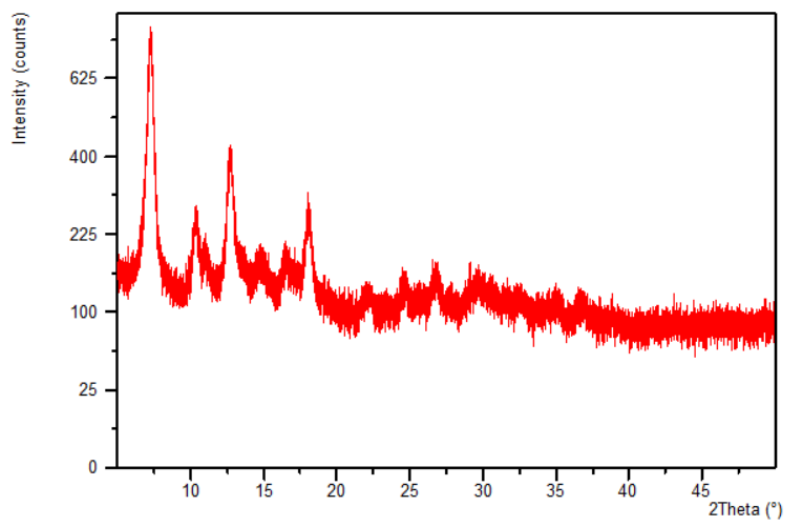
4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu pripremljeni su hibridni fotokatalizatori korištenjem mehanokemijski pripremljenog ZIF-8 te titanijevog dioksida u obliku titanijevog tetraizopropoksida hidrotermalnom sintezom pri 150 °C. Produkti sinteze nazvani su CAT-2 i CAT-2-CALC, s time da je CAT-2-CALC dobiven žarenjem CAT-2 pri 200 °C u trajanju od 5 sati. U eksperimentalnom dijelu rada je ispitana fotokatalitička razgradnja imidakloprida primjenom čistog ZIF-8 i navedenih katalizatora u suspenzijskom reaktoru. Reakcija je provedena pri sobnoj temperaturi u trajanju od 240 minuta. Također je ispitana adsorpcija imidakloprida na površinu čestica fotokatalizatora u identično pripremljenom sustavu, ali u odsustvu svjetlosti tijekom 120 minuta.

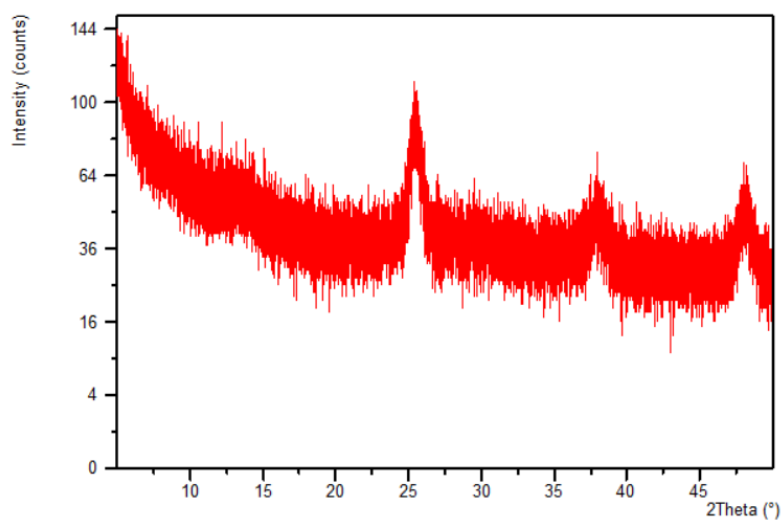
Prije primjene katalizatora u navedenim reakcijama, ispitana su njihova strukturna svojstva pomoću različitih analitičkih tehnika; rezultati od XRD-a su prikazani na slikama 4.1. – 4.4., IR spektrometrije na slikama 4.5. – 4.8., UV spektrometrije na slikama 4.9. – 4.14., TGA na slikama 4.15. – 4.18., DSC na slici 4.19., SEM na slikama 4.20. i 4.21. i raspodjela veličina čestica na slikama 4.22. – 4.24.

4.1. Karakterizacija uzoraka rendgenskom difrakcijom na prahu

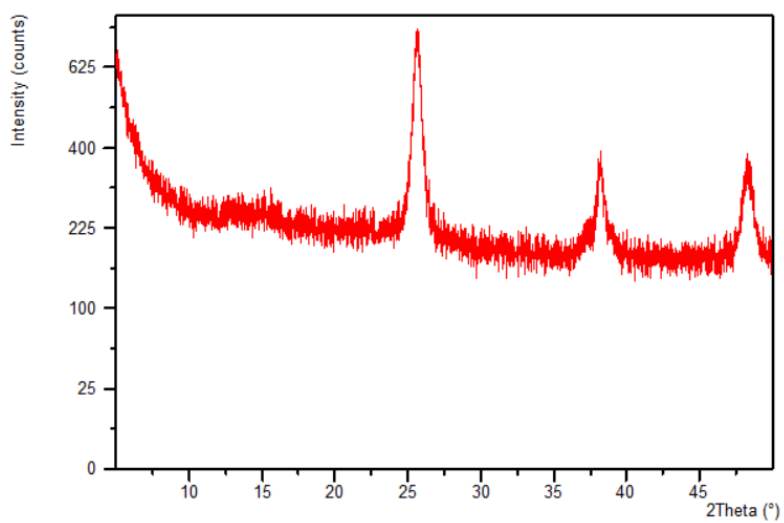
Rendgenska difrakcija na prahu provedena je na Malvern PANalytical X'Pert Pro te je potvrđena formacija ZIF-8 kristala. Na slici 4.1. vidljivi su karakteristični pikovi na 7,44°, 10,46° i 12,78°. Pikovi su relativno uski, što pokazuje da je mehanokemijski sintetiziran ZIF-8 kristalan. Što se tiče rendgenske difrakcije uzoraka CAT-2 i CAT-2-CALC prikazanih na slikama 4.2. i 4.3., vidljivi su pikovi karakteristični za titanijev dioksid, točnije anataz pri 25,3°, 38,1° i 48,1°. Nakon procesa apsorpcije struktura uzoraka nije se promijenila, što je vidljivo na slici 4.4. [41, 42, 43].



