

Универзитет у Београду
Факултет за физичку хемију



Анка Д. Јевремовић

**Оптимизација зеолита (FAU, BEA и MFI) за
уклањање пестицида из водених
средина**

Докторска дисертација

Београд, 2023.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry



Anka D. Jevremović

Zeolite optimization (FAU, BEA and MFI) for pesticide removal from aquatic environments

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Ментор: **др Маја Милојевић-Ракић, ванредни професор**
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

Чланови комисије:

1. **др Љубиша Игњатовић, редовни професор**
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

2. **др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор**
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

3. **др Ана Поповић-Бијелић, ванредни професор**
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

4. **др Даница Бајук-Богдановић, виши научни сарадник**
Универзитет у Београду-Факултет за физичку хемију

5. **др Снежана Ускоковић-Марковић, редовни професор**
Универзитет у Београду-Фармацеутски факултет

Датум одбране докторске дисертације: _____

Захвалница

Ова докторска дисертација је одрађена на Факултету за физичку хемију (ФФХ), под менторством др Маје Милојевић-Ракић, ванредне професорке ФФХ.

Испитивање цитотоксичности је одрађено на Факултету медицинских наука, Универзитета у Крагујевцу (Центар за молекуларну медицину и истраживање матичних ћелија) у сарадњи са ванр. проф. др Александром Арсенијевићем, микроскопија атомских сила је одрађена на Обједињеном институту за нуклеарна истраживања у Дубни, Русија у групи проф. др Григорија Арзумањана, док је метода физисорпције азота одрађена на Институту за хемију, у Темишвару, Румунија, у сарадњи са др Александром Попом.

Огромну захвалност дугујем својој менторки ванр. проф. др Маји Милојевић-Ракић, на несебичној помоћи, саветима, стрпљењу и огромној слободи коју ми је пружила у току израде ове докторске дисертације. Делећи своје искуство свакога дана, учинила је да рад у лабораторији буде диван. Завршетак ове тезе не би био могућ без ње и драго ми је да смо заједно дошле до циља.

Проф. др Љубиши Игњатовићу се захваљујем на помоћи, у току целокупних докторских студија и увођењу у свет хроматографије, саветима и детаљном прегледању докторске дисертације.

Др Даници Бајук-Богдановић, вишој научној сарадници ФФХ, захваљујем се на сваком истанчаном спектру, заједничким публикацијама, читању радова и тезе, исправкама и огромној помоћи коју ми је пружила на целом овом путу, кроз докторске студије.

Ванр. проф. др Бојани Недић Васиљевић се захваљујем на великој помоћи, труду и саветима у току целокупног истраживања.

Ванр. проф. др Ани Поповић-Бијелић и проф. др Снежани Ускоковић-Марковић се захваљујем на читању ове тезе, исправкама и саветима.

Ванр. проф. др Александру Арсенијевићу се захваљујем на целокупној обуци везаној за експерименте цитотоксичности, саветима и помоћи око сређивања резултата, др Александру Попи на сарадњи и резултатима физиосорпције азота, а проф. др Григорију Арзумањану, на примању у своју лабораторију, у којој сам се од првог дана осећала као у својој, и несебичној подршци на сваком кораку, саветима и великој помоћи.

Огромну захвалност дугујем својој породици, сестри која је била свемирска подршка и помоћ, тати који је показао стрпљење и помоћ, Стефану који је био стрпљив и пажљив, и прочитао целу тезу, Ђорђу, Марку, Сањи и Исидори на дружењу, шетњама и разговорима.

Мојим родитељима

Као највећим катализаторима целокупне реакције мог успеха



Мама, хвала што си ми приближила науку свакодневног живота и уткала љубав према истој. То ме је одредило у потпуности.

Оптимизација зеолита (FAU, BEA и MFI) за уклањање пестицида из водених средина

- Сажетак

Докторска дисертација се бави испитивањем уклањања пестицида из водених средина, порозним материјалима који су засновани на функционализованим, структурно различитим, FAU, BEA и MFI зеолитима, коришћењем адсорпције, као једноставне и ефикасне методе за пречишћавање површинских и отпадних вода. За функционализацију зеолита примењени су различити катјонски сурфактанати, јони метала и хетерополи-анјони. Оптимизацијом зеолита добијени су нови материјали: Y (FAU) зеолити функционализовани катјонским сурфактантима (бензалконијум-хлоридом, цетилпиридијум-хлоридом и тетрапропиламонијум-хлоридом); Y, β (BEA) и ZSM-5 (MFI) зеолити модификовани гвожђем, као и ZSM-5 зеолити модификовани калијум-волфрамофосфатом.

Испитана су адсорпциона својства оптимизованих FAU, BEA и MFI зеолита у адсорпцији загађујућих супстанци у воденим срединама: хербицида никосулфурана, инсектицида ацетамиприда и полифенола-танинске киселине. Такође су испитана и каталитичка својства зеолита модификованих гвожђем у хетерогеном Фентон систему за оксидацију пестицида, као и композита зеолита и калијум-волфрамофосфата у поступку дехидратације етанола за добијање етена. На крају, истражен је утицај добијених материјала на цитотоксичност одабраних пестицида.

У првом делу тезе је поред адсорпције пестицида на зеолитима, испитан и утицај консекутивне адсорпције полифенола на токсичност адсорбованог ацетамиприда. Показано је да танинска киселина није кључна за смањење токсичности инсектицида, већ да присуство зеолита највише утиче на вијабилност ћелија изложених дејству пестицида. Резултати су показали и значајан капацитет ових материјала као адсорбента у третману отпадних вода за уклањање танинске киселине.

У другом делу тезе размотрена је ефикасност физичких и хемијских метода за уклањање ацетамиприда, као и утицај тих метода на цитотоксичност. Као адсорбенти и катализатори у Фентон систему испитивани су Fe-модификовани зеолити припремљени поступком јонске измене три различита типа зеолита (MFI, BEA и FAU). Утврђено је да је врста зеолитске мреже кључна за специфичне примене у уклањању ацетамиприда. Fe-ZSM-5 зеолити доминантно индукују каталисану разградњу, Fe-Y зеолити адсорпцију, док су и адсорпција и каталитичка деградација ацетамиприда детектоване у присуству Fe- β зеолита. Закључено је да комбинација физичких и хемијских третмана за ремедијацију воде, представља метод за смањење токсичних ефеката пестицида у животној средини, уколико су адсорбенси базирани на зеолитима са гвожђем као ванмрежним катјоном.

У трећем делу су синтетисани бифункционални композити који су испитани као адсорбенти за никосулфурон и катализатори за добијања етена, важног прекурсора за хемијску индустрију. Нови композитни материјали су састављени од калијум-волфрамофосфата и ZSM-5 зеолита, а узорци су добијени различитим методама припреме узорака (калијум-волфрамофосфат је синтетисан *in situ* на зеолиту уз измену редоследа додавања прекурсора ради оптимизовања експерименталне процедуре) и

третмана након синтезе. Експерименти су показали да везивање калијум-волфрамофосфата за ZSM-5 зеолите различитих Si/Al односа, утиче на формирање активних центара за каталитичке и адсорпционе примене. Brønsted активна места су присутна у зеолитима и доприносе активности заједно са Lewis центрима који настају увођењем јона калијума, што доводи до побољшане стабилности и активности синтетисаних материјала у реакцији дехидратације етанола. Показано је да је садржај алуминијума у зеолиту у комбинацији са двостепеном *in situ* припремом калијум-волфрамофосфата као активне фазе, од изузетне важности за формирања изолованих центара активних и за каталитичке и за адсорпционе примене.

Резултати тезе недвосмислено указују да је унапређење адсорпционих и каталитичких својстава зеолита могуће спровести кроз оптимизацију експерименталних параметара који се користе за модификацију зеолита. Новосинтетисани оптимизовани материјали имају потенцијал за коришћење у реалним системима и условима у заштити животне средине, а као перспективни адсорбенти и катализатори, у третману отпадних вода.

Кључне речи: зеолит, пестицид, адсорпција, загађујуће супстанце, калијум-волфрамофосфат, сурфактант, цитотоксичност, третман отпадних вода

Научна област: Физичка хемија

Уже научне области: Физичка хемија материјала, Физичка хемија у контроли и заштити животне средине и Физичка хемија - Хемијска кинетика

УДК број: 544.7

Zeolite optimization (FAU, BEA and MFI) for pesticide removal from aquatic environments

- Abstract

This doctoral dissertation examines the removal of pesticides from aquatic environments on FAU, BEA and MFI zeolites, using adsorption, as a simple and effective method for surface and waste water purification. Different cationic surfactants, metal ions and heteropoly-anions were used for zeolite functionalization. By optimizing zeolite surface, new materials were obtained: Y (FAU) zeolites functionalized with cationic surfactants (benzalkonium chloride, cetylpyridinium chloride and tetrapropylammonium chloride), Y, β (BEA) and ZSM-5 (MFI) zeolites modified with iron ions and ZSM-5 zeolites modified with potassium tungstophosphate.

The adsorption properties of optimized FAU, BEA, and MFI zeolites for adsorption of following pollutants: nicosulfuron herbicide, acetamiprid insecticide and polyphenol (tannic acid). The catalytic properties of i) iron-modified zeolites were tested in heterogeneous Fenton system for pesticides oxidation and ii) zeolites and potassium tungstophosphate composites in ethene production. Finally, the influence of the obtained materials on the cytotoxicity of selected pesticides was investigated.

In the first part of the thesis, in addition to acetamiprid adsorption study, the influence of consecutive adsorption of polyphenol on the toxicity of adsorbed acetamiprid was examined. It has been shown that tannic acid is not crucial for toxicity modulation, but that the presence of zeolite has the largest impact on the viability of cells exposed to pesticide. The results showed the significant capacity of these materials as adsorbents in wastewater treatment for the removal of tannic acid, as well as other similar polyphenolic compounds.

In the second part of the thesis, the effectiveness of physical and chemical methods for the removal of acetamiprid, as well as the impact of those methods on cytotoxicity, was discussed. Fe-modified zeolites prepared by the ion exchange process of three different zeolites (MFI, BEA and FAU) were tested as adsorbents and catalysts in the Fenton system. The type of zeolite network was found to be crucial for specific applications in the removal of acetamiprid. Fe-ZSM-5 zeolites predominantly induce catalyzed decomposition, Fe-Y zeolites adsorption, while both adsorption and catalytic degradation of acetamiprid were detected in the presence of Fe- β zeolites. It was concluded that the combination of physical and chemical treatments for water remediation represents a method for reducing the toxic effects of pesticides in the environment if the adsorbents are based on zeolites with modified iron as a non-framework cation.

In the third part, a bifunctional composite was prepared and tested as efficient adsorbent for nicosulfuron and a catalyst in green reactions for ethene production as an important precursor in the chemical industry. New composite materials were composed of potassium tungstophosphate and ZSM-5 zeolite, and the samples were obtained by different methods of sample preparation (potassium tungstophosphate was synthesized *in situ* on zeolite while varying the order of addition of precursors to optimize the experimental procedure) and post-synthesis treatments. Experiments have shown that the binding of potassium tungstophosphate to ZSM-5 zeolites of different Si/Al ratios affects the formation of active centers for catalytic and adsorption applications. Brønsted active sites are present in zeolites and contribute to the activity together with Lewis centers formed by the introduction of potassium ions, which leads to improved stability and activity of the synthesized materials in

the ethanol dehydration reaction. It was shown that the aluminum content in the zeolite in combination with the two-stage *in situ* preparation of potassium tungstophosphate as an active phase is crucial for the formation of isolated active sites for both catalytic and adsorption applications.

The results of the thesis unequivocally indicate that the improvement of the adsorption and catalytic properties of zeolite can be carried out through the optimization of experimental parameters used for zeolite optimization, and the newly synthesized and optimized materials have the potential to be used in real systems for environmental protection, and as promising adsorbents and catalysts in wastewater treatment.

Key words: zeolites, pesticide, adsorption, pollutants, potassium tungstophosphate, surfactant, cytotoxicity, wastewater treatment

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific fields: Physical Chemistry of Materials, Environmental Physical Chemistry and Physical Chemistry – Chemical Kinetics

UDC number: 544.7

Садржај

1. УВОД	1
2. Теоријски део	2
2.1. Природни зеолити	2
2.2. Синтетички зеолити.....	3
2.2.1. Типови зеолитских мрежа	4
2.2.2. MFI зеолити	4
2.2.3. β (Бета) зеолити.....	5
2.2.4. FAU зеолити	6
2.3. Зеолити модификовани сурфактантима.....	6
2.4. Зеолити модификовани гвожђем	9
2.5. Композитни материјали засновани на зеолитима.....	10
2.6. Јоноизмењивачка и адсорпциона својства зеолита.....	14
2.6.1. Адсорпционе изотерме.....	15
2.6.1.1. Фројндлихова изотерма.....	16
2.6.1.2. Лангмирова изотерма	16
2.6.1.3. Лангмир-Фројндлихова изотерма	16
2.7. Оксидациони процеси	17
2.7.1. Фентон процес	18
2.7.1.1. Хетерогени Фентон процес	20
2.8. Загађујуће супстанце у животној средини.....	22
2.8.1. Пестициди	23
2.8.1.1. Никосулфурон	24
2.8.1.2. Ацетамиприд.....	25
2.8.2. Коадсорпција пестицида са другим загађујућим супстанцама	26
2.8.2.1. Танини	26
2.8.2.2. Танинска киселина	27
3. Циљ рада.....	29
4. Материјал и методе	30
4.2. Материјали	30
4.2.1. FAU зеолити модификовани катјонским сурфактантима	30
4.2.2. FAU, BEA и MFI зеолити са изолованим центрима гвожђа	30
4.2.3. MFI зеолити модификовани калијум-волфрамофосфатом.....	31
4.3. Експерименталне методе	32

4.3.1.	Инструменти и инструментални параметри.....	32
4.3.2.	Адсорпциони и каталитички процеси.....	33
4.3.2.1.	Адсорпција – танинска киселина	33
4.3.2.2.	Адсорпција - никосулфурон	33
4.3.2.3.	Адсорпциони и каталитички процеси за уклањање ацетамиприда.....	33
4.3.2.4.	Катализована реакција дехидратације етанола.....	34
4.3.3.	In vitro испитивање цитотоксичности.....	34
5.	Резултати и дискусија	36
5.2.	Модификација зеолита сурфактантима.....	36
5.3.	Одређивање садржаја гвожђа у зеолитима модификованим гвожђем	37
5.4.	Зеолити модификовани калијум-волфрамофосфатом	38
5.5.	Карактеризација материјала	38
5.5.1.	АФМ микрографије зеолита модификованих катјонским сурфактантима..	38
5.5.2.	АФМ микрографије зеолита са гвожђем	40
5.6.	ФТИЦ и рамански спектри	41
5.6.1.	Зеолити модификовани катјонским сурфактантима.....	41
5.6.2.	Зеолити модификовани са гвожђем.....	44
5.6.3.	Композити зеолита са калијум-волфрамофосфатом.....	48
5.7.	ТГА.....	51
5.8.	Рендгенска дифракција	52
5.8.1.	Зеолити модификовани катјонским сурфактантима.....	52
5.8.2.	Композити зеолита и калијум-волфрамофосфата.....	54
5.9.	Текстурална својства	56
5.10.	Адсорпција танинске киселине на модификованим и немодификованим FAU зеолитима	57
5.11.	Адсорпција никосулфурина на MFI зеолитима и композитима зеолита са калијум-волфрамофосфатом.....	61
5.12.	Адсорпција и каталитичка разградња ацетамиприда на зеолитима модификованим гвожђем	62
5.13.	Спектри адсорбованог ацетамиприда на зеолитима са гвожђем.....	69
5.14.	Каталитички тест – композити зеолита са калијум волфрамофосфатом.....	70
5.15.	Модулација цитотоксичности пестицида – танинска киселина и зеолит	73
5.16.	Модулација цитотоксичности пестицида – Fe модификовани зеолити.....	75
6.	Закључак	77
7.	Литература.....	80
8.	Биографија	95

9.	Изјава о ауторству	97
10.	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	98
11.	Изјава о коришћењу.....	99

1. УВОД

Све је већа потреба за повећањем производње хране на глобалном нивоу јер број становника убрзано расте. У овом процесу, веома је значајна улога пестицида у повећању приноса у пољопривреди. Поред ове доминантне примене, пестициди се користе и у шумарству и дрвној индустрији, прехранбеној индустрији, ветерини и комуналној хигијени за сузбијање штетних организама и болести које се преносе инсектима (маларија, денга грозница, енцефалитис, филаријаза, итд). Међутим, њихова обимна употреба довела је до значајних последица, и то не само по јавно здравље, већ се одражава и на нутритивни квалитет хране, а може довести и до развоја отпорности штеточина на пестициде. Неодговарајућа примена пестицида утиче на цео екосистем, те они доспевају у ланац исхране загађујући тло, ваздух и површинске воде. Људи могу доћи у контакт с пестицидима удисањем, гутањем и путем контакта са кожом [1]. Све чешће се акутна изложеност пестицидима доводи у везу са широким спектром имуносупресије, развојем алергија и аутоимуних болести [2,3].