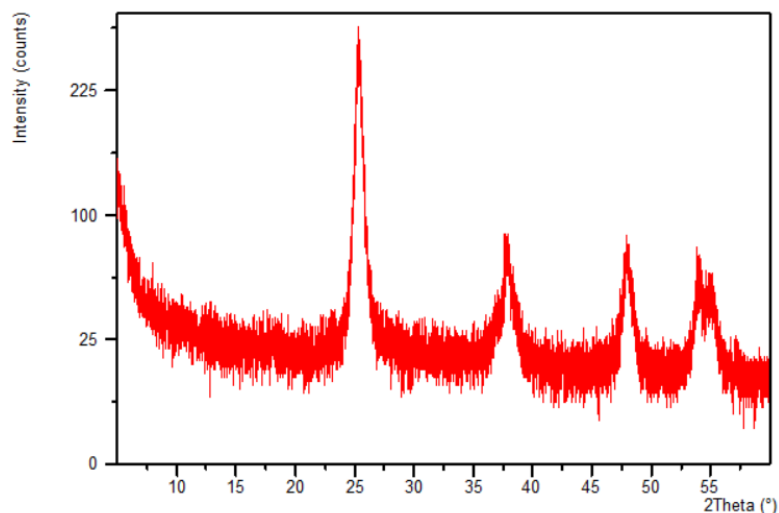
Slika 4.1. XRD ZIF-8



Slika 4.2. XRD CAT-2



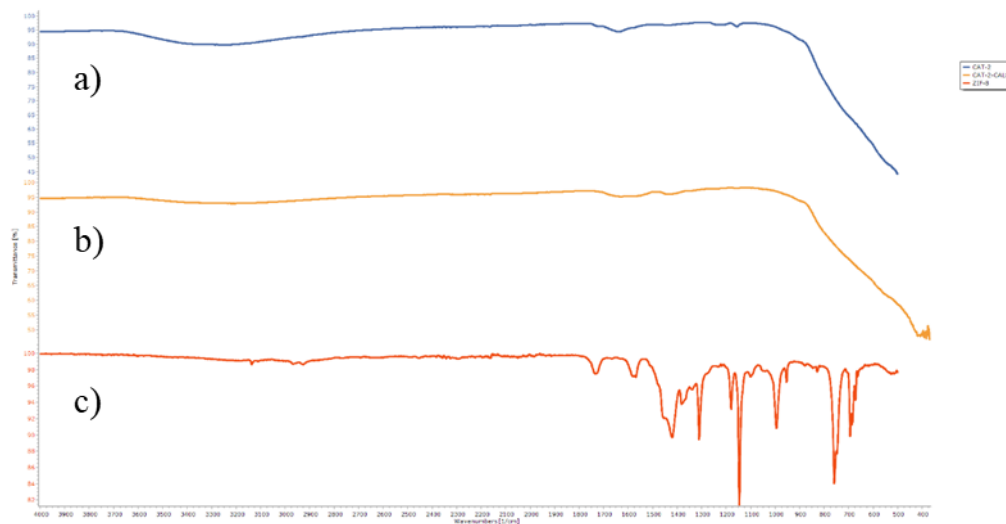
Slika 4.3. XRD CAT-2-CALC



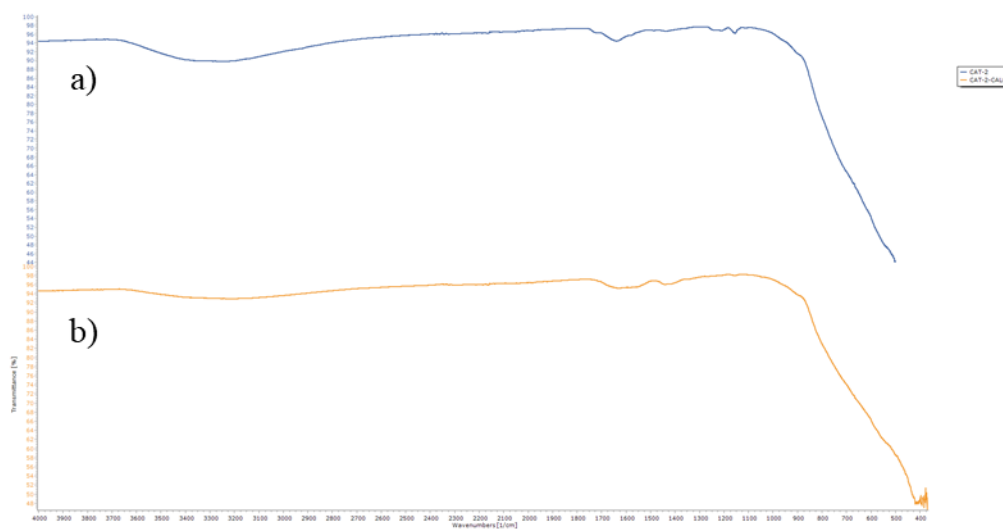
Slika 4.4. XRD CAT-2 nakon adsorpcije

4.2. Karakterizacija uzoraka infracrvenom spektrometrijom

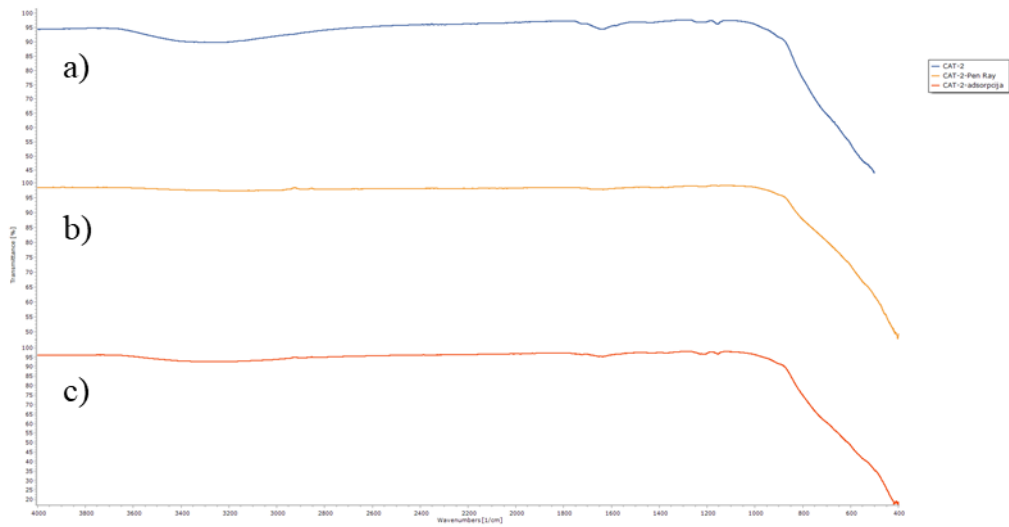
Kao dodatna metoda karakterizacije provedena je infracrvena spektrometrija te su rezultati prikazani na slikama 4.5. i 4.6. U „fingerprint“ području potvrđeno je, kao i XRD-om, da je zaista mehanokemijski sintetiziran ZIF-8 [44]. Hidrotermalnom sintezom i dodatkom titanijevog dioksida na strukturu ZIF-8 na slici 4.6. pod a i b karakteristični pikovi za ZIF-8 više nisu vidljivi, čemu se pripisuje udio titanijski veći od 90 % u uzorku koji svojim vibracijama maskira vibracije molekula ZIF-8. Na slikama 4.7. i 4.8. potvrđeno je isto što i rendgenskom difrakcijom, da nakon fotokatalitičkog procesa i procesa adsorpcije ne dolazi do promjene u strukturi katalizatora, odnosno da reakcijska smjesa ne utječe na strukturu katalizatora te isti iz reakcije izlazi nepromijenjen.



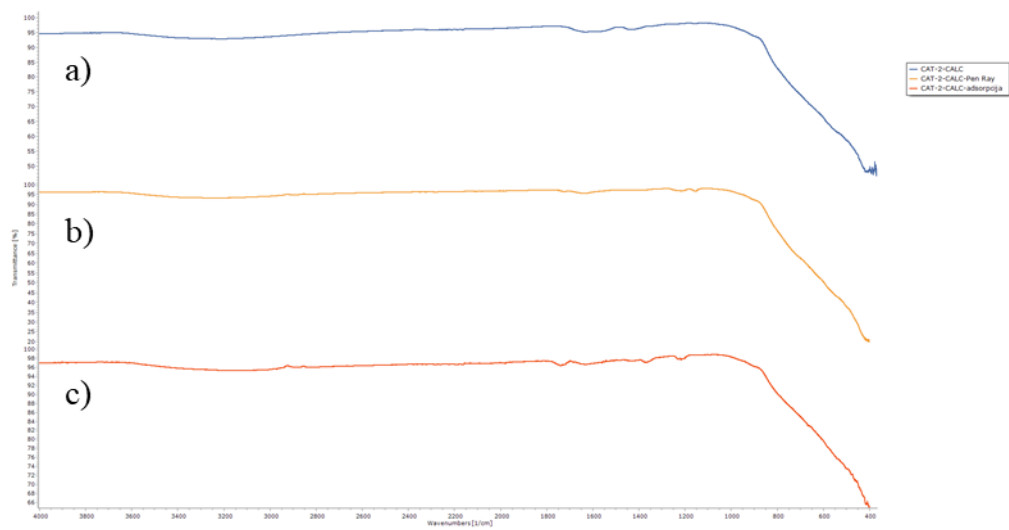
Slika 4.5. IR spektar a) CAT-2, b) CAT-2-CALC i c) ZIF-8



Slika 4.6. Usporedba IR spektara: a) CAT-2 i b) CAT-2-CALC



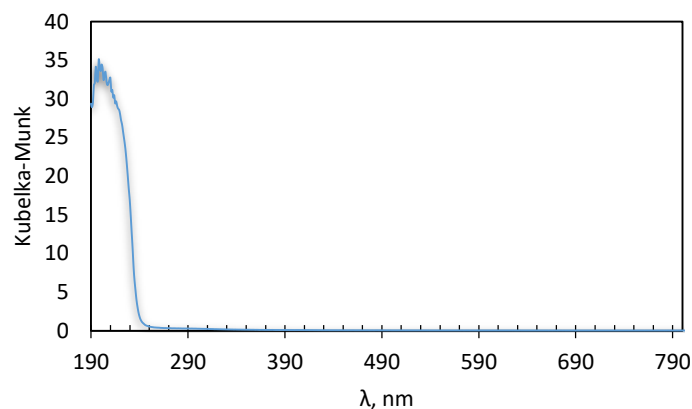
Slika 4.7. Usporedba IR spektara a) CAT-2 prije i b) nakon fotokatalitičkog procesa s Pen Ray lampom i c) adsorpcije u mraku



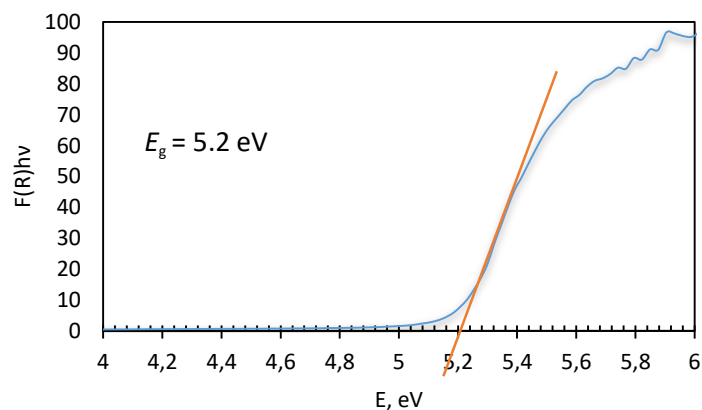
Slika 4.8. Usporedba IR spektara a) CAT-2-CALC prije i b) nakon fotokatalitičkog procesa s Pen Ray lampom i c) adsorpcije u mraku

4.3. Karakterizacija uzoraka UV/Vis spektrometrijom

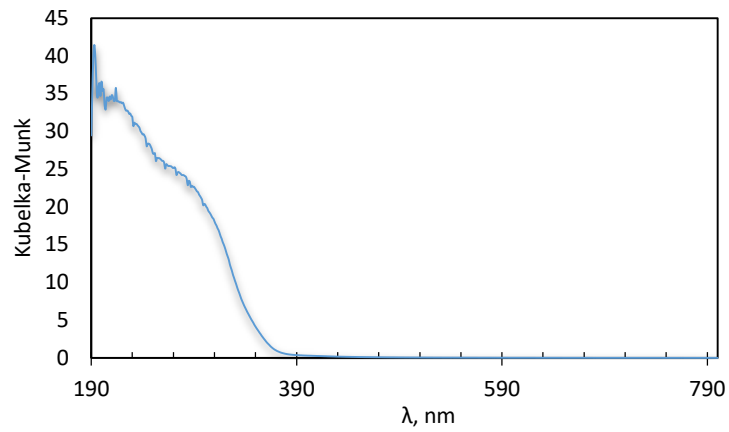
Kao vrlo bitni parametar u fotokatalitičkim procesima ističe se veličina energetskog procjepa, odnosno „*band gap*“. ZIF-8 sam po sebi nije fotokatalitički aktivna komponenta te mehanokemijski sintetizirani ZIF-8 poprima vrijednost energetskog procjepa od 5,2 eV. Tijekom hidrotermalne sinteze na površinu ZIF-8 nanesen je titanijev dioksid iz titanij tetraizopropoksida da se dobije produkt, fotokatalizator CAT-2. Isto je rezultiralo smanjenjem energetskog procjepa na približno 3,5 eV. Tako dobiveni CAT-2 žario se 5 h na 200 °C, čime se dobio produkt, fotokatalizator CAT-2-CALC, a samo žarenje uzorkovalo je dodatno smanjenje energetskog procjepa na približno 3,4 eV. UV/Vis spektri navedenih triju uzoraka prikazani su na slikama 4.9., 4.11. i 4.13., zajedno s prikazima grafički određene vrijednosti energetskih procjepa korištenjem Taucove metode (Slike 4.10., 4.12., i 4.14.).