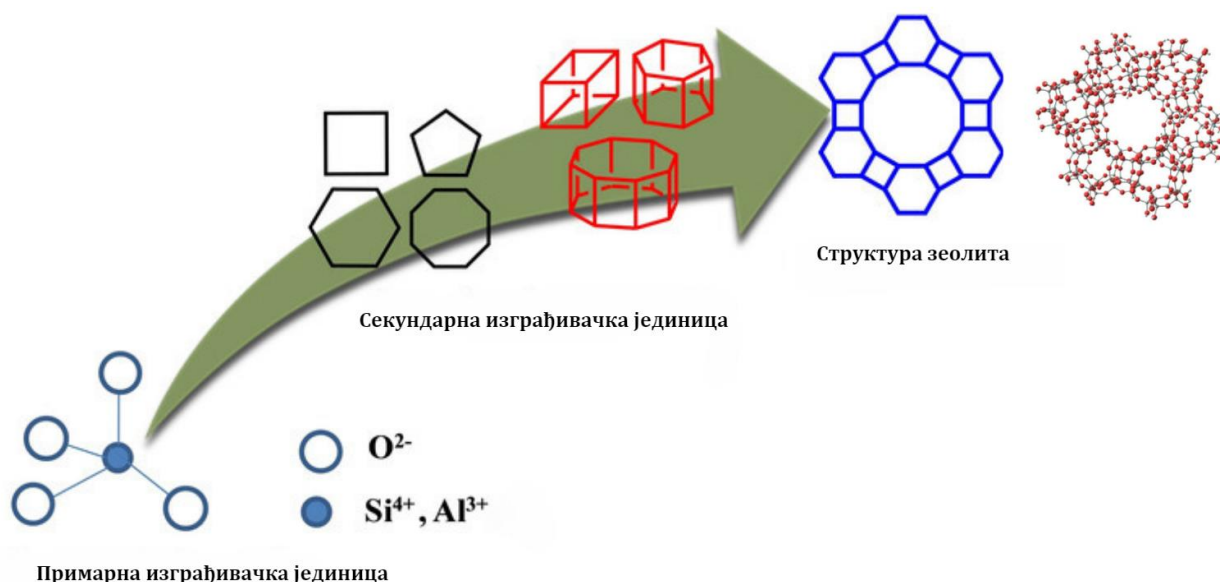
Уклањање пестицида из воде један је од главних аспеката заштите животне средине данас. У последњих неколико деценија присуство пестицида у изворима подземних вода значајно је порасло и развој метода за њихово уклањање чини важан део истраживања у области заштите животне средине. Структуре пестицида развијене су тако да опонашају, и стога, замењују одређене молекуле у циљаним биолошким реакцијама [1]. Разноврсност структура и широка област употребе пестицида не дозвољава коришћење само једне, универзално примењиве и довољно ефикасне методе за уклањање пестицида, већ се развијају методе и материјали оптимални за поједине намене [4].

Поред различитих приступа у уклањању загађујућих супстанци из вода, адсорпција је највише распрострањена, због једноставности и ефикасности у пречишћавању површинских и отпадних вода. Зеолити као порозни материјали велике специфичне површине, високог адсорпционог капацитета и ниске цене, представљају добре кандидате за ефикасне адсорбенте јона и органских материја. Адсорпциона својства зеолита зависе од њихове хемијске структуре. Однос Si/Al, врста ванмрежног катјона, обим и јачина активних центара су фактори који нарочито утичу на адсорпцију. Ова својства се могу мењати различитим хемијским третманима како би се побољшала адсорпциона ефикасност. За функционализацију полазних материјала обично се користе киселинско-базни третман и импрегнација површински активним материјама, путем јонске измене, како би се променила хидрофилна/хидрофобна својства за адсорпцију различитих јона и органских једињења [4].

2. Теоријски део

2.1. Природни зеолити

Природни зеолити, у већини случајева, настају као резултат вулканских активности. Када су вулканске тачке близу острва и океана, лава и пепео који се продукују, уливају се у воде и путем хемијских реакција, током хиљада година, доводе до производње кристалне чврсте материје познате као **зеолити**. Поре и шупљине које су карактеристичне за зеолите (димензија од 0,3 nm до 1,0 nm) испуњавају адсорбовани молекули воде [5]. Дате шупљине представљају структурни мотив зеолита, који се одликује мрежом повезаних тетраедара, од којих се сваки састоји од четири кисеоника (O) који окружују катјон – обично силицијум (Si). Ове Si-O везе распоређене су у тродимензионалној структури тетраедра, што доводи до присуства *отворених шупљина* у облику *канала и кавеза* (слика 1) које обично заузимају молекули воде (H₂O), као и катјони ван мреже који се лако могу измењивати у процесима јонске измене [6].



Слика 1. Шема изградње зеолита (прилагођено из [7]).

Загревање или дехидратација зеолита доводи до ослобађања великог дела запремине у њиховој структури и омогућава да се зеолити понашају као *молекулска сита*. Молекулска сита дозвољавају пролаз гасовитим или течним молекулима димензија мањих од величине пора, док је пролаз већим молекулима онемогућен [5].

Природни зеолити имају високу селективност за адсорпцију јона тешких метала [8] и амонијачних јона [9]. Ово својство је кључно за примену зеолита у заштити животне средине и пољопривреди. Третман отпадних вода загађених јонима тешких метала [10], радиоактивним изотопима [11] или амонијаком [12], може се одвијати у одговарајућим сорпционим колонама испуњеним зеолитом. У пољопривреди, зеолити се могу користити као носачи за различита агрохемијска једињења, у третману земљишта, рибњака и као додаци сточној храни [13]. Главни недостатак природних зеолита је њихова ограничена примена у индустрији јер њихова својства зависе од њихове

кристалне структуре (величина кристала није уједначена). Пречници канала који су јако малих димензија, не дозвољавају адсорпцију већих молекула гаса и органских једињења. Поред тога, налазишта зеолита су необновљиви ресурс, што њихову примену додатно ограничава. Потреба за синтезом молекулских сита и адсорбената са врло специфичним параметрима, утицала је на развој лабораторијских поступака за добијање зеолита [14].

2.2. Синтетички зеолити

У лабораторијама, истраживачи су покушали да опонашају природни хидротермални процес настанка зеолита, коришћењем повишене температуре или притиска. Синтеза зеолита захтева специјализовану опрему, чисте супstrate и енергију. Из овог разлога тежи се проналажењу јефтинијих и лакше доступних материјала за производњу зеолита уз смањење трошкова процеса синтезе. Тренутни правци истраживања такође наглашавају употребу природних или отпадних материјала како би се ускладили са еколошким аспектима. У синтези зеолита користе се различити природни носачи силицијум-диоксида, као што су минерали глине (нпр. каолин, халоизит), вулканска стакла (нпр. перлит, пловућац) и дијатомити. Поред тога, зеолити се могу добити из отпадних материјала богатих алуминосиликатима [15].

Више научних студија пружа доказе о предностима синтетичких зеолита у односу на природне. У погледу уклањања радиоактивног отпада из животне средине, као што су радионуклиди Cs и Sr, синтетички зеолити показују већу ефикасност у поређењу са природним зеолитима [16,17]. Такође, показују веће капацитете адсорпције за јоне тешких метала као што су Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ и Zr³⁺, у поређењу са природним зеолитима [18,19]. Још једна предност синтетичких зеолита је њихова значајно већа величина пора, што омогућава сорпцију већих молекула и шири њихову потенцијалну примену. На пример, откривено је да синтетички зеолити поседују двоструко већи капацитет за адсорпцију нафте од клиноптилолита, што их чини обећавајућом алтернативом за чишћење излива нафте на копну [20]. Штавише, зеолити са већим међусобно повезаним каналима показују изражену стабилност у реакцијама јер су мање склони блокади пора, „тровању” и деактивацији у поређењу са зеолитима са мањим величинама пора [21]. Током синтезе зеолита, садржај алуминијума се може подесити у зависности од циљане намене. Зеолити са ниским односом силицијум/алуминијум (Si/Al) су више поларни и показују јачи адсорпциони капацитет. С друге стране, зеолити са високим садржајем силицијума имају јаче активне центре, што их чини погодним за каталитичке примене [22]. Зеолити са високим садржајем силицијум-диоксида такође поседују хомогену површину и хидрофобна својства, што их чини корисним у реакцијама где би произведена вода иначе ометала киселе центре катализатора [14,23].

Међународна унија чисте и примењене хемије (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) [24], је дала детаљне смернице за одређивање хемијске формуле зеолита. У најједноставнијем облику, општа формула за већину зеолита може се изразити као:



У релацији (1) усправним цртама су наведени ванмрежни конституенти, док су конституенти који чине мрежу наведени у средњој загради. Символ M представља једновалентни катјон који се користи за балансирање укупног наелектрисања, z представља број мрежних атома Al у јединичној ћелији, u представља број адсорбованих молекула воде, t представља укупан број мрежних тетраедарских атома у јединичној ћелији (Al + Si), док је *IZA* шифра коју додељује *Комисија за структуру Међународног удружења за зеолите* за означавање специфичног типа мреже. За $z=0$ мрежа је сачињена искључиво од силицијума и нису потребни други катјони како би се уравнотежило наелектрисање.

Основна јединица која чини зеолитску мрежу је тетраедар, TO_4 , где је централни атом, T, атом Si или Al, док су периферни атоми, атоми O. Поред основних изграђивачких јединица, структура се може представити и композитним изграђивачким јединицама које настају комбиновањем више основних изграђивачких јединица. Нпр, осам тетраедара може бити повезано врховима тетраедра, што резултује структуром коцке или двоструком структуром са четири прстена.

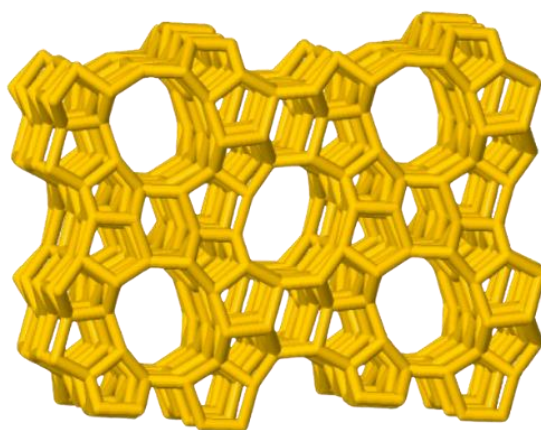
2.2.1. Типови зеолитских мрежа

Обично се материјали са порама доступним кроз отворе, а формирано од шест T-атома или мање (шест прстенова) не сматрају зеолитима. Према IUPAC дефиницији, зеолити су подскуп микропорозних или мезопорозних материјала који поседују уређене шупљине. Комисија за структуру Међународног удружења за зеолите користи критеријум густине мреже која се изражава као број T-атома на 1000 \AA^3 . Максимална густина мреже за зеолите обично је у опсегу од 19 до 21 T-атома / 1000 \AA^3 [25].

2.2.2. MFI зеолити

MFI зеолитски тип (слика 2) се претежно састоји од силицијум-диоксида, где однос Si/Al лежи у распону од приближно 10 до бесконачно. Канали са отворима десеточланих прстенова, чине структуру шупљина код ових зеолита, пречника $5,6 \text{ \AA}$ [26]. Генерално, синтеза MFI зеолита постаје једноставнија како се однос Si/Al повећава. Познато је да су ови зеолити хидрофобни и органофилни, што их чини врло корисним за уклањање органских једињења из водених средина. Такође, показују велики степен стабилности за сепарације и каталитичке процесе у присуству воде. Због високог садржаја силицијум-диоксида, MFI зеолити имају мали број катјона у својој структури. Међутим, пошто се сва доступна места за катјоне налазе унутар MFI канала, било какве промене у броју или врсти катјона могу утицати на адсорпциона својства [27].

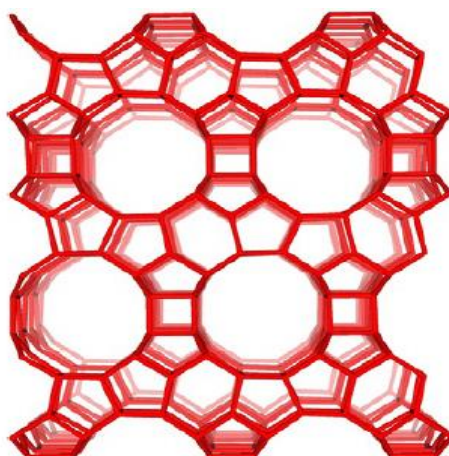
Истраживања су показала да се адсорпциони капацитет алкана на MFI зеолитима повећава како се смањује густина ванмрежних катјона (однос Si/Al) [28]. Додатно, селективност за раздвајање линеарних и разгранатих алкана расте са већом густином ванмрежних катјона [29]. Молекулске симулације су показале да, за дати катјон, адсорпција алкана на MFI зеолитима расте са смањењем концентрације ван-мрежних катјона. Штавише, за специфичан однос Si/Al, адсорпција алкана на MFI зеолитима расте како се смањује атомска маса ванмрежног катјона [30].



Слика 2. Шематски приказ структуре MFI зеолита (преузето из [31]).

2.2.3. β (Бета) зеолити

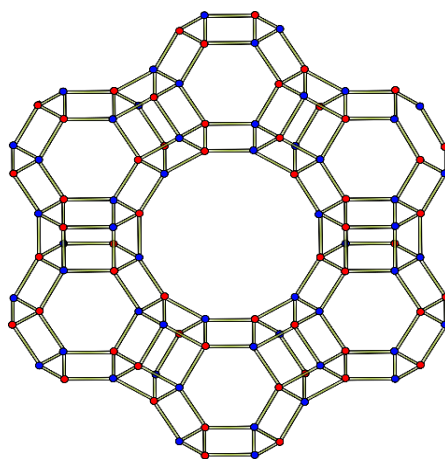
Класа бета зеолита (слика 3) обухвата зеолитске мреже са високим садржајем силицијум-диоксида, код којих однос Si/Al није мањи од 5. Већина синтетисаних бета зеолита показује висок степен неуређености. Висок степен срастања кристалних зрна резултује бројним дефектима у структури који доприносе формирању киселих центара. Због значајне неуређености унутар структуре бета зеолита, положај и број катјонских места не могу се поуздано утврдити [32,33].



Слика 3. Шематски приказ структуре BEA зеолита (преузето из [31]).

2.2.4. FAU зеолити

Структура зеолита типа FAU (слика 4) је формирана повезивањем содалитних кавеза помоћу двоструких шесточланих прстенова. Овај јединствени распоред резултује формирањем простране шупљине унутар FAU зеолита познате као „супершупљина“. Супершупљина је доступна кроз тродимензионални систем пора, који се састоји од 12 прстенастих канала. Код зеолита FAU типа број атома алуминијума по ћелији може да се креће од 96 до мање од 4, што доводи до односа Si/Al у распону од 1 до преко 50. Зеолит X подразумева зеолите који садрже између 96 и 77 атома алуминијума по ћелији (односи Si/Al између 1 и 1,5), док се зеолит Y односи на зеолите са мање од 76 атома алуминијума по ћелији (односи Si/Al већи од 1,5) [34].



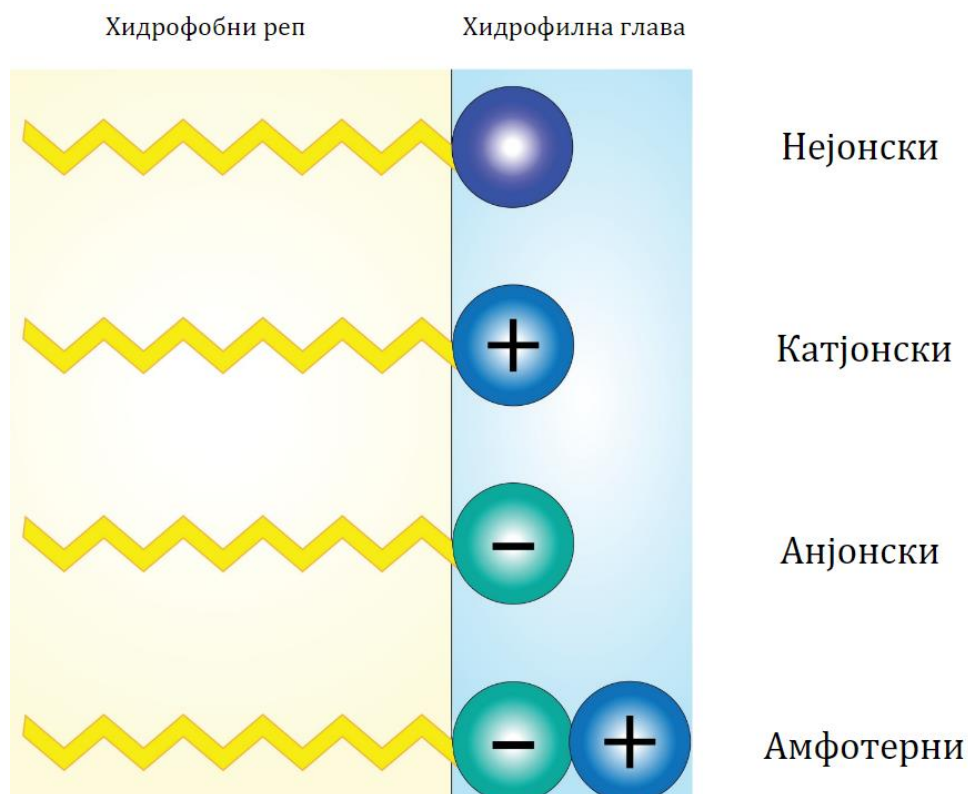
Слика 4. Шематски приказ структуре FAU зеолита (преузето из [31]).

2.3. Зеолити модификовани сурфактантима

Сурфактанти представљају површински активне материје које имају способност смањења површинског напона између две фазе у контакту. Сурфактанти се примењују у различитим индустријским продуктима, од којих су најпознатији емулгатори и детерџенти. Сурфактанте који показују површинску активност карактерише структурна равнотежа између једног или више хидрофилних једињења са једним или више хидрофобних једињења. Сурфактанти се могу класификовати у анјонске, катјонске, нејонске и амфотерне, на основу наелектрисања хидрофилног дела (слика 5).

Анјонски сурфактанти у води дисосују на хидрофилни анјон сурфактанта, који садржи негативно наелектрисану поларну групу ковалентно везану за хидрофобни део сурфактанта, и контра јон. Најзначајнији анјонски сурфактанти су сапуни, натријумове или калијумове соли масних киселина. Катјонски сурфактанти, углавном имају позитивно наелектрисну амино групу везану у амфифилном ланцу сурфактанта. Најчешће су у виду кватернарног амонијума са једним или више дугих угљоводоничних ланца пореклом од природних масних киселина, или соли аминских масних киселина.

Катјонски сурфактанти, поред најчешћег кватернарног амонијума, могу да имају и сулфонијум, фосфонијум или јодонијум групе као хидрофилни део молекула [35,36]. Када се сурфактант раствори у води при ниским концентрацијама, молекули сурфактанта постоје као мономери. Како се концентрација сурфактанта повећава, молекули се агрегирају и формирају мицеле. Способност сурфактаната да формирају мицеле је од суштинског значаја за њихову примену у козметичкој, прехранбеној или фармацеутској индустрији, као и при интеракцији са другим супстанцама у раствору. Најнижа концентрација при којој почиње формирање мицела се назива критична мицеларна концентрација (КМК) [35].



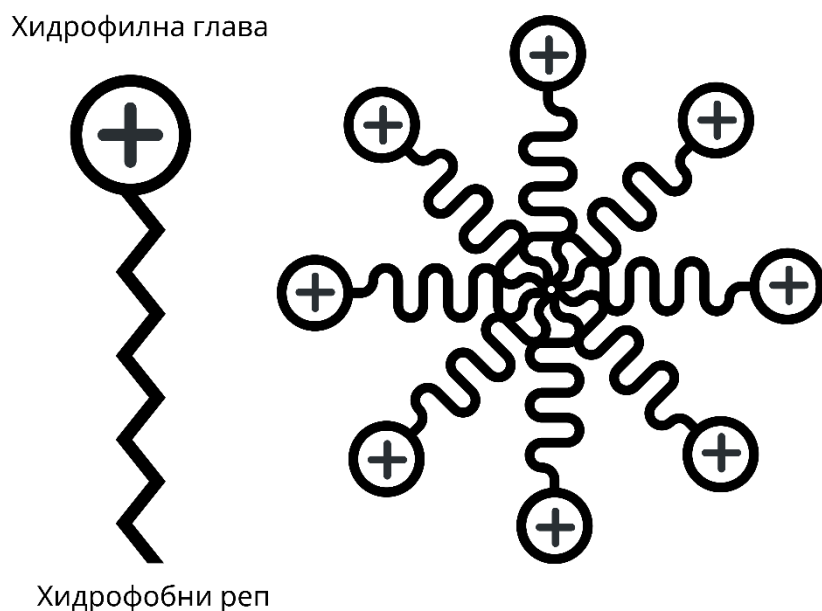
Слика 5. Структуре различитих типова сурфактаната.

Природни зеолити поседују негативно наелектрисање мреже, те имају афинитет за катјонске врсте. Међутим, многе загађујуће супстанце су анјони, на пример хромати, нитрати, арсенати/арсенити и фосфати, али негативно наелектрисање имају и вируси и бактерије. Генерално, ове загађујуће супстанце се не могу ефикасно уклонити природним зеолитима. Да би се решио овај проблем, површина зеолита може се модификовати како би била погодна за ширу примену. Један од уобичајенијих приступа је наношење катјонског сурфактанта на површину природног зеолита.

Катјонски сурфактанти селективно замењују природне неорганске катјоне присутне у природним зеолитима, стварајући релативно стабилан органски слој на површини зеолита [36,37]. Ова модификација значајно мења својства површине зеолита, олакшавајући адсорпцију анјона и катјона и омогућавајући уклањање органских неполарних супстанци, везивањем за хидрофобну групу, односно реп сурфактанта [36,38,39].

Катјонски сурфактанти, најчешће у форми кватернарног амонијум једињења (КАЈ) нашли су широку примену у модификацији површине зеолита [40]. КАЈ се могу категорисати као средства за влажење, детерџенти и емулгатори. Једни од најчешће коришћених КАЈ за модификацију зеолита су хексадецилтриметиламонијум-бромид или -хлорид [41].

Јон-јон интеракције представљају кључан фактор за процес адсорпције катјонских сурфактаната на негативно наелектрисане површине. Када је количина сурфактанта испод ефективног катјонског капацитета измене зеолита, мономерни сурфактанти се адсорбују путем механизма јонске измене, формирајући монослој. Мономерни КАЈ се поларном „главом” везују за доступна места Кулоновим интеракцијама, али интерагују и са хидрофобним групама на репу Лондоновим дисперзионим интеракцијама. У тренутку када количина сурфактаната премаши ефективни капацитет катјонске измене зеолита, сурфактанти формирају двослој на површини зеолита (слика 6) јер се вишак КАЈ везује дисперзионим силама, преко неполарних репова, за адсорбовани монослој сурфактанта, док позитивна поларна глава КАЈ остаје окренута према воденој фази. На тај начин, формирање двослоја доводи до промене наелектрисања на површини, чиме се формирају места на којима се задржавају анјони, а одбијају катјони, док се неутралне врсте могу инкорпорирати унутар хидрофобног језгра [42]. Слична промена наелектрисања јавља се и када су минерали глине модификовани сурфактантима [43,44]. На овај начин модификовани зеолити поседују способност да адсорбују органска једињења и размењују неорганске катјоне и анјоне. Уколико је концентрација молекула сурфактаната у раствору једнака или нижа од КМК, на адсорбенту се формира хемимицела. Уколико концентрација молекула сурфактанта премаши вредност КМК, њихови хидрофобни репови могу да интерагују међусобно и на тај начин настаје двослој или мицела, на површини неорганског једињења [42,45].



Слика 6. Структура мицеле.

Истраживања модификације површине зеолита сурфактантима, суочавају се са изазовом разликовања количине сурфактаната који продиру до унутрашњости структуре и оних који се искључиво везују за површину. Способност да се направи разлика између унутрашњих и спољашњих катјонских позиција даје детаљан увид у подробно разумевање својстава порозних материјала након његове интеракције са молекулима органских сурфактаната [42].

Из тог разлога се материјали засновани на зеолитима користе као алтернативе минералима глине, и истраживања су окренута ка интеракцији површине материјала са сурфактантима. Катјонска измена на површини зеолита, неутралише негативно наелектрисање зеолитске мреже са сурфактантима који имају кватернарне аminer. Формирање двослоја, олакшано хидрофобним интеракцијама ланаца сурфактаната, доводи до промене површинског наелектрисања на зеолиту, тиме стварајући места на којима се могу измењивати анјони. За разлику од минерала глине, зеолити поседују честице већих величина, од неколико микрона па и више, а не поседују способност контракције и бубрења [46].

2.4. Зеолити модификовани гвожђем

Уграђивање металних јона у зеолитску мрежу отвара пут ка хетерогеној катализи. Зеолити измењени гвожђем, показују високу каталитичку активност у различитим реакцијама, као што је нпр. оксидација бензена до фенола [47,48], селективна каталитичка редукција азотних оксида [49,50], и директна разградња азотних оксида [51–53]. Међутим, разумевање природе и расподеле каталитички активних врста гвожђа у оквиру зеолитских катализатора је кључно за њихова каталитичка својства. Иако постоје одређене студије које су се бавиле идентификацијом врста гвожђа присутних у зеолитима [54,55], њихов однос и допринос активности су и даље предмет истраживања, посебно када се ради о примени ових материјала у заштити животне средине. Познато је да на формирање каталитички активних врста гвожђа утичу поступак припреме и услови модификације материјала.

Зеолити који садрже гвожђе могу се добити путем измене јона из раствора, коришћењем соли Fe (II) [58] или Fe (III) [56], сублимацијом FeCl₃ или изоморфном супституцијом након чега следи екстракција на повишеним температурама [57]. Јонска измена из раствора је пожељна за индустријску примену, због своје једноставности и контроле параметара припреме. Да би се обезбедила уједначена расподела врста гвожђа унутар канала зеолита коришћењем ове методе, зеолит би требало да има довољно велике канале, како би се олакшала дифузија хидратисаних јона гвожђа. FAU тип зеолитске мреже је добар кандидат за оваке поступке будући да поседује канале довољно великих димензија [58].

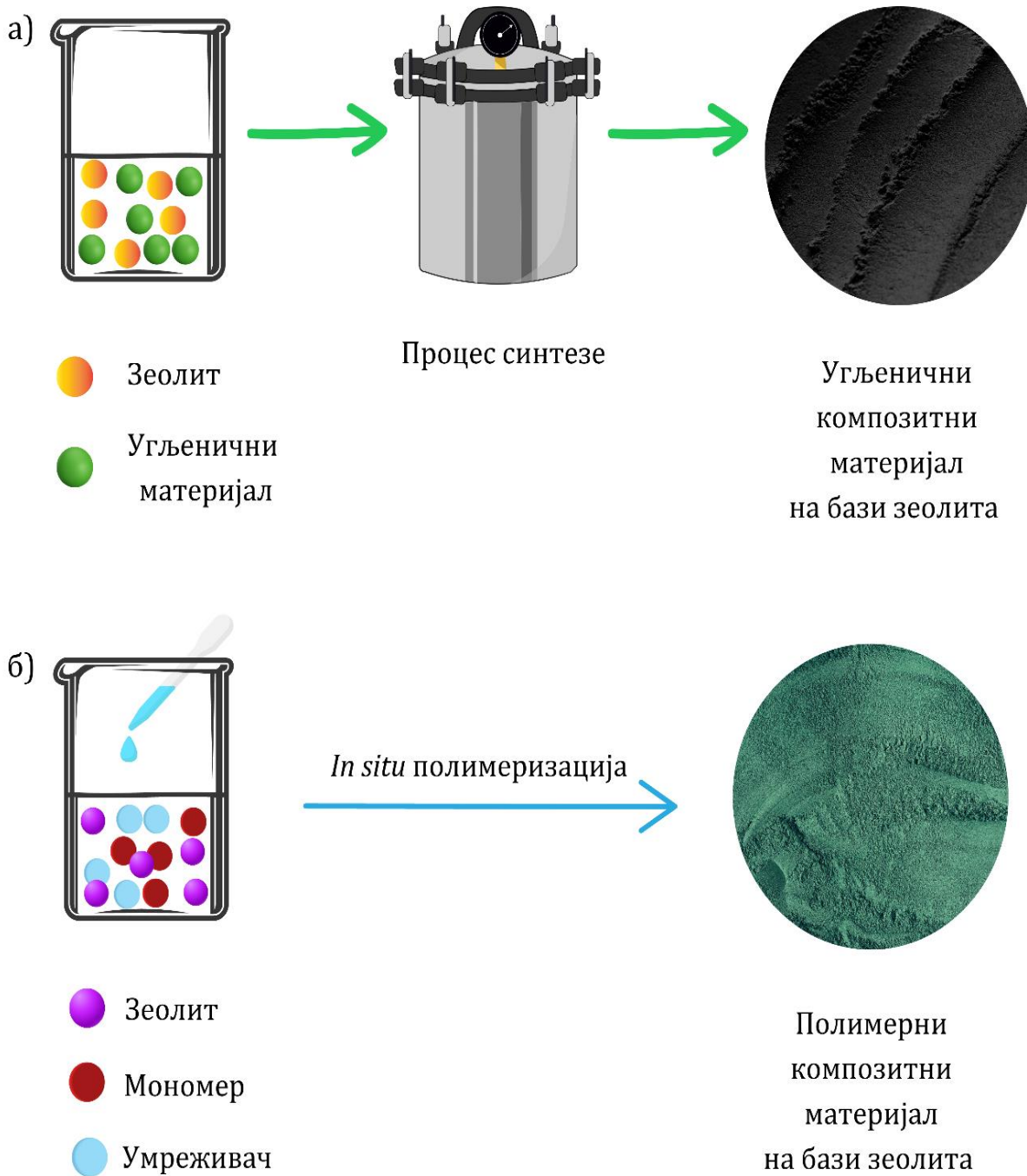
Недавна открића су показала да Fe(III)-USY зеолитски катализатори показују изузетну активност у директној разградњи N₂O, надмашујући друге Fe-зеолит катализаторе. Ова појачана активност се приписује добро инкорпорираном Fe(III) унутар канала. Неколико других типова Fe(II) и Fe(III) зеолита је синтетисано коришћењем истог поступка ради поређења. Анализа резултата различитих спектроскопских и микроскопских техника, омогућава идентификацију врста гвожђа формираних у зеолиту (изоловани центри, олигонуклеарни кластери и оксиди). Ова студија је показала да активност разлагања N₂O није одређена само изолованим Fe(III) врстама или олигонуклеарним Fe(III)_xO_y

кластерима. Тиме је показано да не доприносе сви Fe(III) центри подједнако активности због разлика у доступности [58].

2.5. Композитни материјали засновани на зеолитима

Композитни материјали (композити) представљају вишефазне системе који се могу добити комбиновањем различитих супстанци у циљу креирања материјала побољшаних карактеристика какве појединачни конституенти не поседују. Композити не представљају вишефазне материјале у којима се различите фазе формирају природно хемијским реакцијама, фазним трансформацијама и сл. Они се разликују од легура које се такође састоје од више компоненти, али се формирају кроз процесе попут ливења. Карактеристике композитних материјала се лако могу прилагодити кроз промену саставних конституената, промену њиховог односа, морфологије материјала, степена кристаличности, структуре и састава међуфазе између њих.