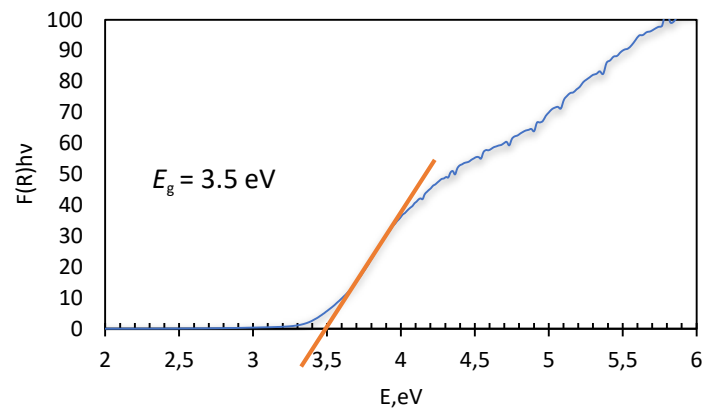
Slika 4.9. UV/Vis spektar ZIF-8



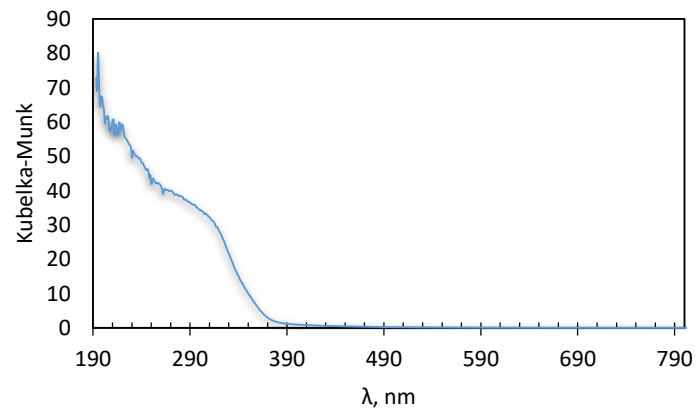
Slika 4.10. Određivanje energetskog procjepa ZIF-8



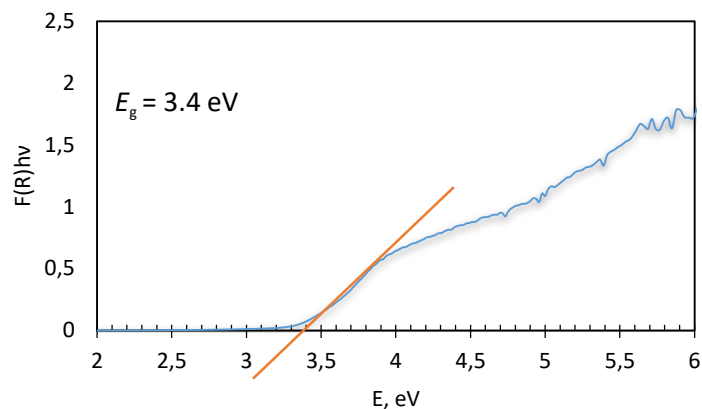
Slika 4.11. UV/Vis spektar CAT-2



Slika 4.12. Određivanje energetskog procjepa uzorka CAT-2



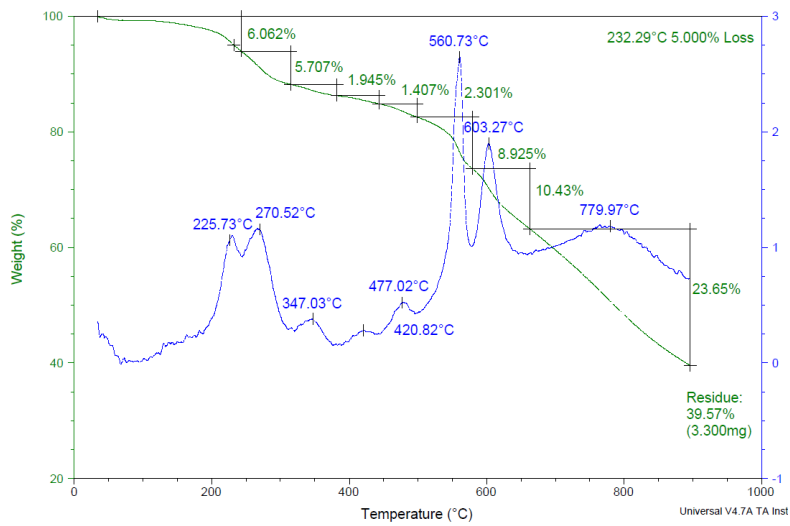
Slika 4.13. UV/Vis spektar CAT-2-CALC



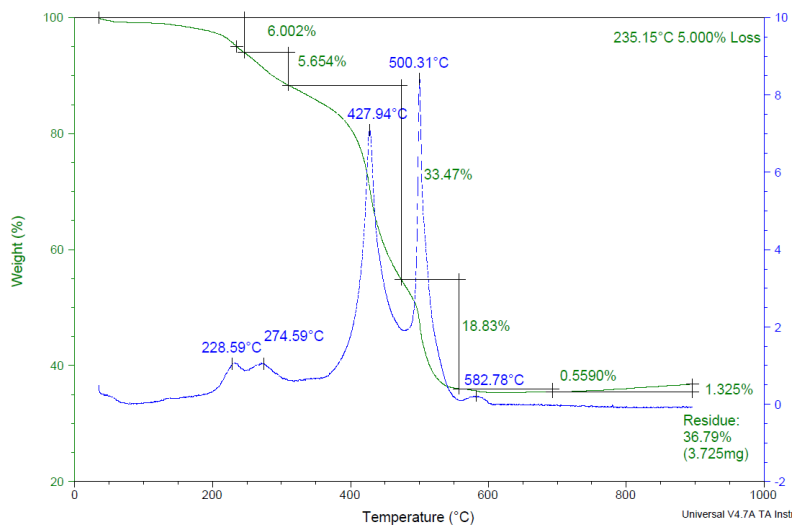
Slika 4.14. Određivanje energetske procjepa CAT-2-CALC

4.4. Karakterizacija uzoraka termogravimetrijskom analizom

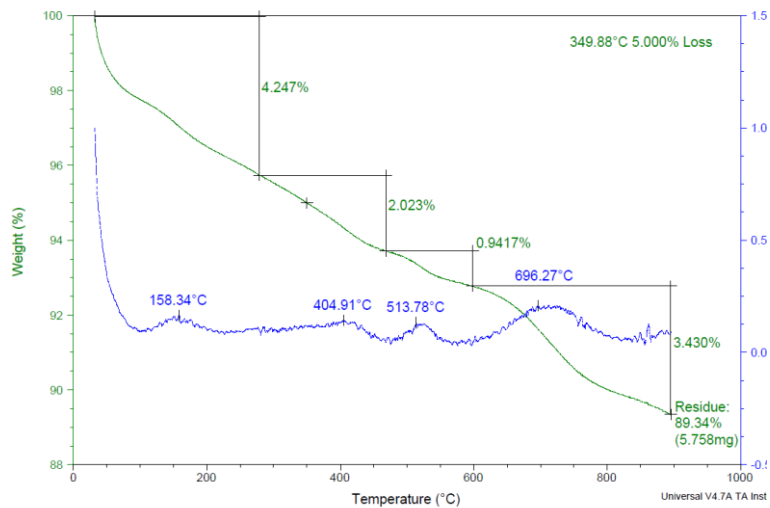
U svrhu određivanja termičke stabilnosti uzoraka provedena je termogravimetrijska analiza u uređaju TGA Q500 prikazanom na slici 3.6. Na slikama 4.15. i 4.16. prikazane su TGA krivulje ZIF-8 u struji dušika i u struji zraka. Može se primijetiti da, bez obzira provodili se zagrijavanje na zraku ili u inertu, 5 % mase gubi se na otprilike 230 °C te u oba slučaja je slična količina uzorka preostalog nakon analize. U struji zraka ZIF-8 ima više stupnjeva dekompozicije nego u struji dušika te se najveća brzina raspada u struji zraka odvija pri nižim temperaturama nego u struji dušika. Iz slika se također mogu vidjeti dva značajnija pika pripisanih dekompoziciji ZIF-8 u dva stupnja od čega jedan stupanj otpada na raspad ZIF-8, a drugi na raspad jedne od polaznih komponenti, odnosno 2-metilimidazola, ostavljajući cinkov oksid kao drugu polaznu komponentu sinteze ZIF-8. Slično je opaženo i u drugim literaturnim izvorima [45]. Također je određena termička stabilnost uzorka CAT-2 u struji dušika i u struji zraka te je navedeno prikazano na slikama 4.17. i 4.18. Kod ovog uzorka postoji značajnija razlika u temperaturi gubitka 5 % mase, s time da se u struji dušika navedenih 5 % mase gubi pri temperaturi od približno 350 °C. Iz prikazanih termogravimetrijskih krivulja vidi se da je pripremljeni katalizator termički stabilniji u inertnoj atmosferi gdje do značajnijeg gubitka mase dolazi tek pri temperaturama višim od 600 °C, dok u struji zraka značajniji gubitak mase počinje već pri 400 °C. Gubici mase uzoraka pri nižim temperaturama pripisuju se gubitku vode iz uzoraka. Značajniji gubici mase se u ovome slučaju pripisuju raspadu ZIF-8, kao jedne od polaznih komponenti kompozita CAT-2.



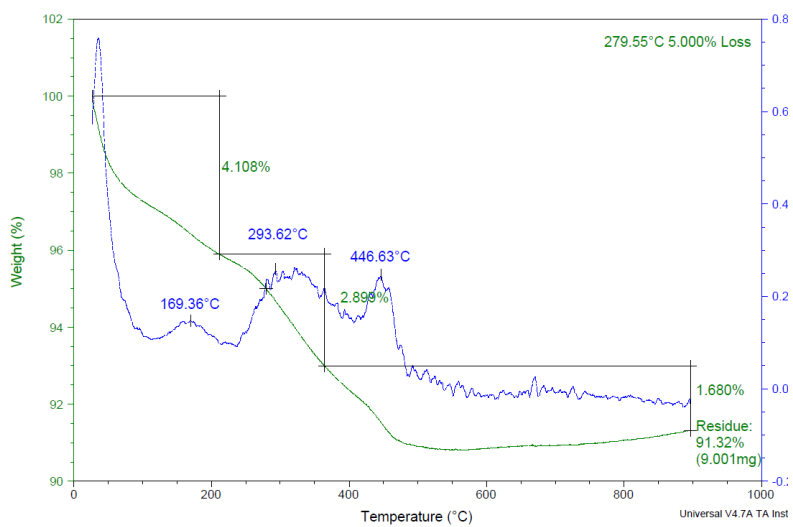
Slika 4.15. Termogravimetrijska krivulja uzorka ZIF-8 u struji dušika



Slika 4.16. Termogravimetrijska krivulja ZIF-8 u struji zraka



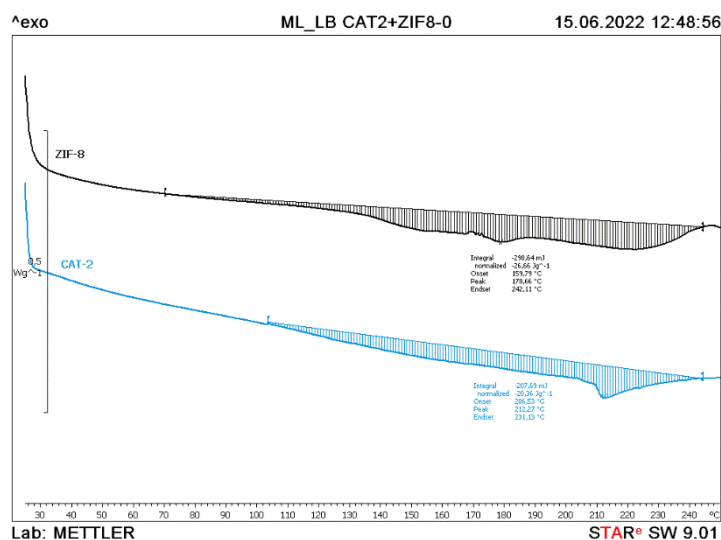
Slika 4.17. Termogravimetrijska krivulja uzorka fotokatalizatora CAT-2 u struji dušika



Slika 4.18. Termogravimetrijska krivulja uzorka fotokatalizatora CAT-2 u struji zraka

4.5. Karakterizacija uzoraka pretražnom kalorimetrijskom analizom

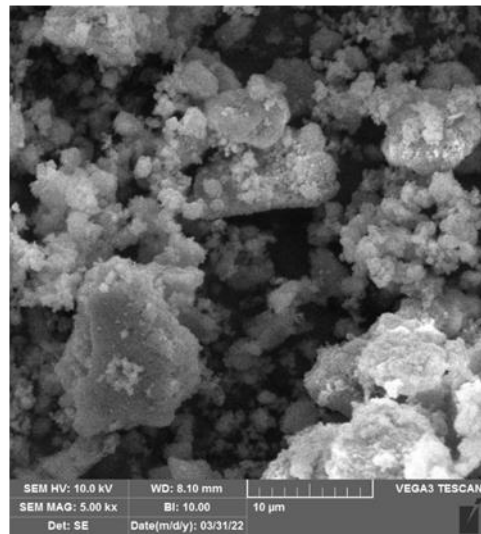
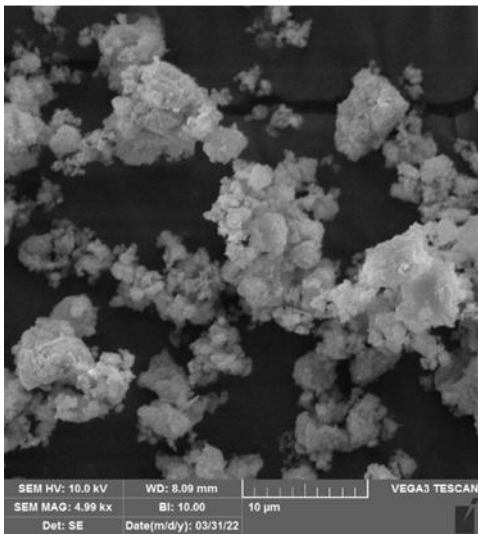
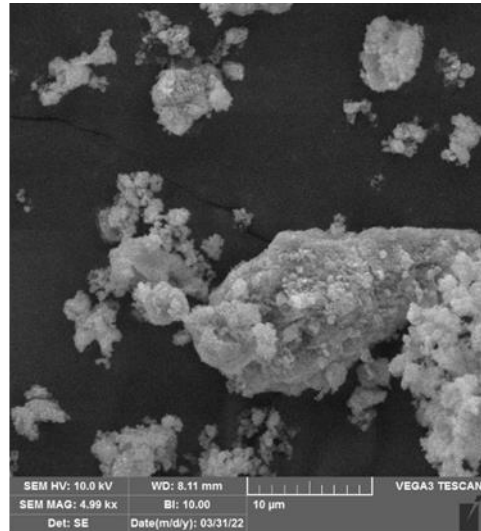
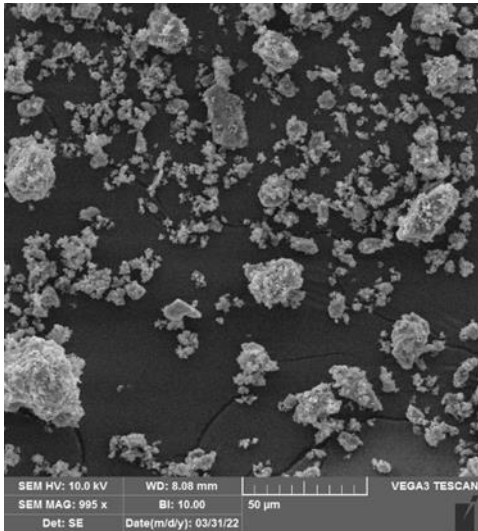
Osim termogravimetrijske analize, provedena je i termička analitička tehnika diferencijalne pretražne kalorimetrije kako bi se ispitalo termičko ponašanje uzoraka. Na Slici 4.19. su prikazane DSC krivulje uzorka ZIF-8 i fotokatalizatora CAT-2. Krivulje oba uzorka sadrže pikove okrenute prema dolje, što ukazuje na apsorpciju topline od strane uzorka prilikom promjene temperature, tj. na endotermni proces. Endotermni pikovi su okrenuti prema dolje, dakle u smjeru suprotnom od očekivanog, jer je protok topline mjerenih uzoraka manji od onoga referentnog materijala. Kako se radi o endotermnom pik, površina ispod njega odgovara promjeni latentne topline taljenja uzorka (ΔH_m), koja za ZIF-8 iznosi $26,66 \text{ J g}^{-1}$, a za CAT-2 $20,36 \text{ J g}^{-1}$. Osim toga, ta površina, a time i ΔH_m , proporcionalna je količini kristalita (kristalnih zrna) u uzorku. Prema tome, polazni materijal ZIF-8 posjeduje veći stupanj kristalnosti, odnosno veću strukturnu uređenost od fotokatalizatora CAT-2. Također su navedene i temperature taljenja kristala; za ZIF-8 je niža i iznosi $T_m = 178,66 \text{ }^\circ\text{C}$, a za CAT-2 $T_m = 212,27 \text{ }^\circ\text{C}$.



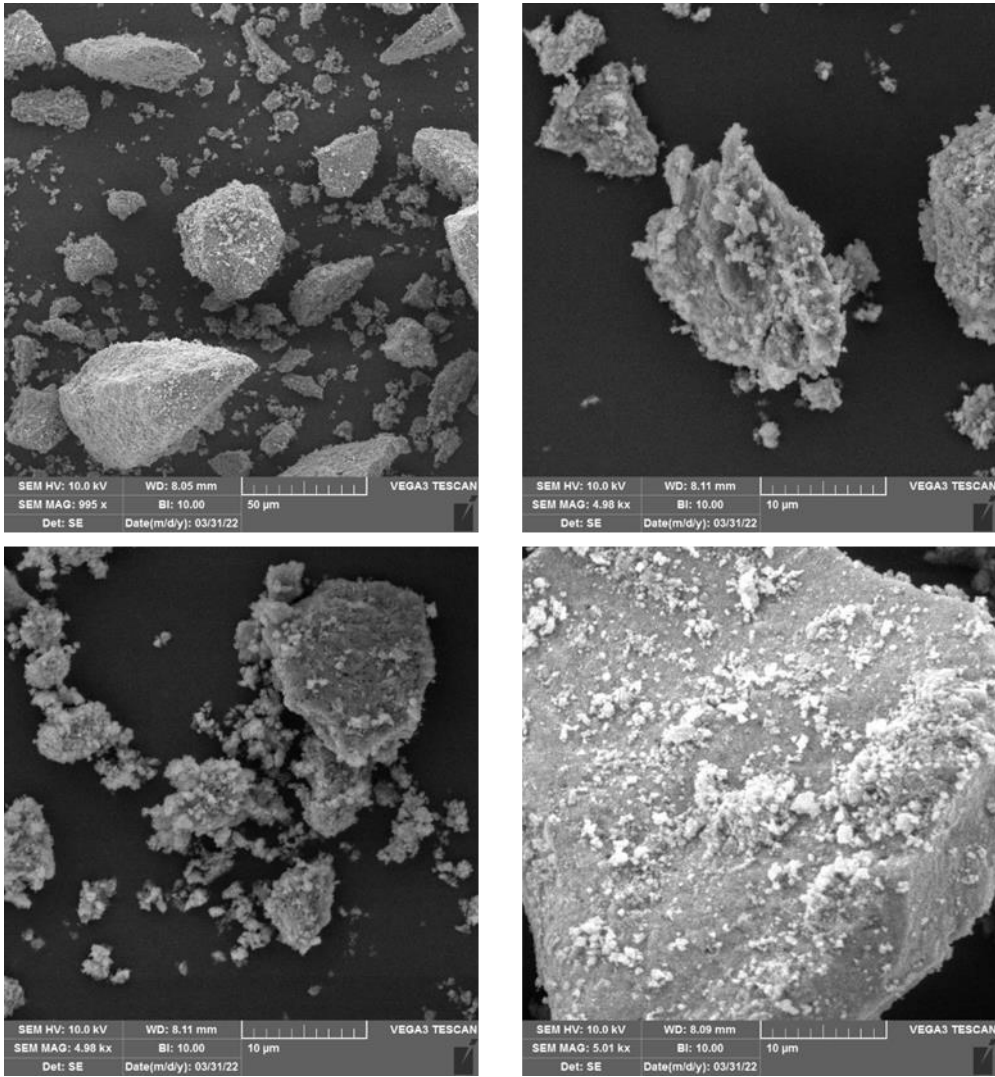
Slika 4.19. Pretražna kalorimetrijska analiza uzorka ZIF-a i fotokatalizatora (CAT-2)

4.6. Karakterizacija morfologije uzoraka

Da bi se odredila morfologija i veličina čestica, provedena je SEM analiza i analiza raspodjele veličina čestica laserskom difrakcijom. SEM slike za ZIF-8 (Slika 4.20.) pokazuju da ove čestice tvore aglomerate veličine između 10 i 25 μm . Veličina samih kristala ZIF-8 iznosi do 1 μm . Ovo je potvrđeno laserskom difrakcijom te se na slici 4.22. može vidjeti brojčana raspodjela veličina čestica ZIF-8. 90 % čestica ne prelazi veličinu od 1.2 μm dok najveći broj čestica ne prelazi veličinu od 0,4 μm . Kod uzorka CAT-2, na slici 4.21. vidi se da čestice tvore aglomerate veličine do 50 μm pa i više. Na slikama 4.23. i 4.24. koje se odnose na brojčanu raspodjelu veličina čestica uzoraka CAT-2 i CAT-2-CALC vidi se da su iste približno jednako raspoređene te da žarenje ne utječe na veličinu i raspodjelu veličina čestica. 90 % čestica je veličine do 0,75 μm , što također upućuje na smanjenje čestica prilikom hidrotermalne sinteze te se može primijetiti pomak pika raspodjele veličina čestica u lijevo, odnosno prema manjim vrijednostima veličina čestica. Važno je napomenuti da se laserska difrakcija na uređaju Mastersizer 2000 provodi raspršivanjem čestica u redestiliranoj vodi, dok se SEM analiza vrši na suhim uzorcima pa se aglomeracija čestica uzoraka može odrediti samo na slikama dobivenima skenirajućim elektronskim mikroskopom.