Композити са зеолитима имају различите примене, међу којима је и уклањање загађујућих супстанција из отпадних вода. Осим зеолита, за припрему композита користе се наночестице металних оксида, угљенични материјали, глине или полимерни материјали. За формирање композита зеолит/метални оксид користе се различите методе синтезе-хидротермалне, сол-гел, солвотермалне, копреципитацијске, ултразвучне и микроталасне методе. Код синтеза материјала типа зеолит/угљенични материјал, користе се конвенционалне методе синтезе зеолита као што су хидротермална, солвотермална или сол-гел метода. Током почетних фаза синтезе зеолита, материјали на бази угљеника се уводе заједно са прекурсорима зеолита, што као резултат даје композитни материјал. Што се тиче композита зеолит/полимер, они се обично формирају полимеризацијом *in situ*, у суспензији са зеолитом (слика 7) [59,60].



Слика 7. Шематски приказ синтеза композитних материјала а) угљеник/зеолит и б) полимер/зеолит.

Композитни материјали сачињени од аморфних алумосиликата добијених геополимеризацијом и зеолита су добра комбинација појединачних карактеристика оба алумосиликатна материјала. Зеолити овим композитима доприносе својом великом површином, порозношћу и капацитетом за катјонску измену [61]. Ови композити показују међусобно повезане и вишеструко расподељене поре, комбинујући микропорозност зеолита са мезо- и макро- порама геополимера [62,63].

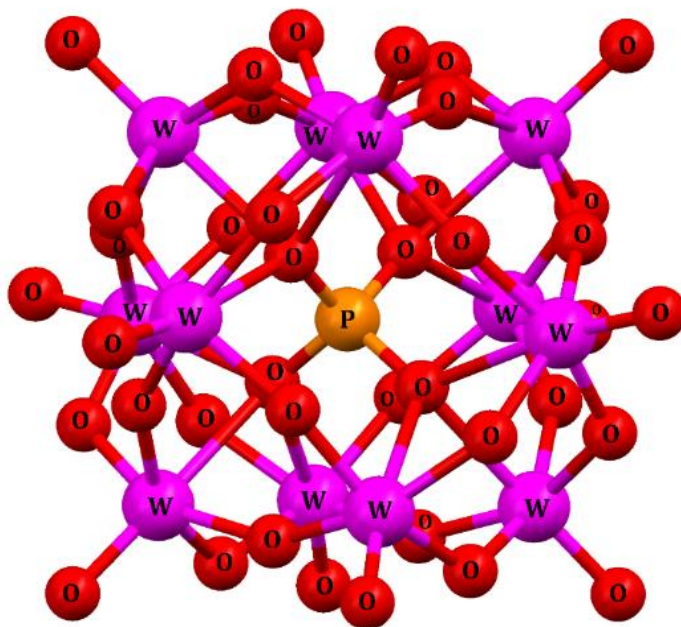
Уклањање разних токсичних и екоотоксичних супстанци из водених средина врло успешно се реализује и путем проводних полимера и њихових композита [19]. Полианилин (ПАНИ) је један од најважнијих проводних полимера због своје високе проводљивости, једноставне припреме, добре еколошке стабилности и других својстава. Велики број експерименталних спектроскопских доказа показује да се ПАНИ налази унутар зеолита и на површини [64].

ПАНИ композити са зеолитима се користе како за третмане отпадних вода из фабрика тако и за премазе на челичним жицама који се примењују код микроекстракције перзистентних загађујућих супстанци из чврсте фазе. Такође, ови композити се могу користити као адсорбенти за фенолна једињења и пестициде [65,66]. Како је адсорпција неопходан део каталитичког процеса, испитивања механизма адсорпције и активних центара су од изузетног значаја, не само за побољшање перформански постојећих адсорбена са и развој нових, већ и као основа за разумевање других процеса којима се уклањају загађујуће супстанце, као нпр. катализе [67]. Недавно је објављена студија посвећена потенцијалној примени композитног материјала ПАНИ и зеолита, за адсорпцију хербицида никосулфурина из водених раствора [68].

У домену фотокаталитичких процеса, интеракција различитих металних оксида са зеолитима је истражена како би се побољшале њихове фотокаталитичке перформансе. Највише испитана је примена титанијум(IV)-оксида (TiO_2) због повољних својстава као што су нетоксичност, доступност, висока фотокаталитичка ефикасност и исплативост. Међутим, чисти TiO_2 има ограничења као што су слаб афинитет према органским једињењима, склоност ка агломерацији и потешкоће у одвајању и регенерацији. Да би се решили ови изазови, имобилизација TiO_2 на зеолитима је примењена као стратегија за побољшање дисперзије и адсорпције органских једињења, чиме се унапређују укупне перформансе фотокаталитичких система [69,70].

Хетерополикиселине, са својим карактеристичним физичко-хемијским својствима, нашле су широку примену као катализатори за хомогене и хетерогене оксидационе реакције. Оне су посебно драгоцене системи за истраживање фундаменталних аспеката катализе због способности да модификују своју киселост и оксидационе способности [71,72]. 12-волфрамофосфорна киселина (HPW) је изузетно јака киселина и често се користи због велике стабилности, приступачности и једноставне синтезе. Јединствена структура HPW која се састоји од Кегинових анјона $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, нуди бројне могућности за формирање различитих композитних материјала (слика 8). Нерастворне соли, као што је калијум-волфрамофосфат (KPW), се синтетишу да би се заобишла велика растворљивост HPW у воденој средини и омогућила шира примена у катализи. KPW поседује микропорозну структуру и активне центре који могу унапредити каталитичку активност самог зеолита. Облик и природа HPW и њених соли на носачу зависи од концентрације раствора за импрегнацију, употребљених растварача, рН раствора, својстава носача и метода припреме [73]. Зеолити се истражују као носачи хетерополи-анјона (НРА) због њихове уређене структуре пора, високе термичке стабилности и велике површине. Обећавајући резултати у овој области су добијени са различитим хетерополи једињењима импрегнираним на различитим типовима зеолита, FAU [74], BEA [75], MFI [76]. BEA зеолит је примењен као погодан носач за НРА због његове

изразите стабилности у киселим условима. Показано је да Кегинови анјони не заузимају празнине у зеолиту већ да се депонују се на површини. Удео НРК у композитима је веома важан параметар у карактеристикама припремљених узорака. Већа каталитичка активност у реакцији дехидратације етанола је повезана са доступношћу киселих центара, која је била највећа код узорака са 20 масених % НРК. Даљим повећањем овог удела долази до агломерације НРК и блокирања активних центара на зеолиту [77]. На сличан начин добијени композити НРК и БЕА зеолита су показали изузетна адсорпциона својства за никосулфурон, у опсегу од 11,9 до 25,8 mg g⁻¹ [78] Поред хетерополи киселине, испитивани су и композити са њеним солима. Недић-Васиљевић и сарадници [79] су испитивали могућност примене композита соли КРК и БЕА зеолита за уклањање пестицида глифосата. Антимикробна и адсорпциона својства [80] и каталитичка активност [81] композита сребро-волфрамофосфата и БЕА зеолита су испитиване за узорке различитих масених односа полазних компоненти, као и различитих метода синтезе [81].



Слика 8. Структурна формула Кегиновог анјона (W-волфрам, P-фосфор и O-кисеоник), (прилагођено из [82]).

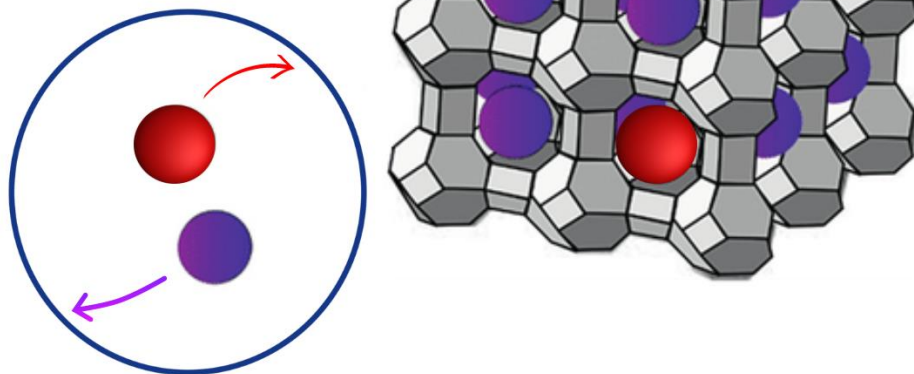
2.6. Јоноизмењивачка и адсорпциона својства зеолита

Јонска измена је процес при којем се дешава стехиометријска измена јона из две средине/фазе. Јонска измена у зеолитима зависи од састава чврсте и водене фазе, као и од концентрације јона у воденом раствору (слика 9 [83]). Количина јона коју може изменити чврсти измењивач зависи од његових структурних карактеристика и назива се капацитетом измене јона и обично се изражава у m_{eq}/g . Пренос јона између фаза прати електронеутралност која је регулисана концентрацијом јона у обе фазе. Зеолити садрже додатне катјоне смештене у каналима и кавезима, који доприносе њиховим својствима измене јона. Када зеолит дође у контакт са раствором, његови катјони се замењују другим катјонима из раствора. Просејавање катјона може да се деси када је расподела негативног наелектрисања таква, да структура зеолита не може да прихвати одређени катјон. Број катјона у структури зеолита одговара броју присутних тетраедара алуминијума. Нпр, зеолит измењен натријумовим јонима се представља као на пример, Na-ZSM-5 или Na-X. Када се јони натријума замене водоничним јонима, добијају се H-ZSM-5 или H-X. Присуство водоничних јона на Si-O-Al мосту ствара киселе центре (Brønsted киселина), чија јачина зависи од броја суседних јона алуминијума и локалног окружења протона [84]. Због значајне селективности за јонску измену, природни зеолит, клиноптилолит, се користи за пречишћавање радиоактивних, комуналних и индустријских отпадних вода.

Феномен адсорпције односи се на акумулацију једне фазе на граници друге фазе. Већина процеса адсорпције одвија се на површинама гас-чврсто и течно-чврсто, где су растворене материје селективно распоређене између течне и чврсте фазе. Постоје две врсте адсорпције: физичка адсорпција (физисорпција) која укључује Ван дер Валсове силе и хемијска адсорпција (хемисорпција) која се базира на грађењу хемијских веза. Физичка адсорпција је погоднија за регенерацију адсорбента, док хемијска адсорпција, као иреверзибилна, често смањује капацитет адсорбента.

Метода адсорпције се најчешће користи због своје ефикасности у уклањању загађујућих супстанци, ниске цене и практично је незаменљива уколико је адсорбент јефтин и лако доступан. При добром одабиру адсорбента за одговарајући адсорбат, ова се метода може сматрати врло исплативом за уклањање загађујућих материја из отпадних вода [84].

Механизам јонске измене



Слика 9. Шематски приказ јонске измене (прилагођено из [85]).

2.6.1. Адсорпционе изотерме

Примена адсорпције, заједно са другим техникама ремедијације, подстакнута је миграцијом загађујућих супстанци у водене средине. Међу различитим информацијама потребним за свеобухватно разумевање процеса адсорпције, описивање адсорпционе равнотеже је кључно [86].

Да би се унапредили адсорпциони системи неопходно је правилно разумевање и тумачење адсорпционих изотерми. Линеарна регресија је била широко коришћена метода за моделовање процеса адсорпције, Она је омогућавала квантификацију дистрибуције адсорбата, анализу адсорпционог система и валидацију теоријских претпоставки модела адсорпционих изотерми [87]. Међутим, линеаризација се доста ослањала на одређене претпоставке, које нису биле примењиве на многе системе, што је доводило до различитих грешака у функцијама, које су с напретком у рачунарској технологији, минимизоване или потпуно уклоњене коришћењем нелинеарних изотерми. У литератури се за описивање адсорпционе равнотеже користи већи број изотерми, а најчешће Лангмирова и Фројндлихова [86].

2.6.1.1. Фројндлихова изотерма

Применом Фројндлихове изотерме (Φ) добија се број адсорпционих места на површини као експоненцијална функција адсорпционе топлоте. Описана је једначином:

$$q = K_F c_{eq}^n \quad (2)$$

Концентрација адсорбата у равнотежи је означена као c_{eq} (mg L^{-1}) док је q (mg g^{-1}) количина адсорбата на површини адсорбента, мерена за сваку равнотежну концентрацију. Применом Фројндлихове изотерме (Φ) добија се број адсорпционих места на површини као експоненцијална функција адсорпционе топлоте. Параметри уклањања K_F и n су коефицијенти који дају увид у капацитет адсорпције и интензитет адсорпције. Вредност $1/n$ показује хетерогеност површине адсорбента и њена вредност је блиска броју 1 за високо униформне површине.

2.6.1.2. Лангмирова изотерма

Лангмиров модел изотерме који важи за енергетски униформне површине, представља се једначином (3) где S_m представља максимални капацитет адсорпције, а K_L адсорпциону константу:

$$S_e = \frac{K_L S_m c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad (3)$$

2.6.1.3. Лангмир-Фројндлихова изотерма

Лангмир-Фројндлихова изотерма (ЛФ) се генерално примењује код анализе адсорпционих понашања будући да комбинује постулате Лангмирове теорије – да се адсорпција одвија на одређеним местима адсорпције која су енергетски хомогена, док заобилази Фројндлихов модел по коме се дешава неограничено повећање адсорбоване количине са повећањем концентрације:

$$S_e = \frac{K_L S_m c_{eq}^{1/n}}{1 + K_L c_{eq}^{1/n}} \quad (4)$$

S_m представља максималну количину адсорбата коју адсорбент може да прими (mg g^{-1}) када се постигне монослојна покривеност. Фројндлих и Лангмир-Фројндлих изотерме дају прецизније процене понашања адсорпције на хетерогеним местима адсорпције која се очекују у синтетичким материјалима сложене структуре од идеализованог Лангмировог модела.

2.7. Оксидациони процеси

Методе за уклањање загађујућих супстанци могу бити физичке, хемијске, биолошке и комбиноване. У третману отпадних вода, оксидациони процеси (ОП) су ефикасни у деградацији загађујућих супстанци које се ослобађају у различитим индустријским процесима, укључујући хемијски, рударски, петрохемијски и фармацеутски сектор. Конвенционалне методе као што су филтрација, коагулација и седиментација баве се физичком сепарацијом отпадних материјала, али не минерализују у потпуности загађујуће супстанце. Биолошке методе, које се ослањају на дејство микроорганизама, разграђују органски отпад, али захтевају специфичне услове температуре, рН вредности средина у којима се одигравају аерације. Висок садржај органских материја и ниске рН вредности у отпадним водама чине биолошке методе мање ефикасним. Стога се ОП истражују као еколошки прихватљив приступ за ефикасан третман загађења и обезбеђивање ефикасне методе уклањање органских и токсичних загађујућих супстанци ниске концентрације [88].

У процесу третмана загађења ваздуха, конвенционалне методе попут филтрације и апсорпције се широко користе за контролу емисија у индустрији и побољшање квалитета ваздуха у затвореном простору. Међутим, ове технике имају ограничења, као што су осетљивост на услове средине и одређени ниво засићења или смањење ефикасности. ОП попут озонизације и фотокаталитичких процеса, нуде еколошки прихватљиве методе коришћењем реактивних врста за оксидацију загађујућих супстанци, посебно стављајући акценат на испарљива органска једињења, једињења сумпора, озона и азотних оксида у ваздуху [89]. ОП се такође могу имплементирати у системе за пречишћавање ваздуха, где утичу на уклањање вируса и микроба у ваздуху. Земљиште, као значајан ресурс, подложно је органским загађујућим супстанцама као што су пестициди, полихлоровани бифенили, полициклични ароматични угљоводоници и нафтни угљоводоници. Конвенционалне методе ремедијације земљишта укључују испирање тла, стабилизацију и биоремедијацију, за које су потребни специфични услови температуре, притиска и рН вредности. Међутим, количине загађујућих супстанци у траговима могу остати након третмана. ОП нуде напредне опције третмана за регенерацију тла. Различити типови ОП (слика 10), укључујући Фентонов процес, фотокаталитичке процесе, оксидацију у присуству плазме и озонизацију, могу разградити широк спектар загађујућих супстанци и превести их у биоразградиве и нешкодљиве споредне производе. Међутим, ОП у теренским применама за ремедијацију земљишта су сложени и скупи, што их чини погоднијим за земљиште са нижим нивоом загађења [88].



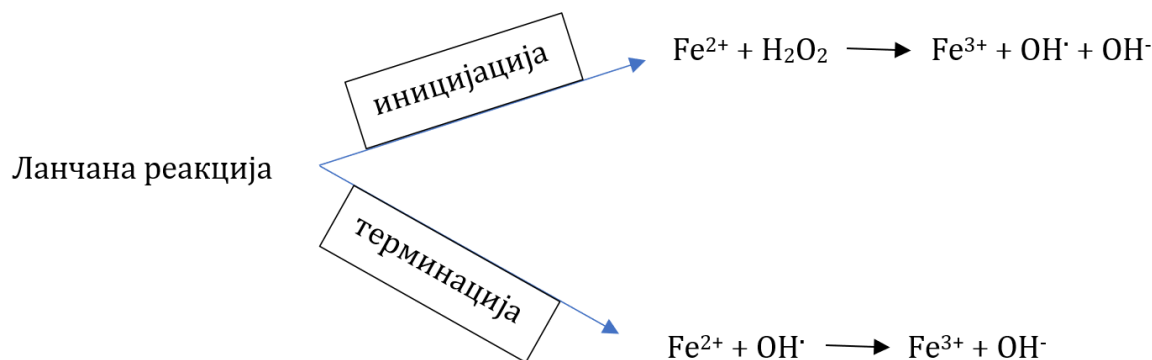
Слика 10. Типови оксидационих процеса (прилагођено из [90]).

2.7.1. Фентон процес

Фентон процес представља реакцију између јона гвожђа и водоник-пероксида, која резултује продуктима значајног потенцијала за оксидацију. Открио га је 1894. године открио британски научник Хенри Фентон, применивши га за разградњу вина. Фентон реакција је првобитно проучавана са Fe (II) јонима и H_2O_2 , али и други редокс активни метали попут бакра, мангана и никла су такође показивали слично понашање. Општи механизам Фентон процеса укључује стварање хидроксилних ($OH\cdot$) радикала реакцијом између Fe (II) јона и H_2O_2 , који се могу искористити за разградњу органске материје. Фентон процеси могу бити хомогени и хетерогени, у зависности од фазе у којој се налази гвожђе. Предност Фентон процеса огледа се у доступности основних врста које учествују у реакцији, H_2O_2 и соли гвожђа, које су релативно јефтине и безбедне за животну средину уколико се правилно користе. Оно што је такође важно истаћи, време одвијања Фентон реакције је релативно кратко, а сам процес се одиграва на собној температури и атмосферском притиску [91]. Поред Фентон процеса, одигравају се и Фентон „слични“ процеси, будући да Fe(III) и други прелазни метали поседују погодна својства за

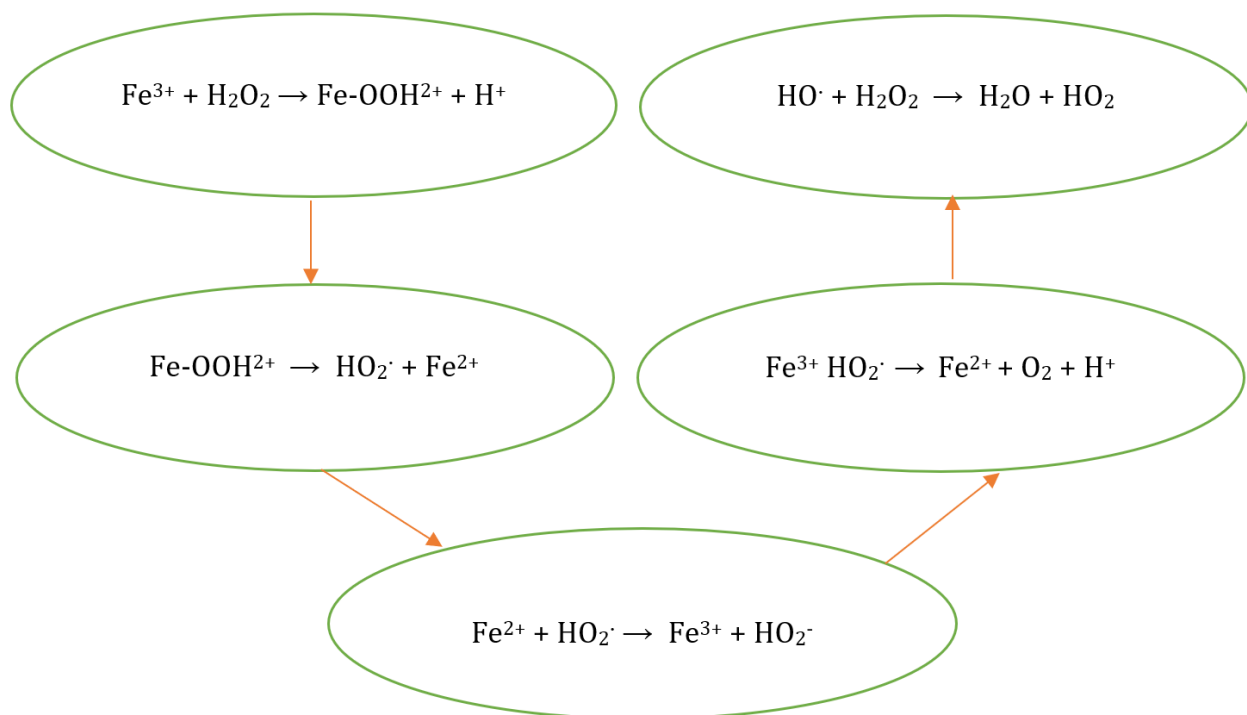
одигравање Фентон реакције. Од природе катализатора зависи и сама активација водоник-пероксида, а у реакцији могу учествовати и бакар, титанијум, кобалт и хром.

У току основног Фентон процеса (слика 11), реакцију разлагања водоник пероксида иницирају и катализију изабране соли гвожђа. Овај процес омогућава трансфер електрона између водоник-пероксида и јона гвожђа, чиме се индукује стварање хидроксилних радикала. Целокупан процес је резултат сложених механизма који се одвијају у воденим растворима.



Слика 11. Приказ основног Фентон процес.

Осим формирања хидроксилних радикала, пропација ланчане реакције Фентон процеса, подразумева и формирање других радикалских врста различитих реактивности, док производња како слободних радикала, тако и јона Fe (II) тече ланчано. Формирање хидропероксил радикала ($\text{HO}_2\cdot$) омогућава даљу редукцију Fe (III) јона. $\text{HO}_2\cdot$ радикали су, у поређењу са хидроксилним радикалима ($\text{OH}\cdot$), слабији оксидациони агенси, док су супероксид радикали ($\text{O}_2^{\cdot-}$) слаби нуклеофили и редукујући агенси. Из овога се може закључити да је Фентон процес, са оксидативног становишта, комбинација активности различитих радикалских врста, и не може се ограничити на само једну радикалску врсту, што посебно долази до изражаја како се концентрација H_2O_2 повећава. H_2O_2 у овом процесу има двоструку улогу: представља иницијатор ланчане реакције, али је уједно и врста која уклања $\text{OH}\cdot$ радикале (слика 12) [92].



Слика 12. Реакциони механизам Фентон процеса.

Најважнији параметри који одређују ефикасност самог Фентон процеса су: почетне реактивне врсте, њихова концентрација, однос концентрација Fe(II), Fe(III) и H_2O_2 , као и услови одигравања реакције (реакционо време, pH вредност средине, присутне органске, неорганске супстанце, као и присуство врста које могу да рекомбинују хидроксилне радикале). Да би се избегла преципитација Fe(III)-оксихидоксида, пожељно је направити узан опсег pH вредности и извршити регенерацију јона гвожђа из третираног раствора. Истраживања су се бавила оптималним pH вредностима, на којима би Фентон процес имао највећу ефикасност. Показало се да се то дешава у киселим срединама, у опсегу pH вредности од 2-4. Да би се одржала овако ниска pH вредност, велике количине киселине су неопходне у току третмана, а накнадна неутрализација доводи до формирања талога. Да би се овакве потешкоће избегле, уместо хомогеног, примењује се хетерогени Фентон процес [93].

2.7.1.1. Хетерогени Фентон процес

Недостатак хомогеног Фентон процеса се огледа пре свега у примени ниских pH вредности како би се заобишла преципитација хидроксида гвожђа. Међутим, растворено гвожђе се може задржати на површини чврсте фазе, у виду адсорбованог јона што Фентон процес чини хетерогеним. Успешна имобилизација гвожђа на подлози, омогућава одигравање овог процеса на pH вредностима блиским неутралним.

Као Fe реагенси се могу користити различити оксиди и минерали гвожђа, као и гвожђе адсорбовано на површини порозних матрица попут зеолита или јонизмењивачких

мембрана. На основу тога, шта се користи као извор гвожђа, хетерогени Фентон процеси могу бити: хетерогени процеси са оксидима гвожђа, хетерогени процеси са чврстим материјалима који садрже гвожђе (различити минерали гвожђа, гвожђе на материјалима са великим специфичним површинама попут зеолита, активног угља, полимера и сл.) и електрохемијски Фентон процеси.

Оксиди гвожђа као катализатори у хетерогеним Фентон реакцијама, имају велику примену код уклањања загађујућих супстанци из отпадних вода и земљишта. Оксиди гвожђа се налазе у литосфери и неки од најчешће коришћених за овај тип реакције су хематит, магнетит, гетит и др. Предности овог процеса у односу на хомогени Фентон процес, огледа се у томе што се катализатори (оксиди гвожђа) могу дуже користити без потребе за регенерацијом или заменом, а могу се уклонити методама филтације и седиментације. У случају хомогеног процеса гвожђе које се у току реакције налази у раствору се може уклонити из система једино преципитацијом, која води ка формирању талога. Једину сметњу могу изазвати јони фосфата који се могу адсорбовати на површини катализатора и инхибирати процес оксидације. Брзина којом се продукују хидроксилни радикали се лагано може повећавати уколико се повећа рН вредност средине, док код хомогене реакције брзина стварања хидроксилних радикала опада са порастом рН вредности [94].

За процесе који се одигравају гвожђем које је имобилисано на различитим носачима, као носачи су највише испитивани синтетички зеолити и активни угљ. Перфлуороване мембране, које су отпорне на хидроксилне радикале, су такође испитиване за разградњу различитих органских једињења, попут хлорованих фенола.

Електрохемијски Фентон процеси могу бити анодни и катодни. Разликују се једино по облику гвожђа који ступа у реакцију. Њихова предност је то што се у току електрохемијских Фентон процеса, дешава мање компетитивних реакција које би трошиле иницијалне реагенсе и довеле до неефикасне продукције хидроксилних радикала. Ако се комбинују са зрачењем из УЛ-Вид области, добијају се фотоелектрохемијски процеси [95].

Изразито велика примена свих Фентон процеса је у третманима за уклањање тешко разградљивих загађујућих супстанци које доспевају у водотокове. Оксидативна разградња са Фентон реагенсом примењена је на велики број органских загађујућих супстанци попут фенола и његових деривата, амина, халометана, органских и азо боја. Применом природних зеолита као катализатора у Фентон реакцијама није постигнута висока ефикасност, док се различити синтетички зеолити, у хетерогеним Фентон процесима, примењују са великим степеном ефикасности у третманима отпадних вода [96].

2.8. Загађујуће супстанце у животној средини

Загађење животне средине подразумева уношење штетних и токсичних загађујућих супстанци, који индукују споредне ефекте како на екосистем, тако и на живе организме. Урбанизација, индустријализација, неправилно одлагање отпада и крчење шума, представљају примарне изворе загађења. Иако су урбанизација и развој индустрије допринеле напретку у технологији, медицини, транспорту и генерално научним истраживањима, утичући на економски раст и развој, оне су такође постале значајне претње по животну средину. Проблеми као што су глобално загревање и климатске промене настали су као резултат неадекватног управљања и уклањања загађујућих супстанци. Индустријска постројења директно ослобађају токсичне супстанце, класична возила емитују штетне гасове, а употреба материјала који нису биоразградиви, додатно доприноси деградацији животне средине [97]. Контаминација овим процесима у знатној мери исцрпљује природне ресурсе, директно угрожавајући људски опстанак [98].

Загађење ваздуха, вода и земљишта представљају најчешће облике загађења. Загађење ваздуха се односи на присуство токсичних елемената и једињења у ваздуху у концентрацијама које представљају ризик по здравље. Главне загађујуће супстанце укључују оксиде сумпора и азота, угљен-моноксид, угљен-диоксид и испарљива органска једињења. Ове загађујуће супстанце су првенствено резултат људских активности, примарно индустријских [99]. Загађење воде настаје када непожељне материје контаминирају изворе вода и водотокова, смањујући квалитет исте, угрожавајући водени свет и чинећи је непогодном за потрошњу и употребу. Главни извори загађења воде у савременом животу представљају кућна канализација, индустријски и пластични отпад, пестициди и ђубрива.

Вода представља најбитнији елемент за све живе организме, а њен квалитет има кључну улогу у глобалном здрављу и развоју. Услед контаминације различитим штетним супстанцима, као што су индустријске боје, фармацеутски производи, производи за личну хигијену, одређене полифенолне материје и агрохемијска средства, квалитет воде се смањује. Агрохемијски агенси, а у првом реду пестициди, широко се користе у пољопривреди и индустрији, што доводи до контаминације површинских и подземних вода. Производња и употреба пестицида расту са све бројнијом светском популацијом и побољшањем животних стандарда.

Загађење земљишта настаје уношењем токсичних материја које деградирају квалитет и плодност земљишта. Прекомерна и неправилна употреба пестицида у пољопривреди, ослобађање и таложње хемикалија из индустријских активности и лоше управљање отпадом доприносе озбиљној контаминацији земљишта.

До сада су истражене бројне стратегије за уклањање загађујућих материја, укључујући биодеградацију, електрохемијску, ултразвучну и оксидативну деградацију, фотокатализу и адсорпцију. Међу овим методама, адсорпција пружа неколико предности као што су повољни услови рада, ниска иницијална цена и потрошња енергије, као и метода у којој не учествују оксидациона или редукциона средства. Порозни материјали попут активног угља, зеолита, мезопорозних материјала и метално-органских структура, посебно су обећавајући адсорбенти за загађујуће супстанце, због високе површине, порозности, функционалних својстава, могућности регенерације и сл, који играју кључну улогу у процесу адсорпције [100].

2.8.1. Пестициди

Пестициди представљају нарочито значајне загађујуће супстанце, јер су то производи који се веома широко примењују у читавом свету. У 2020. години, у Европској унији је продато око 346 хиљада тона пестицида [101].

Пестициди представљају било коју супстанцу или смешу која се користи за контролу штеточина, укључујући инсекте, гљивице, глодаре или непожељне биљне врсте које наносе штету током производње и складиштења усева [1]. Појам пестицид је широк и обухвата инсектициде, хербициде, фунгициде и родентициде који се користе за сузбијање одређених штеточина и непожељних врста [102].

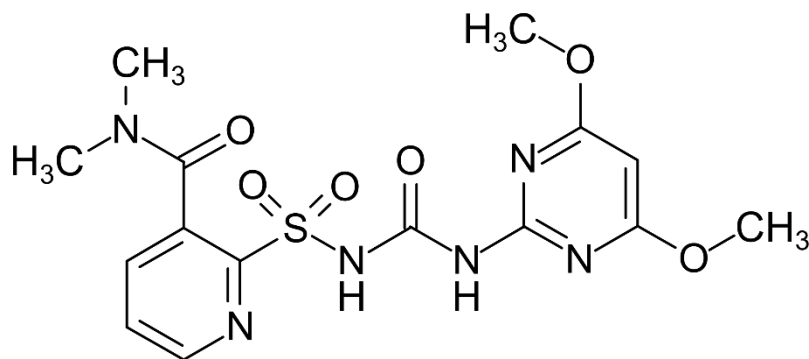
Пестициди доспевају у животну средину кроз пољопривредне и индустријске активности као и путем комуналних отпадних вода, изазивајући различите еколошке проблеме те представљају вишеструке здравствене ризике. Изложеност пестицидима може неповољно утицати на нервни, имунски, репродуктивни и ендокрини систем човека, а у неким случајевима довести и до појаве одређених врста карцинома.