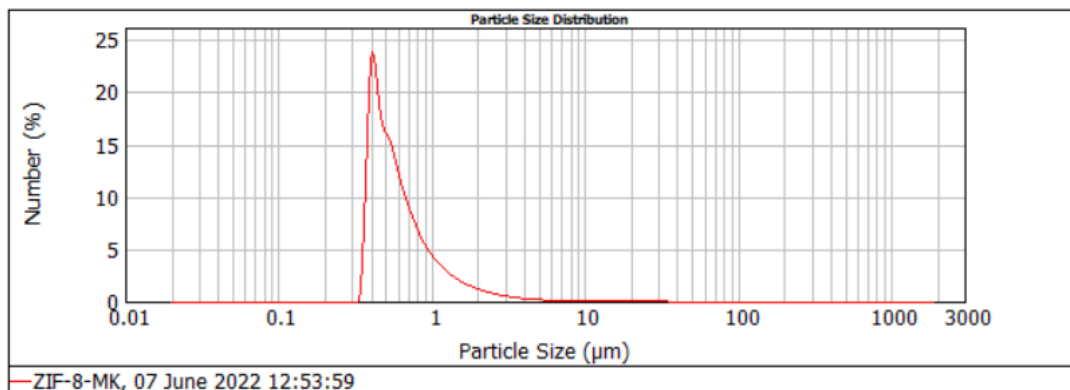


Slika 4.20. SEM slika uzorka ZIF-8



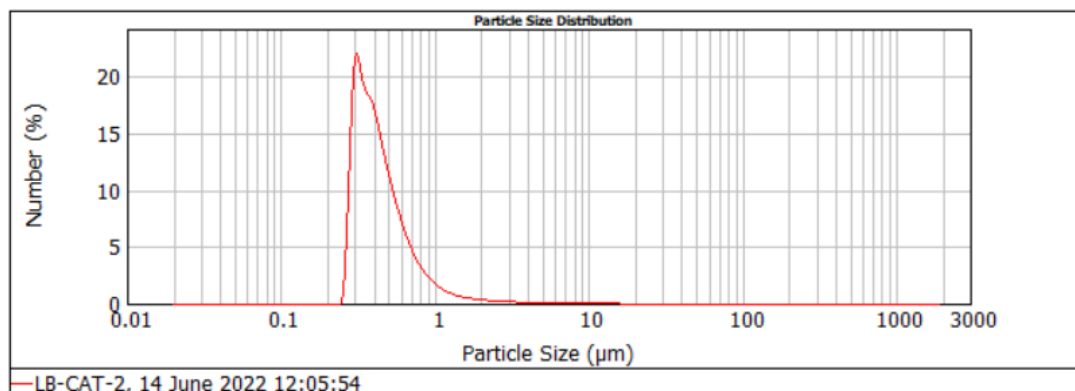
Slika 4.21. SEM slika uzorka CAT-2

d(0.1): 0.393 um d(0.5): 0.540 um d(0.9): 1.221 um



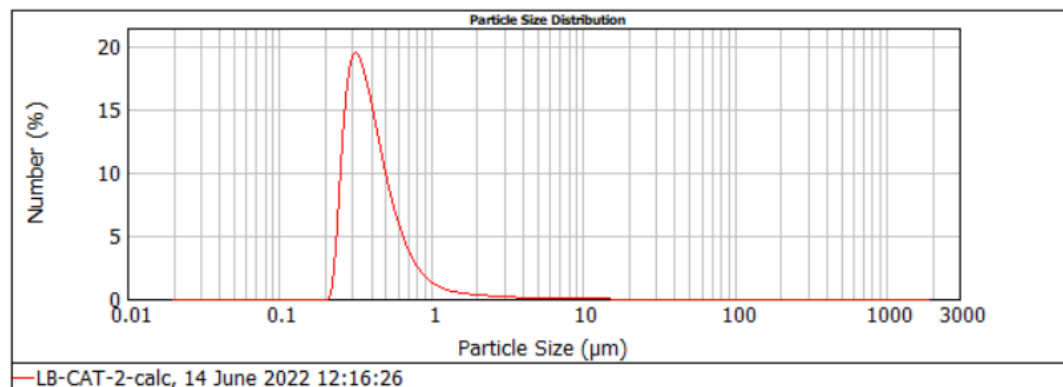
Slika 4.22. Brojčana raspodjela veličina čestica ZIF-8

d(0.1): 0.293 um d(0.5): 0.399 um d(0.9): 0.744 um



Slika 4.23. Brojčana raspodjela veličina čestica CAT-2

d(0.1): 0.269 um d(0.5): 0.373 um d(0.9): 0.693 um



Slika 4.24. Brojčana raspodjela veličina čestica CAT-2-CALC

4.7. Eksperimentalni rezultati (HPLC i TOC)

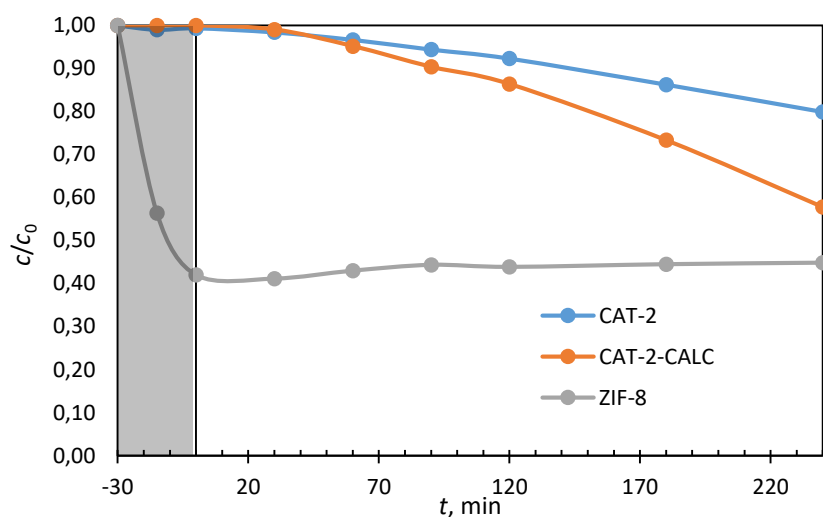
Nakon karakterizacije navedenih uzoraka, ispitana je njihova aktivnost kao fotokatalizatora u razgradnji neonikotinoidnog pesticida imidakloprida upotrebom Pen Ray lampe s UV zračenjem te njihova sposobnost adsorpcije imidakloprida. U Tablici 4.1. navedena je promjena koncentracije imidakloprida u sustavu s Pen Ray lampom dok su u Tablici 4.2. navedeni rezultati ispitivanja adsorpcije imidakloprida. Već je ranije napomenuto da ZIF-8 nije fotokatalitički aktivan te da je njegov energetski procjep izrazito velik, no pokazao se izrazito dobrim adsorbensom za modelnu komponentu, što se može vidjeti i na Slici 4.26. Na istoj se slici može vidjeti da katalizatori CAT-2 i CAT-2 CALC imaju smanjenu sposobnost adsorpcije imidakloprida. S druge strane, CAT-2 i CAT-2-CALC pokazali su bolju fotokatalitičku aktivnost, dok se kod ZIF-8 primjećuje da nakon određenog vremena u sustavu s Pen Ray lampom umjesto fotokatalitičkog procesa kreće desorpcija imidakloprida (Slika 4.25.). Mogući razlog smanjene adsorpcijske učinkovitosti je veliki udio anataza (> 90 %) koji pokriva površinu ZIF-8 te sama modelna komponenta ne može prodrijeti kroz sloj anataza da bi došlo do adsorpcije na ZIF-8. Uspoređujući CAT-2 i CAT-2-CALC, iako strukturno nisu različiti, za razgradnju imidakloprida boljim se pokazao CAT-2-CALC. Potencijalan razlog tome je dodatno smanjenje energetskog procjepa uzorkovanog žarenjem da bi se proizveo CAT-2-CALC.