Својства пестицида, као што су висока липофилност, биоакumulација, дуго време полураспада и перзистентност и могућност транспорта на велике удаљености, повећавају шансе за контаминацијом ваздуха, воде и земљишта, чак и након вишегодишње примене. Pimentel и сарадници [103] су показали да само 0,3 % примењених пестицида одлази до циљане врсте, док 99,7 % одлази у окружење. Код третмана усева у тропским земљама у којима су губици приноса велики услед високих температура и влажности саветује се примена пестицида широког спектра, што додатно угрожава животну средину [104]. Због недостатка одговарајућег законодавства, неправилне контроле тржишта и примене прописа као и недовољне информисаности пољопривредника, радници из земаља у развоју су изложени високим концентрацијама пољопривредних хемикалија, укључујући и пестициде [105–107]. Процена показује да, број леталних случајева и појаве хроничних обољења услед тровања пестицидима износи око милион случајева годишње, широм света [108,109].

Европска унија је покренула Европску зелену агенду, у коју је имплементирала одређене стратегије. Између осталог, смањење употребе и ризика од хемијских пестицида у ЕУ би требало да се редукује за 50 % до 2030. године, и да се ради на проширењу органске пољопривреде на 25 % укупних пољопривредних површина ЕУ [110]. Овако постављени циљеви су довели у питање саму употребу пестицида у пољопривреди у средиште политичке и друштвене расправе. У изјави Европске комисије, индустрија пестицида је изашла са аргументима који говоре у прилог чињеници да би повећање органске пољопривреде довело до повећања укупне количине природних пестицида који се користе у Европи, и да би тиме дозе примењених природних пестицида биле знатно веће у односу на дозе синтетичких пестицида. Ова забринутост због еколошке равнотеже услед повећања органске пољопривредне производње, имала би смисла само уколико би активне супстанце дозвољене у органској производњи, биле значајно опасније од синтетичких активних супстанци које се користе у конвенционалној пољопривреди, о чему се и даље дискутује [111].

2.8.1.1. Никосулфурон

Никосулфурон (слика 13) спада у групу сулфониуреа хербицида, и користи се за контролисање уско- и широколисних корова и шаши код кукуруза, пиринча, цитрусног воћа, винове лозе и кромпира. Обилато се користи због своје високе хербицидне активности иако се примењује у ниским концентрацијама. Међутим, висок садржај никосулфурана у индустријским отпадним и подземним водама и земљушту, забележен је јер се релативно лако транспортује у животној средини. Сматра се да заостале количине у животној средини представљају претњу по људско и животињско здравље као и земљишне микробе. Никосулфурон је веома растворан у води (на $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}=7$ растворљивост је $1,2\text{ g}/100\text{ g}$), са pKa вредношћу од 4,3. Умерено је испарљив кроз листове биљака и земљиште, али је вероватноћа испаравања из воде при теренским условима, због високе растворљивости, мала. Никосулфурон је нестабилна хемикалија и главни пут њене трансформације у земљишту и воденим системима је биотрансформација. Хидролиза представља важан пут трансформације у киселим условима (нпр. при $\text{pH}=5$), док је при нижим температурама (нпр. $5\text{ }^{\circ}\text{C}$), трансформација никосулфурана значајно успорена. Лабораторијске и теренске студије су показале да је никосулфурон умерено присутан у тлу. У анаеробним воденим системима, никосулфурон се трансформише у истом степену као и у аеробним условима. Студије испирања земљишних нивоа су показале да је никосулфурон високо покретан кроз разноврсне типове земљишта. Адсорпциона својства главних продуката разлагања показују да су и они потенцијално високо распрострањени и у тлу [112].



Слика 13. Структурна формула никосулфурана.

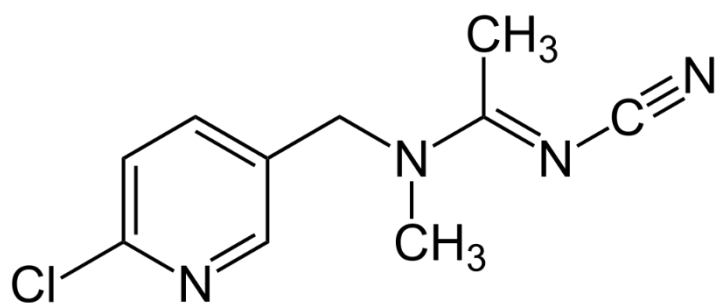
2.8.1.2. Ацетамиприд

Ацетамиприд (АА), инсектицид нове генерације, синтетисан је 1984. године, а комерцијално регистрован 2002. године (слика 14). Структурно је сличан никотину. Ацетамиприд је постао популарна замена за опасније пестициде попут органофосфата, карбамата и пиретроида. Широко се користи у пољопривреди, домаћинствима и сектору јавне хигијене [113]. У пољопривреди, ацетамиприд се користи за сузбијање различитих штетних инсеката попут ваши, скакаваца, мољаца и штеточина које нападају усеве, воће, цвеће и украсне биљке [114,115]. У домаћинствима и сектору јавне хигијене, показао се ефикасним против мува, бубашваба, комараца, крпеља и гриња. Ацетамиприд је показао значајну ефикасност против инсеката и превазишао проблеме резистенције повезане с другим пестицидима.

Производи који се базирају на ацетамиприду продају се под различитим трговачким називима широм света, а производња и употреба у свету континуирано расту. Механизам деловања ацетамиприда укључује интеракцију с никотинским ацетилхолинским рецепторима код инсеката, што доводи до поремећаја преноса нервних импулса, хиперстимулације, парализе и леталног исхода. Међутим, ацетамиприд такође показује афинитет према никотинским ацетилхолинским рецепторима сисара, што доводи до токсичних ефеката по сисаре [116].

Ацетамиприд је лако растворан у води и може контаминирати изворе хране у окружењу. Директна и индиректна изложеност ацетамиприду тесно је повезана са његовом акумулацијом у различитим ткивима. Мишеви који су били орално изложени ацетамиприду показали су већу количину остатака ацетамиприда у јетри него у бубрезима, што указује на акумулацију ацетамиприда унутар тела [117]. Друга истраживања такође су показала већу концентрацију ацетамиприда у јетри него у тестисима код глодара. Чак су и ацетамиприд и његови метаболити детектовани у фецесу пацова изложених концентрацији од 100 μM ацетамиприда [118,119]. У ранијој студији, највиша концентрација ацетамиприда је примећена у узорцима урина прикупљеним до 15 h након изложености (респираторним путем или путем коже), а затим се смањила испод границе детекције након 28 h код пољопривредника који раде у стакленицима [113]. Адсорпција, услед својих повољних карактеристика попут ниске иницијалне цене, једноставности и могућности рециклаже адсорбената, једна је најкоришћенијих метода за уклањање ацетамиприда [120].

Механизам разградње ацетамиприда детаљно је истражен у студији коју су спровели Сагга и сарадници [121]. Детектовано је најмање седам продуката, који су резултат хидроксилације и деметилације, када радикалске врсте реагују са метил-групом. Уочено је да долази до трансформације алифатичног ланца и пиридинског прстена, као и до хидролизе где се као производ оксидације неоникотиноида јавља 6-хлороникотинска киселина [122].



Слика 14. Структурна формула ацетамиприда.

2.8.2. Коадсорпција пестицида са другим загађујућим супстанцама

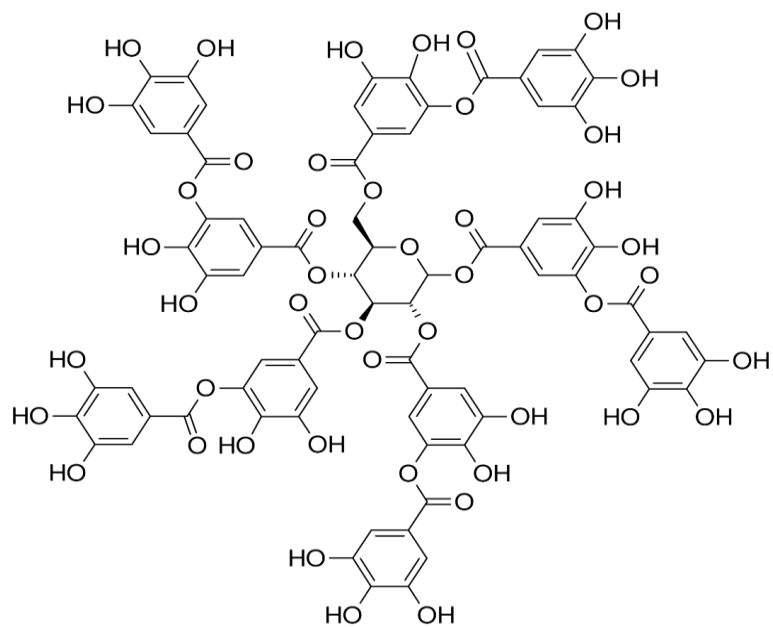
2.8.2.1. Танини

Танини представљају олигомерна полифенолна једињења која садрже слободне фенолне групе. Са физичко-хемијског и биолошког аспекта, танини представљају веома разнолику групу секундарних биљних метаболита. Растворни су у води, осим неких високомолекуларних структура. Могу се класификовати у две главне групе, на хидролизабилне и на кондензоване танине. Биљни танини су најстарији и најпопуларнији природни састојци који се користе за обраду коже у кожарској индустрији [123]. Такође, могу имати улогу конзерванаса, тако што лако кварљиве производе могу превести до дуготрајних, отпорних на микроорганизме. Током процеса обраде коже, користи се само одређени део танина, док остатак може изазвати проблеме за животну средину, када доспеју до отпадних вода. Кожарски сектор произведе око 30 милиона тона отпадних вода и 64.320 хиљада тона муља годишње, на глобалном нивоу. Њихова обрада је додатно отежана због ниског степена биоразградивости [124,125]. Конвенционални процеси који се користе за третман отпадних вода из кожарске индустрије су адсорпција, мембранска филтрација и биолошки третмани. Истраживања која су до сада спроведена, бавила су се адсорпцијом на зеолитима модификованим сурфактантима [126], модификованом пепелу на бази угља [127], мезопорозним структурама на бази силицијума [128], угљеничним материјалима [129], итд. Cassano и сарадници су осмислили поступак мембранског третмана, течних екстраката биљних танина из кожарске индустрије заснованом на нанофилтрацији [130].

2.8.2.2. Танинска киселина

Посебно место у адсорпцији пестицида заузима и ко-адсорпција, тј. истовремена адсорпција пестицида са другим загађујућим супстанцама. На пример, Тао и сарадници [131] су истраживали конкурентну адсорпцију између атразина и боја на природном седименту. У литератури постоји веома мали број истраживања ко-адсорпције танинске киселине и пестицида. Танинска киселина (ТА) (слика 15) припада полифенолима, антиоксидансима који су природно присутни у различитој храни. Последњих година, ова једињења изазивају велико интересовање научно-истраживачке јавности, јер испољава позитивне и негативне ефекте. Показало се да игра важну улогу у превенцији дијабетеса, рака, неуродегенеративних поремећаја и кардиоваскуларних болести. Будући да полифеноли садрже велики број хидроксилних група, у стању су да инхибирају слободнорадикалске врсте које реагују са азотом и кисеоником [132]. Са друге стране, неке полифенолне врсте, као што је нпр. танинска киселина (ТА), могу представљати потенцијалну опасност по здравље, јер утичу на респираторни и гастроинтестинални тракт, кожу и очи, па чак могу и узроковати оштећење јетре [133]. Lin и сарадници су се бавили ефикасношћу адсорпције ТА на површински модификованом клиноптилолиту са цетилпиридијум-бромидом [134]. Различити адсорбенти као што су функционализовани магнетни силицијум-диоксид, амино-функционализовани магнетици, полимерне смоле [135], модификовани бентонит, коришћени су за уклањање ТА из вода и отпадних вода.

Познато је да се ТА може користити као састојак формулације комерцијалних пестицида који се примењују у усевама [136]. Испитивања конкурентске адсорпције флуороксибира и танинске киселине из дестиловане воде и воде из водовода на активном угљу показују да су флуорокиспир и танинска киселина снажније везани за површину угљеничног материјала када се адсорпцији врши из чесменске воде него из дестиловане воде [137]. Такође је примећено да адсорпција танинске киселине на активираним угљем смањује адсорпцију пестицида у складу са смањењем запремине микропора [138]. Поред активног угља као материјала за ко-адсорпцију, проучавана је и полиуретанска пена функционализована танинском киселином [139].



Слика 15. Структурна формула танинске киселине.

3. Циљ рада

Циљ докторске дисертације је испитивање могућности уклањања пестицида материјалима у чијој су основи зеолити, а специфични циљеви су:

1. модификације Y (FAU структура) зеолита катјонским сурфактантима (бензалконијум-хлоридом, цетилпиридијум-хлоридом и тетрапропиламонијум-хлоридом); јонска измена Y, β (BEA структура) и ZSM-5 (MFI структура) зеолита гвожђем и синтеза композита ZSM-5 зеолита са калијум-волфрамофосфатом;
- 2) карактеризација добијених материјала;
- 3) испитивање адсорпционих својстава оптимизованих FAU, BEA и MFI зеолита у адсорпцији пестицида (никосулфурина и ацетамиприда) и полифенолног једињења (танинске киселине);
- 4) испитивање каталитичких својстава зеолита модификованих са гвожђем у хетерогеном Фентон систему за оксидацију ацетамиприда;
- 5) испитивање каталитичких својстава композита зеолита и калијум волфрамофосфата у поступку дехидратације етанола за добијање етена, важног прекурсора за хемијску индустрију, као и
- 6) испитивање утицаја добијених материјала на цитотоксичност пестицида.

4. Материјал и методе

4.2. Материјали

4.2.1. FAU зеолити модификовани катјонским сурфактантима

Катјонски сурфактанти (бензалконијум-хлорид (BZC), цетилпиридијум-хлорид (CPC) и тетрапропиламонијум-хлорид (TPA)) произвођача *Sigma Aldrich* коришћени су за модификацију два Y зеолита која припадају FAU зеотипу са H^+ као ванмрежним катјоном, Y₅ ($SiO_2/Al_2O_3=5,2$) и Y₈₀ ($SiO_2/Al_2O_3=80$) (*Zeolyst International*).

10 g зеолита је помешано са 100 mL суспензије са катјонским сурфактантима концентрације 1 mM у лабораторијском шејкеру (Promax 2020), брзином од 130 rpm на температури од 23 °C у трајању од 48 h. Након филтрације, узорци су означени као BZC/Y₈₀, CPC/Y₈₀ и TPA/Y₈₀ код модификације зеолита Y₈₀ са BZC, CPC и TPA, сурфактантима. На исти начин су означене и модификације Y₅, BZC/Y₅, CPC/Y₅ и TPA/Y₅. Преостала количина сурфактаната у раствору, након филтрације и испирања водом, је снимљена на УЛ-Вид спектрофотометру (1800–UV spectrophotometer, Shimadzu).

4.2.2. FAU, BEA и MFI зеолити са изолованим центрима гвожђа

Y зеолит који припада FAU зеотипу, Y600 ($SiO_2/Al_2O_3=5,2$, 660 m² g⁻¹), сушен на 550 °C у периоду од 3 h, HBEA који припада BEA зеотипу, HBEA ($SiO_2/Al_2O_3=25$, 680 m² g⁻¹) и HZSM-5 који припада MFI зеотипу, HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=23$, 425 m² g⁻¹) (*Zeolyst International*), ацетамиприд (99 %, *Agrosava*), Fe (III)-цитрат and Fe (II)-оксалат (*Sigma Aldrich*).

Јонска измена која укључује комплексе гвожђа, изведена је према упутствима из литературе [130–132]. 2 g Fe (III)-цитрата/Fe (II)-оксалата је растворено у 2 L воде, мешано 3 h на 80 °C. 10 g зеолита је суспендовано у 0,7 L сваког од припремљених раствора гвожђа. Тако припремљене суспензије су остављене на мешалици 7 дана на 500 obrt/min. Након тога, узорци су филтрирани, испрани водом и осушени на температури од 110 °C у трајању од 2 h. Припремљени узорци су означени као Z ($SiO_2/Al_2O_3=23$) за MFI зеотип, Y ($SiO_2/Al_2O_3=5,2$) за FAU зеотип и B ($SiO_2/Al_2O_3=25$) за BEA зеотип, а FeZо/c, FeYo/c и FeBo/c зеолити модификовани гвожђем, са цитратним (c) или оксалатни (o) Fe прекурсорима.

4.2.3. MFI зеолити модификовани калијум-волфрамофосфатом

Припремљена је хидратисана α -додекаволфрамофосфорна киселина ($\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$). 50 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) је растворено у 50 mL топле дестиловане воде. У овај раствор, уз непрестано мешање, полако је додата смеша од 5 mL 80 % H_3PO_4 (99 %, Merck) и 40 mL концентроване HCl (37%, Merck). Раствор је остављен, како би се слегао талог, који је касније одвојен декантовањем раствора. Потом је талогу додато 60 mL топле воде. Растворени талог је пренесен у левак за одвајање и додато је 20 mL HCl и 35 mL етра (C_2H_5)₂O (Merck). Интензивно је мућкано, уз повремено отварање славине. У левку за одвајање су након неког времена, уочене три фазе. Горња фаза је био етар засићен водом, средња фаза је била водени слој, док је доња фаза представљала воду засићену етром и поликиселином [140]. Слободна киселина која је настала на овај начин са етром, дала је производ у облику тешких уљаних капи, које су се таложиле на дну левка за одвајање. Овај слој је одвојен и остављен да искристалише. Транспарентни, безбојни кристали су извађени из матичног раствора, растворени у мало дестиловане воде и остављени да поново искристалишу. Да би се добио хексахидрат, који је стабилан и погодан за одмеравање, кристали извађени из матичног раствора су просушени на ваздуху, а затим одгревани на 80 °C у периоду од 2 h, како би се добио хексахидратни облик киселине $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (HPW).

Као носачи за KPW коришћени су HZSM-5 зеолити који припадају MFI зеотипу, Z₃₀ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$), Z₅₀ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) и Z₈₀ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$), сушени на 550 °C у периоду од 4 сата, произвођача *Zeolyst International*.

K-PW процедура: По 1 g зеолита, различитих Si/Al односа (Z₃₀, Z₅₀ и Z₈₀) помешано је са 37,5 mL воде. 0,02 g K_2CO_3 (*Sigma Aldrich*, осушен на 120 °C) је додато у сваку од три суспензије, мешано 2 h на магнетној мешалици, а потом 1 h у ултразвучном купатилу. Након тога, суспензије су остављене да стоје 24 h. Затим је 0,3 g HPW додато у сваку смешу, мешано 2 h на магнетној мешалици, а потом 1 h у ултразвучном купатилу. Након тога, суспензије су опет остављене да стоје 24 h. Узорци су упарени на 110 °C и подељени на два дела, од који је један калцинисан у периоду од 2 h на 300 °C. Означени су као K-PW/Z₃₀/Z₅₀/Z₈₀-D, осушени композити и K-PW/Z₃₀/Z₅₀/Z₈₀-C, калцинисани композити.

PW-K процедура: 1 g зеолита, различитих Si/Al односа (Z₃₀, Z₅₀ и Z₈₀) (претходно осушених у периоду од 4 h на 550 °C) је помешано са 37,5 ml воде. 0,3 g HPW је додато у сваку од три суспензије, мешано 2 h на магнетној мешалици, а потом 1 h у ултразвучном купатилу. Након тога, суспензије су остављене да стоје 24 h. Потом, 0,02 g K_2CO_3 је додато у сваку смешу, мешано 2 h на магнетној мешалици, а потом 1 h у ултразвучном купатилу. Након тога, суспензије су опет остављене да стоје 24 h. Узорци су упарени на 110 °C и подељени на два дела, од који је један калцинисан у периоду од 2 h на 300 °C. Означени су PW-K/Z₃₀/Z₅₀/Z₈₀-D, осушени композити и PW-K/Z₃₀/Z₅₀/Z₈₀-C, калцинисани композити.

Синтетисан је калијум-волфрамофосфат ($\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), по истој експерименталној процедури, без зеолита, означен као KPW.

4.3. Експерименталне методе

4.3.1. Инструменти и инструментални параметри

Спектри инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ) основних и модификованих зеолита су снимљени у опсегу таласних бројева од $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, са 32 или 64 снимка по спектру и резолуцијом од 4 или 2 cm^{-1} , на спектрометрима Nicolet AVATAR 370 FTIR spectrometer и Nicolet iS20 (Thermo Scientific). KBr пастиле су припремљене са 150 mg KBr спектроскопске чистоће (Merck), претходно истопљеног и спрашеног и 2 mg узорка.

Рамански спектрометар са NIKON TE2000-Е микроскопом, коришћен је за анализу основних и модификованих зеолита. He-Ne ласер (MellesGriot 05-LHP-991) и диодни ласер са подешавајућом излазном снагом (model SLM-417-20) таласних дужина 633 и 532 nm су коришћени за изазивање раманског расејања. CCD камера са Peltier-хлађењем (ProScan HS 101 H) је коришћена за детекцију снимљених спектра.

Дифрактограми за анализу основних и зеолита модификованих сурфактантима су снимани на Empyrean PANalytical XRD дифрактометру са геометријом паралелног снопа са кораком снимања од $\sim 0,026$ степена. Дифрактограми калцинираних композитних узорака зеолита и калијум-волфрамфосфата су снимљени на Rigaku Smart Lab дифрактометру са кораком од 0,01 степен. Оба уређаја као извор рендгенског зрачења користе бакарну цев ($K_{\alpha 1,2}$ линија, $\lambda = 1,54059\text{ \AA}$).

Метода термогравиметријске анализе (ТГА) је коришћена за карактеризацију узорака Y_5 и Y_{80} , као и за њихове форме модификоване катјонским сурфактантима, на SDT 2960 термалном анализатору (TA Instruments). Узорци су загревани у опсегу температура од $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ при брзини грејања од $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, у ваздуху (5N), при протоку од 100 mL min^{-1} . Узорци су пре ТГА мерења загревани на $60\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h.

Микрографије добијене микроскопијом атомских сила (АФМ) су снимане у вибрирајућем режиму рада (engl. tapping mode), на NTEGRA Prima микроскопу (NT-MDT Spectrum Instruments, Russian Federation). Узорци су дисперговани у води на собној температури, и суспензија је остављена да се осуши на ваздуху до појаве танког филма за снимање. Алуминијумом пресвучен силицијум N-типа и АФМ сонда (NT-MDT) са константном снагом од $3,5\text{ Nm}^{-1}$ и резонантном фреквенцијом од 75 kHz су коришћени за снимање. Микрографије су добијене путем Nova Px program са интегрисаним ScanT™ модулом, а анализиране софтвером Image Analysis P9 Data Processing. Tapping режим је изабран да би се предупредило оштећење ломљивих површина и омогућило добијање већих резолуција.

Текстурална својства узорака зеолита модификованих калијум-волфрамфосфатом су добијена методом физисорпције азота коришћењем Quantachrome instrument, Nova 2000. Пре мерења, узорци су дегазирани на $250\text{ }^\circ\text{C}$. Анализа специфичне површине је одређена према Brunauer-Emmett-Teller (BET) моделу док је дистрибуција величине пора

анализирана помоћу Barrette-Joynere-Halenda (BJH) модела из десорпционе гране изотерме [141].

Садржај гвожђа у узорцима зеолита са гвожђем одређен је методом индуктивно спрегнуте плазме – оптичком емисионом спектрометријом (ИЦП-ОЕС) на спектрометру Thermo Scientific iCAP 7400 Duo. Детектор chip CID86 и Qtegra Intelligent Scientific Data Solution (ISDS) софтвер за прикупљање и анализу података. Операциона снага радиофреквентног генератора је била 1150 W, а фреквенција 27,12 MHz. Пре снимања, узорци су подвргнути микроталасној дигестији у перхлорној киселини (ETHOS 1 Advanced Microwave Digestion System, Milestone) са HPR-1000/10S ротором.

4.3.2. Адсорпциони и каталитички процеси

4.3.2.1. Адсорпција – танинска киселина

50 mg зеолита помешано је са 2 mL раствора ТА у опсегу концентрација од 100-2000 mg L⁻¹, на собној температури и добијене суспензије су мешане у лабораторијском шејкеру (Promax 2020) у периоду од 24 h, на 110 rpm на температури од 23 °C. Узорци су потом центрифугирани (5 min, 13400 rpm), а концентрација ТА је одређена снимањем на УЛ-Вид спектрофотометру, на таласној дужини од 278 nm (1800-UV spectrophotometer, Shimadzu).

4.3.2.2. Адсорпција - никосулфурон

20 mg испитиваног композитног материјала помешано је са 5 mL раствора никосулфурана у опсегу концентрација од 10-100 mg L⁻¹ (pH=5). Суспензије су мешане у лабораторијском шејкеру (Promax 2020) у периоду од 24 h, на 110 rpm на температури од 23 °C. Процес адсорпције је праћен одређивањем концентрације никосулфурана методом течне хроматографије високих перформанси са ултраљубичастом детекцијом (HPLC-UV) Bischoff систем са компактном пумпом Model 2250, система LC-CaDI 22-14 за контролу, инјектором Rheodyne 7125i и дегазатором Gastorr TG-14. За анализу хроматограма је коришћен MacDacq софтвер. Колонa C18 Bischoff ProntoSIL AQ plus је коришћена као стационарна фаза, а детекција никосулфурана је праћена на таласној дужини од 245 nm при протоку од 1,5 mL min⁻¹. Мобилна фаза је био раствор ацетонитрил/вода (Milli-Q) у запреминском односу 40/60, pH=2,5. Сви растварачи и узорци су филтрирани кроз мембранске филтере дијаметра 0,45 µm (Phenomenex).

4.3.2.3. Адсорпциони и каталитички процеси за уклањање ацетамиприда

Полазни раствор ацетамиприда је био концентрације 200 mg L⁻¹. Реакциона смеша се састојала од 10 mL раствора пестицида, 10-50 mg узорка и 60 µL H₂O₂ (Fluka, 30 %). Концентрациони опсег H₂O₂, је одабран у складу са претходним експерименталним истраживањима [142]. Узорак је суспендован у полазни раствор ацетамиприда и додатком H₂O₂ је започета реакција. Реакциона смеша је потом мешана у лабораторијском шејкеру брзином од 120 rpm, на температури од 23 °C. Паралелно са овом реакцијом, отпочет је експеримент са истим садржајем компоненти изузев H₂O₂,

како би се испитала и адсорпциона способност датих узорака. Мењањем односа чврсто/течно, испитивана је оптимална активност Фентон реагенса у трајању од 1 h.

На основу мерења, установљена је оптимална запремина реакционе смеше од 40 mL (пестицид/узорак/ H_2O_2), и на даље спроведен каталитички тест у трајању од 20 h. Додатни, контролни адсорпциони експерименти, без H_2O_2 , су анализирани након 20 h, такође. Узети су аликвоти реакционих смеша у запремини од 0,5 mL, центрифугирани (3 min на 13400 rpm, Minispin, Eppendorf) и филтрирани кроз мембранске филтере величине пора 0,45 μm Phenex (Phenomenex). Концентрација пестицида у раствору је мерена HPLC-UV техником. Ацетамиприд је одређиван на таласној дужини од 245 nm на течном хроматографу високих перформанси (Bischoff) са компактном пумпом 2250, LC-CaDI 22-14 интерфејсом, инјектором Rheodyne 7125i и дегазатором Gastorr TG-14 Degasser. MacDacq је софтвер који је коришћен за анализу и процесуирање података. Стационарна фаза је била C18 Bischoff ProntoSIL AQ plus, 150 \times 4,6 mm, док је мобилна фаза била смеша ацетонитрил-вода (50:50), у изократском режиму са протоком од 1 mL min⁻¹. Ултрачиста вода (Milli-Q) је коришћена у свим експериментима.

4.3.2.4. Катализована реакција дехидратације етанола

Узорци су тестирани за реакцију дехидратације етанола у гасној фази на температури од 300 °C, на атмосферском притиску. 100 mg узорка је позиционирано у средини диференцијалног, тубуларног проточног реактора од нерђујућег челика, дијаметра 0,95 cm, смештеног унутар пећи. Течни етанол је пумпан брзином од 1,2 mL h⁻¹, у упаривач где је мешан са азотом, чији је проток био 20 mL min⁻¹. Продукти су анализирани гасним хроматографом (Hewlett Packard 5890 GC). Ретенциона времена за етилен и етанол су била 5,6 min и 14,8 min, тим редоследом.

4.3.3. *In vitro* испитивање цитотоксичности

Цитотоксичност је испитана да би се установио утицај припремљених узорака на вијабилност и пролиферацију ћелија хуманих фибробласта (MRC-5 ћелијска линија). Са тим циљем, експерименти су рађени *in vitro* МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил тетразолијум бромид) колориметријском техником (редукција тетразола). Цитотоксична активност је мерена за Y₅ зеолит (10 mg mL⁻¹), пестицид ацетамиприд (10 mM) и танинску киселину (10 mM), у различитим комбинацијама и то: Y₅ зеолит/ацетамиприд (ZP), танинска киселина/ ацетамиприд (TP) и Y₅ зеолит/ танинска киселина/ ацетамиприд (ZTP), као и за зеолите са гвожђем као ванмрежним катјоном у различитим комбинацијама и то: за смешу ацетамиприда са B/FeVo/FeVc/FeYo/FeZo узорцима, као и смеше ацетамиприда и H₂O₂ са FeYo/FeZo/FeVo узорцима. МТТ (5 mg mL⁻¹) је растворен у фосфатном пуферу (pH=7,2) и филтриран кроз мембранске филтере дијаметра 0,22 mm (VWR life science) Испитиване ћелије су засејане у медијуму (Дулбеков модификовани „Eagle“ медијум (DMEM) (Merck)) за раст ћелија у концентрацији 5 \cdot 10⁴ ћелија по mL и аликвоти су стављени у индивидуалне бунарчиће, на плочи за испитивање са 96 места. Сва мерења су вршена три пута. Ћелије су инкубиране на 37 °C у атмосфери 5 % CO₂, у трајању од 48 h. Мерење редукције МТТ на 595 nm вршено је спектрофотометријски, вишеканалним спектрофотометром (Zenyth 3100 Multimode detector). Процент цитотоксичности је израчунат по формули:

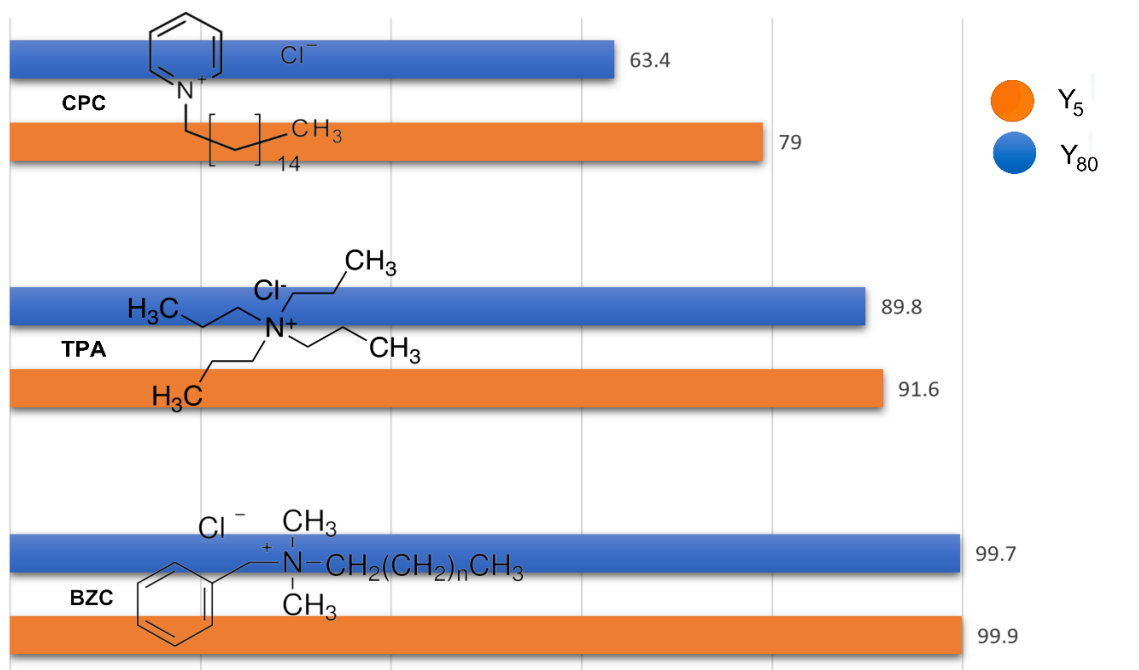
$$\% \text{ вијабилних ћелија} = (E - B)/(S - B) \times 100 \quad (10)$$

где **B** представља апсорбанцију контроле, **S** представља апсорбанцију нетретираних ћелија, а **E** представља апсорбанцију ћелија третираних испитиваним супстанцама [143].