Tablica 4.1. Promjena početne koncentracije imidakloprida u sustavu s Pen Ray lampom korištenjem ZIF-8, CAT-2 i CAT-2-CALC fotokatalizatora

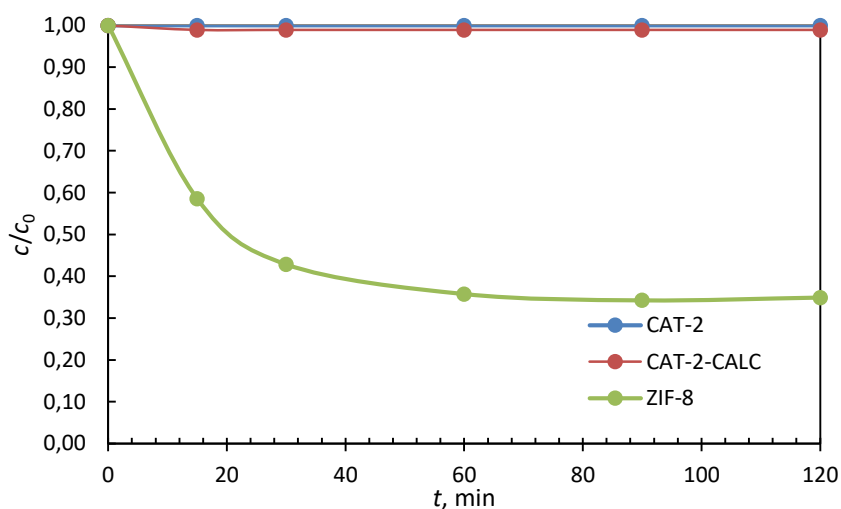
| <i>Pen Ray</i> | | | |
|----------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| <i>t</i> , min | <i>c</i> (ZIF-8), ppm | <i>c</i> (CAT-2), ppm | <i>c</i> (CAT-2-CALC), ppm |
| -30 | 11.521 | 10.473 | 9.882 |
| -15 | 6.500 | 10.369 | 9.952 |
| 0 | 4.840 | 10.406 | 10.047 |
| 30 | 4.741 | 10.306 | 9.788 |
| 60 | 4.954 | 10.124 | 9.407 |
| 90 | 5.110 | 9.887 | 8.931 |
| 120 | 5.056 | 9.668 | 8.537 |
| 180 | 5.127 | 9.033 | 7.247 |
| 240 | 5.168 | 8.368 | 5.711 |

Tablica 4.2. Promjena početne koncentracije imidakloprida za ispitivanje adsorpcije ZIF-8, CAT-2 i CAT-2-CALC

| <i>Adsorpcija</i> | | | |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| <i>t, min</i> | <i>c (ZIF-8), ppm</i> | <i>c (CAT-2), ppm</i> | <i>c (CAT-2-CALC), ppm</i> |
| 0 | 11.588 | 10.492 | 9.942 |
| 15 | 6.785 | 10.495 | 9.972 |
| 30 | 4.967 | 10.495 | 10.052 |
| 60 | 4.145 | 10.470 | 9.977 |
| 90 | 3.970 | 10.501 | 10.049 |
| 120 | 4.048 | 10.498 | 10.073 |



Slika 4.25. Usporedba učinkovitosti fotokatalize korištenih katalizatora (sivo obojano područje predstavlja dio reakcije u odsutstvu svjetlosti, tj. vrijeme u kojem se odvija adsorpcija)



Slika 4.26. Usporedba učinkovitosti adsorpcije korištenih katalizatora

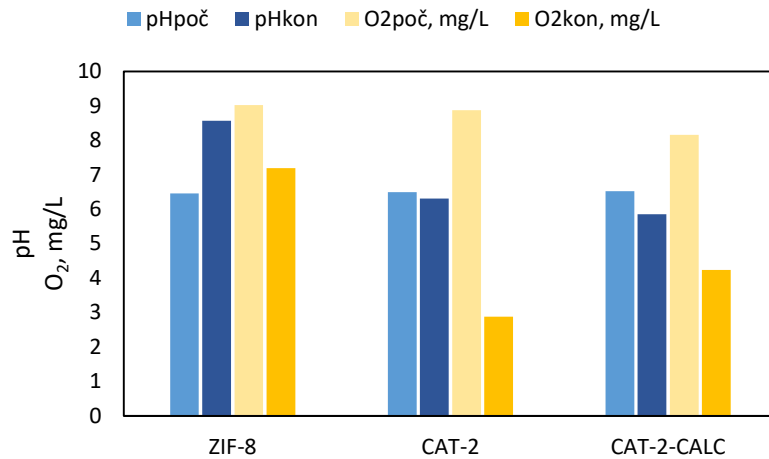
U tablicama 4.3. i 4.4. prikazane su promjene pH, koncentracije otopljenog kisika i neotplinjivog organskog ugljika (NPOC) prije početka reakcije fotokatalize i adsorpcije te po završetku istih. Usporedbom početnih i konačnih vrijednosti O₂, može se vidjeti da se kod obje vrste reakcija (Slike 4.27. i 4.29.) koncentracija otopljenog kisika smanjuje, a vjerojatan razlog tome je uklanjanje elektrona i nastanak superoksidnih radikala te blago povišenje temperature tijekom reakcije uzrokovano Pen Ray lampom. Može se vidjeti da NPOC, suprotno očekivanjima, na kraju obiju reakcija za svaki uzorak poraste (Slike 4.28. i 4.30.). Vjerojatno je da su fotokatalitičkim raspadom imidakloprida djelovanjem slobodnih radikala (što se vidi iz HPLC analize) dominantni produkti zapravo međuprodukti oksidacije [46], a ne konačni produkti fotokatalitičke razgradnje, CO₂ i voda. Također, povećanje vrijednosti NPOC-a nakon reakcije fotokatalize i adsorpcije upućuje na prisutnosti organskih ostataka reaktanata za sintezu katalizatora ili međuprodukata sinteze koji se tijekom reakcije otpuštaju u reakcijsku smjesu te mogu i ometati sam tijek fotokatalize blokirajući aktivne centre fotokatalizatora.

Tablica 4.3. pH, koncentracija otopljenog kisika i TOC vrijednosti na početku i na kraju provedbe fotokatalitičke razgradnje imidakloprida u sustavu s Pen Ray lampom

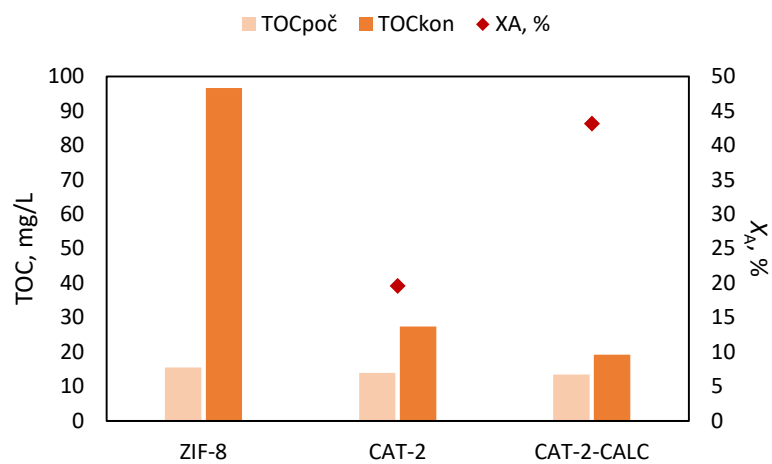
| <i>Pen Ray</i> | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| | <i>c</i> (ZIF-8), ppm | <i>c</i> (CAT-2), ppm | <i>c</i> (CAT-2-CALC), ppm |
| pH _{poč} | 6.458 | 6.496 | 6.520 |
| pH _{kraj} | 8.570 | 6.308 | 5.853 |
| O ₂ _{poč} , mg/L | 9.02 | 8.87 | 8.16 |
| O ₂ _{kraj} , mg/L | 7.19 | 2.88 | 4.24 |
| NPOC _{poč} , mg/L | 15.44 | 13.94 | 13.40 |
| NPOC _{kraj} , mg/L | 96.63 | 27.35 | 19.18 |

Tablica 4.4. pH, koncentracija otopljenog kisika i NPOC vrijednosti na početku i na kraju ispitivanja adsorpcije

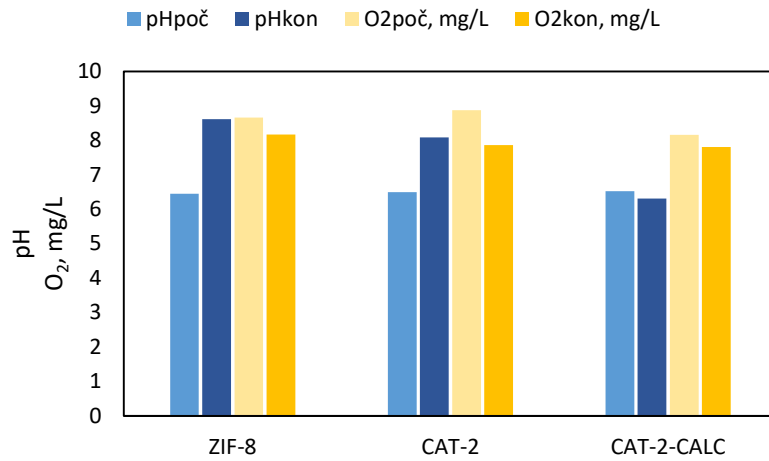
| <i>Adsorpcija</i> | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| | <i>c</i> (ZIF-8), ppm | <i>c</i> (CAT-2), ppm | <i>c</i> (CAT-2-CALC), ppm |
| pH _{poč} | 6.447 | 6.496 | 6.520 |
| pH _{kraj} | 8.616 | 8.081 | 6.308 |
| O ₂ _{poč} , mg/L | 8.66 | 8.87 | 8.16 |
| O ₂ _{kraj} , mg/L | 8.17 | 7.86 | 7.80 |
| NPOC _{poč} , mg/L | 15.27 | 13.94 | 13.40 |
| NPOC _{kraj} , mg/L | 68.26 | 24.20 | 17.63 |



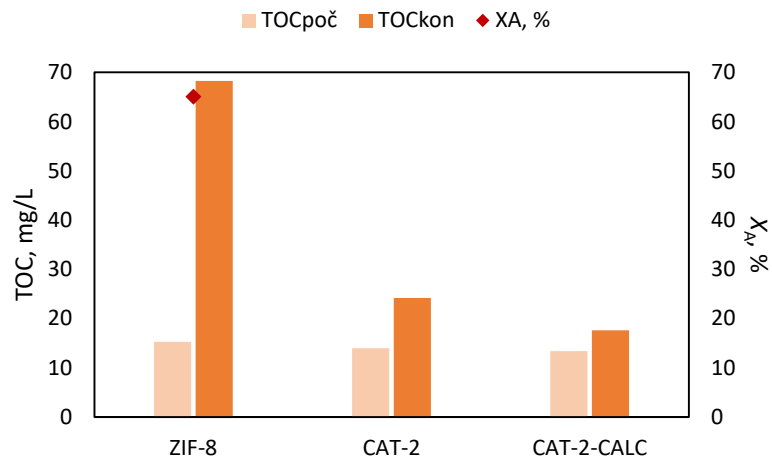
Slika 4.27. Usporedba početnih i konačnih vrijednosti pH te početnih i konačnih vrijednosti koncentracije otopljenog kisika u procesu fotokatalitičke razgradnje



Slika 4.28. Usporedba početnih i konačnih vrijednosti NPOC u procesu fotokatalitičke razgradnje te utjecaj različitih katalizatora na konverziju imidakloprida



Slika 4.29. Usporedba početnih i konačnih vrijednosti pH te početnih i konačnih vrijednosti koncentracije otopljenog kisika u procesu adsorpcije



Slika 4.30. Usporedba početnih i konačnih vrijednosti NPOC u procesu adsorpcije te utjecaj različitih katalizatora na konverziju imidakloprida

5. ZAKLJUČAK

Onečišćenje okoliša, posebice vodnoga ekosustava predstavlja jedan od najvećih problema suvremene industrijske prakse i svjetske ekonomije. Posebnu opasnost za okoliš predstavljaju tvari organskog podrijetla poput farmaceutika, pesticida, fenola, polifenola i srodnih spojeva. Zbog povećane proizvodnje i upotrebe neonikotinoidnih pesticida, posljednjih nekoliko godina povećana je zabrinutost javnosti i istraživača zbog njihovog štetnog utjecaja na neciljane organizme. Stoga se velik broj znanstvenih istraživanja bavi razvojem naprednih tehnologija za učinkovito pročišćavanje otpadnih vodenih efluenata koji sadrže postojeće i za okoliš neprihvatljive spojeve. U sklopu takvih tehnologija za uklanjanje organskih onečišćivala posebno se učinkovito pokazala heterogena fotokataliza koja se najčešće provodi u prisutnosti čvrstih poluvodičkih materijala, poput titanijevog dioksida.

Zahvaljujući dobroj stabilnosti, niskoj cijeni, sigurnosti za ljude i okoliš i drugim povoljnim svojstvima, titanijev dioksid je najčešće korišten katalizator, uspješan u velikom broju reakcija fotokatalitičke razgradnje organskih spojeva. Međutim, njegova primjena je ograničena, prvenstveno jer je aktivan samo pod UV zračenjem zbog velike zabranjene zone, odnosno energetskog procjepa zbog kojeg ne može apsorbirati zračenje valne duljine veće od 385 nm za rutilnu fazu ili 400 nm za anataznu fazu te zbog brze rekombinacije parova elektron-šupljina.

Jedan od načina poboljšanja fotokatalitičke učinkovitosti TiO_2 je smanjenje energetskog procjepa kako bi se omogućila apsorpcija vidljive svjetlosti, najčešće stvaranjem heterospojeva, što je i bio cilj ovog rada. Metodom hidrotermalne sinteze pripremljen je hibridni fotokatalizator integracijom TiO_2 i ZIF-8 (vrsta metalno-organskog okvira sa strukturom nalik zeolitima) kojemu je dodijeljen naziv CAT-2, a zatim je dio produkta podvrgnut žarenju pri 200 °C i nazvan je CAT-2-CALC. Provedena je karakterizacija fotokatalizatora različitim analitičkim tehnikama i dobiveni su sljedeći rezultati:

- Metoda rendgenske difrakcije na prahu (XRD) i IR spektrometrija pokazale su da u novonastalom katalizatoru značajan udio otpada na titanij dioksid u kristalnom obliku anataza, a struktura katalizatora ostaje nepromijenjena nakon reakcija.
- UV/Vis spektrometrijom su dobiveni spektri i određene su vrijednosti energetskih procjepa; nanošenjem TiO_2 na površinu ZIF-8 tijekom sinteze CAT-2 postignuto je smanjenje energetskog procjepa ZIF-8 (sa 5,2 na 3,5 eV), a žarenjem se energetski procjep dodatno smanjio ($E_g = 3,4$ eV).

- Termogravimetrijskom analizom (TGA) se ispitala termička stabilnost uzoraka u struji zraka i dušika i utvrđeno je da su i ZIF-8 i CAT-2 stabilniji u inertnoj atmosferi, odnosno u struji dušika, gdje do značajnijeg raspada i gubitka mase dolazi pri višim temperaturama nego u struji zraka.
- Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) ispitano je termičko ponašanje uzoraka i pokazalo se da polazni materijal, ZIF-8, ima veću latentnu toplinu taljenja ($26,66 \text{ J g}^{-1}$) od CAT-2 ($20,36 \text{ J g}^{-1}$), a samim time i veći stupanj kristalnosti, dok je temperatura taljenja kristala veća za CAT-2.
- Primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i analize raspodjele veličina čestica laserskom difrakcijom utvrdilo se da CAT-2 ima manje čestice od ZIF-8, što ukazuje na smanjenje čestica usred hidrotermalne sinteze. Također, čestice uzorka CAT-2 tvore veće aglomerate ($50 \text{ }\mu\text{m}$ i više) od čestica uzorka ZIF-8 ($10\text{-}25 \text{ }\mu\text{m}$). Usporedbom CAT-2 i CAT-2-CALC se utvrdilo da žarenje nije utjecalo na veličine čestica.

Nakon karakterizacije, ispitana je aktivnost uzoraka u fotorazgradnji imidakloprida pod UV zračenjem (kao izvor se koristila Pen Ray lampa) te sposobnost adsorpcije imidakloprida (u sustavu bez svjetla). Polazni materijal ZIF-8 nije fotokatalitički aktivan, ali je jako dobar adsorbens. Iako CAT-2 i CAT-2-CALC nemaju različitu strukturu, uočena je razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti koja se može objasniti smanjenjem energetske procjepa zbog kojeg se CAT-2-CALC pokazao boljim fotokatalizatorom za razgradnju imidakloprida. Oba uzorka, CAT-2 i CAT-2-CALC, pokazali su lošiju sposobnost adsorpcije imidakloprida u odnosu na polazni materijal ZIF-8, što se objašnjava velikim udjelom anataza ($> 90 \%$) koji pokriva površinu ZIF-8, čime blokira prodiranje imidakloprida kroz nastali sloj i posljedično sprječava njegovu adsorpciju na ZIF-8.

6. ZAHVALE

Zahvaljujemo se našoj mentorici, dr. sc. Marini Duplančić, na stručnom vodstvu tijekom pisanja ovog rada, susretljivosti i strpljenju te na ugodnoj radnoj atmosferi tijekom ispitivanja u laboratoriju. Također se zahvaljujemo prof. dr. sc. Vesni Tomašić na mogućnosti rada na ovom projektu te razvijanju naših ideja i kompetencija.

Veliko hvala dr. sc. Ani Palčić s Instituta Ruđer Bošković na podršci tijekom provođenja naših ideja u djelo od samog početka ideja te na pruženim mogućnostima rada na različitim instrumentima.

Hvala i prof. dr. sc. Jeleni Macan i prof. dr. sc. Mireli Leskovic za izdvojeno vrijeme i pomoć u prikupljanju dodatnih znanja i informacija potrebnih u ovome radu.

Hvala Vam što ste nam pokazale čemu težiti kao žene u znanosti.

7. LITERATURA

- [1] Mahmood, I., Imadi, S. R., Shazadi, K., Gul, A., Hakeem, K. R., Effects of Pesticides on Environment, u: Hakeem, K. R., Akhtar, M. S., Akmar Abdullah, S. N., Plant, Soil and Microbes: Volume 1: Implications in Crop Science, Springer International, New York, London, 2016., str. 253–269.
- [2] Enesca, A., The Influence of Photocatalytic Reactors Design and Operating Parameters on the Wastewater Organic Pollutants Removal—A Mini-Review, *Catalysts*, 11 (2021) 556.
- [3] Lushchak, V. I., Matviishyn, T. M., Husak, V. V., Storey, J. M., Storey, K. B., Pesticide toxicity: A mechanistic approach, *EXCLI Journal*, 17 (2018) 1101-1136.
- [4] Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-onazi, W. A., Algarni, T. S., Almarri, A. H., Al-Mohaimed, A. M., Pesticides in Drinking Water—A Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18 (2021) 468.
- [5] Horsak, R. D., Bedient, P. B., Hamilton, M. C., Thomas, F. B., Pesticides, u: Morrison, R. D., Murphy, B. L., Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide 1st ed., Academic Press, 2005., str. 143-165.
- [6] Aydinalp, C., Porca, M. M., The effects of pesticides in water resources, *J. Cent. Eur. Agric.*, 5 (2004) 5-12.
- [7] Seifert, J., Neonicotinoids, u: Wexler, P., Encyclopedia of Toxicology, 3rd ed., Academic Press, Amsterdam, London, 2014., str. 477-482.
- [8] Ensley, S. M., Neonicotinoids, u: Gupta, R. C., Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles, 3rd ed., Academic Press, London, 2018., str. 521-524.
- [9] Selvam, V., Srinivasan, S., Neonicotinoid Poisoning and Management, *Indian J. Crit. Care Med.* (2019) 260-262.
- [10] Millar, N. S., Denholm, I., Nicotinic acetylcholine receptors: targets for commercially important insecticides, *Invert. Neurosci.*, 7 (2007) 53–66.
- [11] Sheets, L. P. Imidacloprid: A Neonicotinoid Insecticide, u: Krieger, R., Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology, 3rd ed., Academic Press, Amsterdam, London, 2010., str. 2055-2064.

- [12] Ahmari, H., Heris, S. Z., Khayyat, M. H., The effect of titanium dioxide nanoparticles and UV irradiation on photocatalytic degradation of Imidaclopride, *Environ. Technol.*, 39 (2017) 536–547.
- [13] Imidacloprid, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Imidacloprid> (pristup 15. lipnja 2022.)
- [14] PPDB:Pesticide Properties Data Base, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/397.htm> (pristup 15. lipnja 2022.)
- [15] Kušić, H., Napredne oksidacijske tehnologije, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021., str. 9-22.
- [16] Rayaroth, M. P., Aravindakumar, C. T., Shah, N. S., Boczkaj, G., Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review, *Chem. Eng. J.*, 430 (2022) 133002.
- [17] Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A., Argirusis, C., Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review, *ChemEngineering* 2022, 6 (2022) 8.
- [18] Quiroz, M. A., Bandala, E. R., Martínez-Huitle, C. A., Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, u: Stoycheva, M., Pesticides - Formulations, Effects, Fate, IntechOpen, London, 2011., str. 685-730.
- [19] Foteinis, S., Chatzisyneon, E., Heterogeneous photocatalysis for water purification, u: Boukherroub, R., Ogale, S. B., Robertson, N., Nanostructured Photocatalysts, Elsevier, 2020., str. 75–97.
- [20] Haq, A. u., Saeed, M., Khan, S. G., Ibrahim, M., Photocatalytic Applications of Titanium Dioxide (TiO₂), u: Ali, H. M., Titanium Dioxide - Advances and Applications, IntechOpen, London, 2022., str. 63-83.
- [21] EL-Saeid, M. H., BaQais, A., Alshabanat, M., Study of the Photocatalytic Degradation of Highly Abundant Pesticides in Agricultural Soils, *Molecules*, 27 (2022) 634.
- [22] Zelić, I. E., Gilja, V., Grčić, I., Tomašić, V., Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, *Kem. Ind.*, 70 (2021) 275–292.

- [23] Bouchy, M., Zahraa, O., Photocatalytic reactors, *Int. J. Photoenergy*, 5 (2003) 191–197.
- [24] Singh, S. K., Mishra, P. K., Upadhyay, S. N., Recent developments in photocatalytic degradation of insecticides and pesticides, *Rev. Chem. Eng.* (2021), doi:10.1515/revce-2020-0074
- [25] Hadei, M., Mesdaghinia, A., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Rabbani, S., Naddafi, K., A comprehensive systematic review of photocatalytic degradation of pesticides using nano TiO₂, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28 (2021) 13055–13071.
- [26] Dharma, H. N. C., Jaafar, J., Widiastuti, N., Matsuyama, H., Rajabsadeh, S., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Jafri, N. N. M., Suhaimin, N. S., Nasir, A. M., Alias, N. H., A Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment, *Membranes*, 12 (2022) 345.
- [27] Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., Godbert, N., Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, u: Yang, D., Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment, IntechOpen, London, 2018., str. 57-80.
- [28] Mouchaham, G., Wang, S., Serre, C., The Stability of Metal–Organic Frameworks, u: García, H., Navalón, S., Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis, 1st Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2018., str. 1-28.
- [29] Jing, H.-P., Wang, C.-C., Zhang, Y.-W., Wang, P., Li, R., Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8, *RSC Adv.*, 4 (2014) 54454–54462.
- [30] Fu, N., X., Synthesis of Double-Shell Hollow TiO₂@ZIF-8 Nanoparticles With Enhanced Photocatalytic Activities, *Front. Chem.*, 8 (2020) 578847.
- [31] Chen, B., Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and their derivatives: synthesis and energy related applications, Doctoral Thesis, University of Exeter, Exeter, 2016.
- [32] Lee, Y.-R., Jang, M.-S., Cho, H.-Y., Kwon, H.-J., Kim, S., Ahn, W.-S., ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chem. Eng. J.*, 271 (2015) 276–280.
- [33] Dai, H., Yuan, X., Jiang, L., Wang, H., Zhang, J., Zhang, J., Xiong, T., Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective, *Coord. Chem. Rev.*, 441 (2021) 213985.

- [34] Li, R., Li, W., Jin, C., He, Q., & Wang, Y., Fabrication of ZIF-8@TiO₂ micron composite via hydrothermal method with enhanced absorption and photocatalytic activities in tetracycline degradation. *J. Alloys Compd.*, 825 (2020) 154008.
- [35] Martinez, V., Karadeniz, B., Biliškov, N., Lončarić, I., Muratović, S., Žilić, D., Avsoshenko, S. M., Roslova, M., Popov, A. A., Užarević, K., Tunable Fulleretic Sodalite MOFs: Highly Efficient and Controllable Entrapment of C₆₀ Fullerene via Mechanochemistry. *Chem. of Mater.*, 32 (2020) 10628-10640.
- [36] Kurajica, S., Rendgenska difrakcija na prahu, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [37] Ashenhurst, J., Infrared Spectroscopy: A Quick Primer On Interpreting Spectra, https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/ (pristup 19. lipnja 2022.)
- [38] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Introduction to Spectroscopy, 3rd ed., Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001., str. 353-356.
- [39] Abraham, J., Mohammed, A. P., Ajith Kumar, M. P., George, S. C., Thomas, S., Thermoanalytical Techniques of Nanomaterials, u: Bhagyaraj, S. M., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Characterization of Nanomaterials, 1st ed., Woodhead Publishing, Cambridge, 2018., str. 213-236.
- [40] Stojanović, Z., Marković, S., Uskoković, D., Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, *Novi materijali* 19 (2010) 5.
- [41] James, J. B., Lin, Y. S., Kinetics of ZIF-8 Thermal Decomposition in Inert, Oxidizing, and Reducing Environments, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 14015–14026.
- [42] Wang, S., Zhang, S., Study on the Structure Activity Relationship of ZIF-8 Synthesis and Thermal Stability, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 27 (2017) 1317-1322.
- [43] Wang, K., Zhuo, Y., Chen, J., Gao, D., Ren, Y., Wang, C., Qi, Z., Crystalline phase regulation of anatase–rutile TiO₂ for the enhancement of photocatalytic activity, *RSC Adv.*, 10 (2020) 43592.
- [44] Wu, C., Xie, D., Mei, Y., Xiu, Z., Poduska, K. M., Li, D., Xu, B., Sun, D., Unveiling thermolysis natures of ZIF-8 and ZIF-67 employing in situ structural characterizations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2019), , DOI: 10.1039/C9CP02582K

[45] Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., Tyagi, S., Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug, *J. Drug Delivery Sci. Technol.*, 41 (2017) 106–112.

[46] Tichapondwa, S. M., Newman, J. P., Kubheka, O., Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* (2020) 102900.

8. SAŽETAK

Lucija Bogdan, Patricija Hršak

Priprema, karakterizacija i primjena $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ hibridnog fotokatalizatora za fotorazgradnju insekticida imidakloprida

Široka upotreba pesticida u poljoprivredi, industriji i kućanstvima dovela je do njihovog prekomjernog ispuštanja u okoliš i posljedičnog onečišćenja vode, tla i zraka. Uklanjanje pesticida i drugih organskih onečišćivala iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda konvencionalnim metodama pokazalo je važna ograničenja zbog postojanosti ovih molekula i nastanka sekundarnog onečišćenja. Kao ekološki prihvatljiva alternativa za uklanjanje organskih onečišćivala razvijaju se napredni oksidacijski procesi, u sklopu kojih se fotokataliza ističe kao najprikladnija tehnika za tretiranje pesticida zbog svoje jednostavnosti i održivosti. Titanijev dioksid dobro je poznat fotokatalizator sposoban za razgradnju širokog raspona onečišćujućih organskih spojeva. Ipak, problemi poput velike brzine rekombinacije parova elektron-šupljina, velikog energetskeg procjepa i aktivnosti na području UV zračenja ograničavaju njegovu upotrebu. Moguće rješenje je modificiranje TiO_2 stvaranjem kompozitnih spojeva s metalno-organskim okvirima (MOF) koji bi zadržali odlične poluvodičke karakteristike TiO_2 , u kombinaciji sa velikom specifičnom površinom i poroznom strukturom MOF-ova. Metalno – organski okviri su porozni materijali periodičnih struktura koji se sastoje od metalnog centra i organskih mostno vezanih liganada. Zbog svoje pravilne veličine pora podložnih kontroli veličine i nezasićenih veza na metalu, idealni su za primjenu koja uključuje pročišćavanje plinova i voda. Kombinacijom navedenih karakteristika TiO_2 i MOF-ova teoretski je moguće ostvariti maksimalni učinak fotokatalitičke razgradnje pesticida.

Cilj ovog rada bio je priprema i karakterizacija hibridnog $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ fotokatalizatora, a zatim testiranje istog u sustavu za fotokatalitičku razgradnju neonicotinoidnog pesticida imidakloprida. Također je provedeno i ispitivanje adsorpcije imidakloprida na površinu čestica fotokatalizatora. Rezultati XRD i IR analize su omogućili uvid u strukturu katalizatora, dok su rezultati UV/Vis analize pokazali da je kombiniranjem ZIF-8 i TiO_2 postignuto smanjenje energetskeg procjepa. Termičkim metodama analize (DSC i TGA) ispitani su termičko ponašanje i stabilnost uzoraka, a za određivanje morfologije i veličine čestica korištene su SEM analiza te analiza raspodjele veličine čestica. Na kraju, nakon provedenih reakcija fotokatalitičke razgradnje i adsorpcije, iz rezultata dobivenih HPLC i TOC analizom izvedeni

su zaključci o uspješnosti poboljšanja fotokatalitičkih i adsorpcijskih sposobnosti TiO₂/ZIF-8 kompozita u odnosu na polazni materijal.

Ključne riječi: imidaklopid, fotokatalitička razgradnja, TiO₂, ZIF-8

9. SUMMARY

Lucija Bogdan, Patricija Hršak

Preparation, characterization and application of TiO₂/ZIF-8 hybrid photocatalyst for photodegradation of imidacloprid insecticide

Widespread use of pesticides in agriculture, industry and households has led to their excessive release into the environment and consequent pollution of water, soil and air. Removal of pesticides and other organic pollutants from industrial and municipal wastewater by conventional methods has shown important limitations due to the persistence of these molecules and the occurrence of secondary contamination. As an environmentally friendly alternative for the removal of organic pollutants, advanced oxidation processes are being developed, among which photocatalysis stands out as the most suitable technique for pesticide treatment due to its simplicity and sustainability. TiO₂ is a well-known photocatalyst capable of degrading a wide range of contaminating organic compounds. However, problems such as the high rate of electron-hole recombination, wide band gap, and photocatalyst activity limited to the UV region limit its use. A possible solution is to modify TiO₂ by creating composite compounds with metal-organic frameworks (MOFs), that would retain the excellent semiconductive characteristics of TiO₂, in combination with large surface area and porous structure of MOFs. Metal-organic frameworks are porous materials of periodic structures consisting of a metal center and organic bridge – bound ligands. Due to their ordered pore size subject to size control and unsaturated bonds on the metal, they are ideal for applications involving gas and water purification. By combining the aforementioned characteristics of both TiO₂ and MOFs, it is theoretically achievable to maximize the effect of photocatalytic degradation of pesticides.

The aim of this study was to prepare and characterize a hybrid TiO₂/ZIF-8 photocatalyst, and then test it in the system for photocatalytic degradation of the neonicotinoid pesticide imidacloprid. An adsorption assay of imidacloprid to the surface of photocatalyst particles was also performed. The results of XRD and IR analysis provided insight into the structure of the catalyst, while the results of UV/Vis analysis showed that by combining ZIF-8 and TiO₂ narrowing of the band gap was achieved. Thermal analysis methods (DSC and TGA) were used to examine the thermal behavior and stability of the samples, and SEM analysis and particle size distribution analysis were used to determine the morphology and particle size. Finally, after the photocatalytic degradation and adsorption reactions, based on the results obtained by HPLC

and TOC analysis, conclusions were drawn on the effectiveness of improving the photocatalytic and adsorption capabilities of TiO₂/ZIF-8 composites compared to the starting material.

Key words: imidacloprid, photocatalytic degradation, TiO₂, ZIF-8