5. Резултати и дискусија

5.2. Модификација зеолита сурфактантима

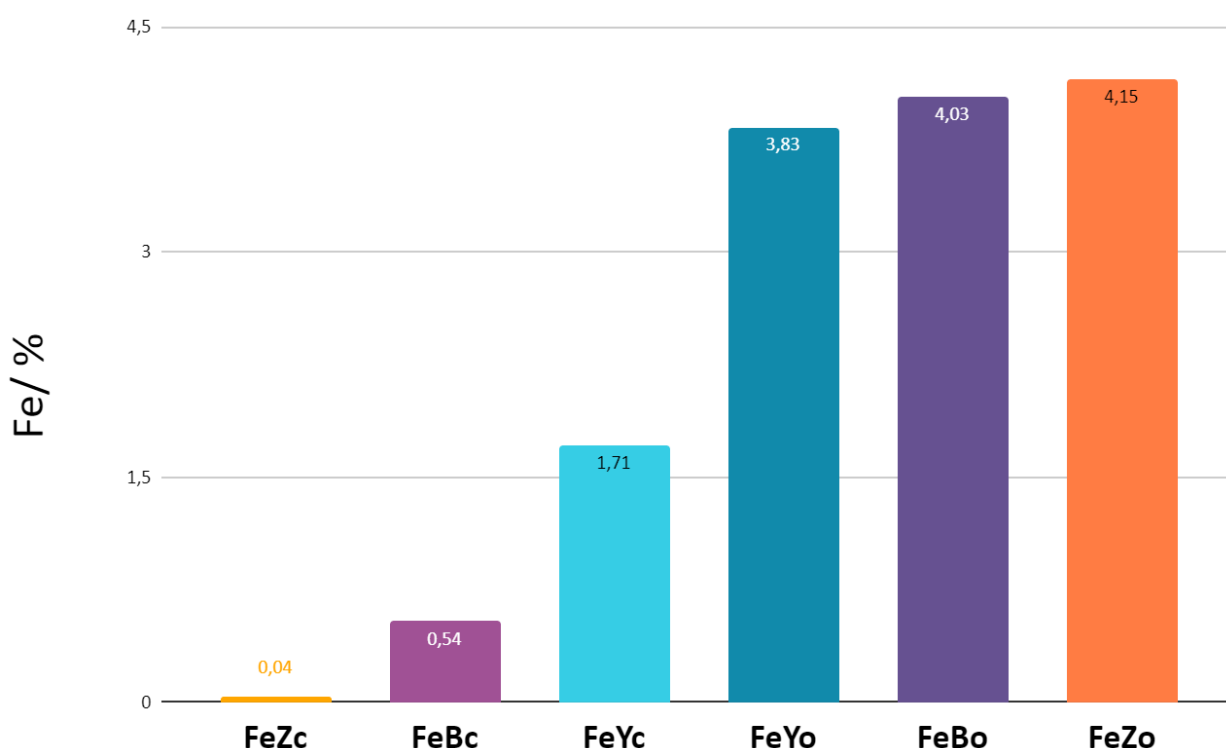
Модификација Y зеолита изведена је катјонским сурфактантима (бензалконијум-хлоридом (BZC), цетилпиридинијум-хлоридом (CPC) и тетрапропиламонијум-хлоридом (TPA)), а обим катјонске измене је одређен спектрофотометријски. Садржај сурфактаната у припремљеним узорцима износи 7,8; 8,9 и 9,8 mmol kg⁻¹ зеолита за узорке BZC/Y₅, TPA/Y₅ и CPC/Y₅, што одговара 79,0; 91,6 и 99,9 % почетног садржаја површински активних супстанци у суспензијама. За узорке, BZC/Y₈₀, TPA/Y₈₀ и CPC/Y₈₀, уграђене количине сурфактаната су 6,3; 8,8 и 9,7 mmol kg⁻¹ односно 63,4; 89,8 и 99,7 % (слика 16). За оба почетна зеолита ефикасност уградње сурфактаната стоји у истом редоследу BZC < TPA < CPC, што је повезано са њиховом структуром и стерним ефектима. Нешто ниже вредности су добијене за серију Y₈₀, са већим односом SiO₂/Al₂O₃ услед мањег површинског негативног наелектрисања.



Слика 16. Количина добијених сурфактаната у композитним узорцима изражена као % почетне количине сурфактаната у суспензијама и катјонима.

5.3. Одређивање садржаја гвожђа у зеолитима модификованим гвожђем

Поступак јонске измене, односно увођења јона гвожђа из различитих прекурсора, има велики утицај на све врсте активних центара који се формирају, односно на врсте гвожђа [144] присутне у модификованом узорку зеолита. Показано је да MFI зеолит који је модификован гвожђем и добијен сличном методом (јонска измена са оксалатним и цитратним комплексима гвожђа), доводи до формирања посебно диспергованих и изолованих активних центара гвожђа са ниским садржајем оксида присутних на површини [145]. Слика 17. показује квантитативне податке о садржају гвожђа које је уведено на ванмрежне позиције у зеолиту.



Слика 17. Садржај гвожђа у модификованим узорцима зеолита.

5.4. Зеолити модификовани калијум-волфрамофосфатом

На основу литературних података је познато да, хидролитичка стабилност HPW у великој мери зависи од рН вредности средине [76,138]. Само у јако киселим растворима HPW је у облику Кегиновог анјона, док се са променом рН вредности јавља више различитих структурних облика. Због тога, у току процеса синтезе композитних материјала, праћена је промена рН вредности суспензија, а вредности су дате у табели 1. Подаци показују да се рН вредности у току K-PW синтезе разликују у зависности од односа Si/Al у почетном зеолиту, међутим, на крају саме синтезе, разлике у рН вредностима између појединих узорака су занемарљиво мале. Такође, мерење рН је вршено у сваком кораку друге, PW-K синтезе. Могу се уочити мање разлике у рН вредностима након првог корака него у претходној процедури, јер HPW као изузетно јака киселина испољава пуферска својства у суспензији. Као што се види из табеле 1, рН вредности свих коначних суспензија, без обзира на однос Si/Al у зеолиту и редослед додавања прекурсора соли HPW, су исте и износе $2,2 \pm 0,1$.

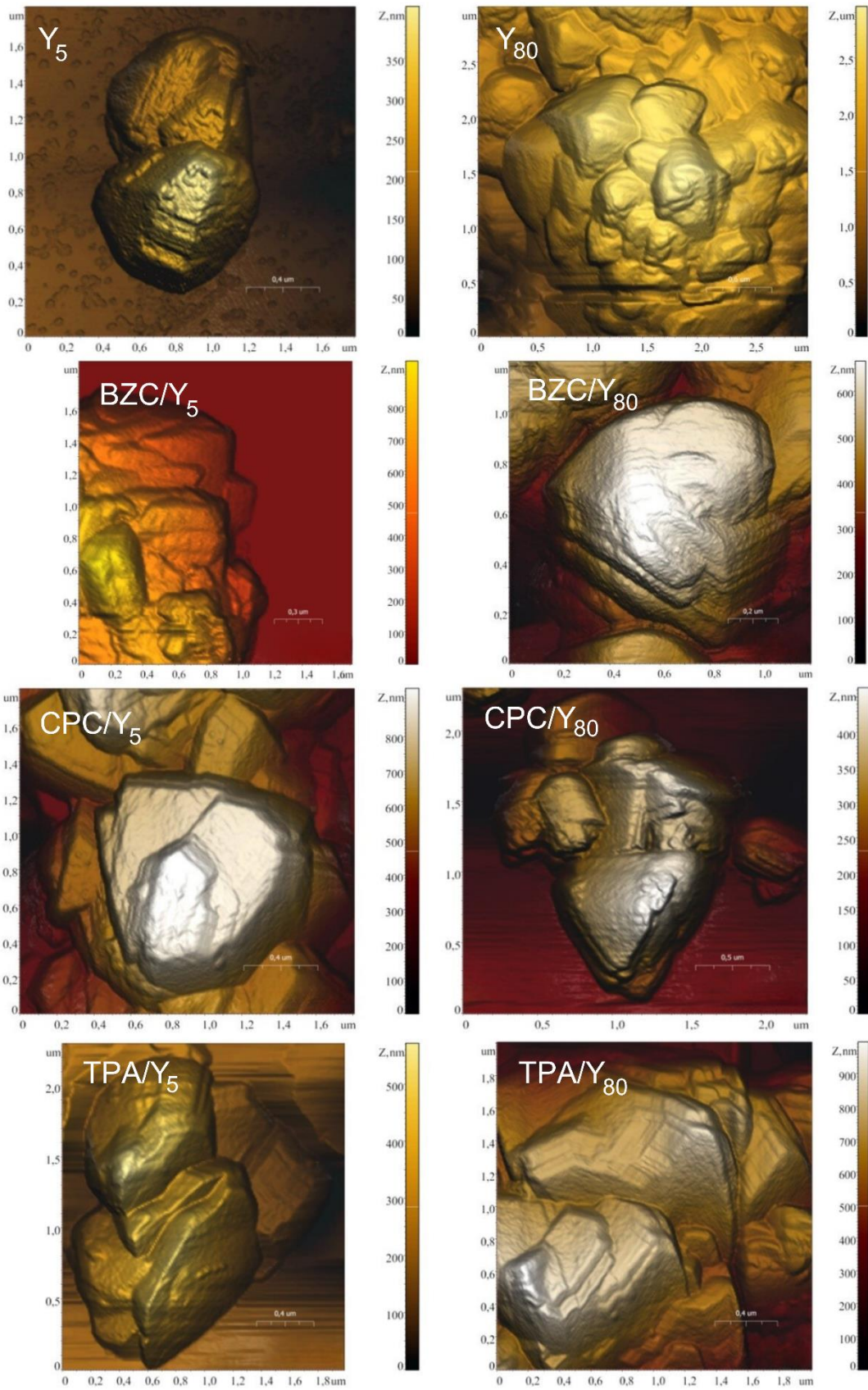
Табела 1. рН вредности суспензија у току процеса синтезе

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ однос	30	50	80
K-PW процедура	вода и суспензија зеолита	3,7	3,4	3,7
	суспензија зеолита, вода и K ₂ CO ₃	5,9	5,1	6,4
	коначна суспензија зеолита и соли хетерополи киселине	2,2	2,3	2,3
PW-K процедура	вода и суспензија зеолита	3,8	3,6	3,6
	суспензија зеолита, вода и WPA	1,8	1,9	2,0
	коначна суспензија зеолита и соли хетерополи киселине	2,1	2,2	2,2

5.5. Карактеризација материјала

5.5.1. АФМ микрографије зеолита модификованих катјонским сурфактантима

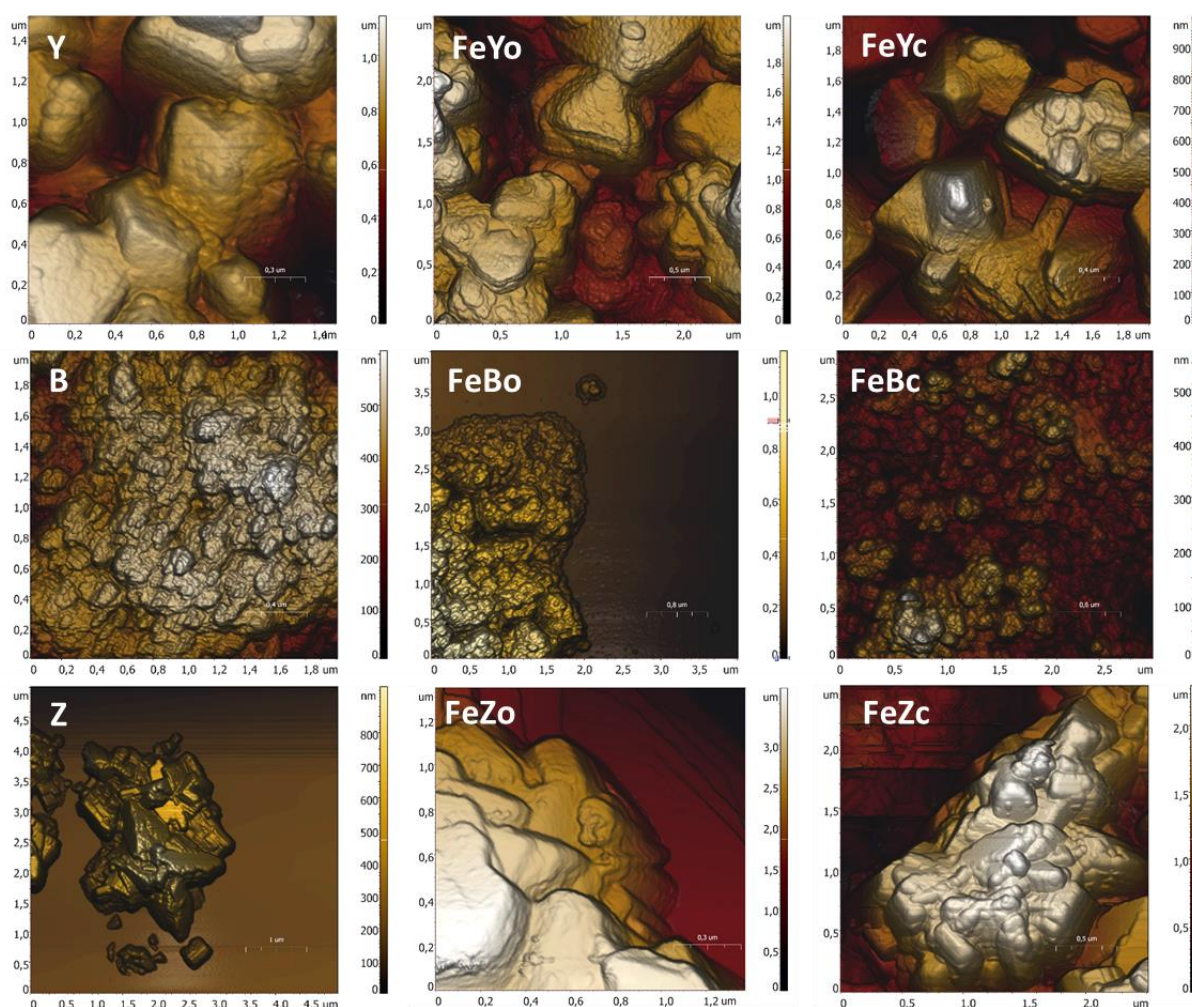
АФМ метода се може користити за анализу модификације микрокристалне површине зеолита сурфактантима. Оба полазна зеолита (Y₅ и Y₈₀) имају добро дефинисане површине и ивице, као и јасно видљиве мале фрагменте кристала. Оштрина кристалне структуре остала је непромењена након модификације сурфактантима. Површинске структуре су различите и састоје се од кластера са кристалним доменима у опсегу величина од неколико десетина до неколико стотина нанометара у различитим доменима (слика 18) [146].



Слика 18. АФМ микрографије Y₅ и Y₈₀ зеолита, као и одговарајућих модификованих форми.

5.5.2. АФМ микрографије зеолита са гвожђем

АФМ микрографије три испитиване зеолитске структуре, узорака FeZo/c, FeYo/c и FeVo/c, представљене су на слици 19. FeZo/c и FeYo/c узорци су задржали добро дефинисану структуру током процеса измене. Евидентно је постојање нано-структура на површини кристала и раст слојева кубичних кристалита, на Y, као и на FeYo/c узорцима, док се специфичне мале, игличасте промене могу уочити на врху кристалних површина за узорке FeZo/c [147]. Са друге стране, узорак В има делимично неуређену структуру и већи проценат аморфне фазе [31]. Ово је приметно и код FeVo/c узорака. Код њих нема видљивих и добро дефинисаних домена са јасним и чистим површинама, као на FeYo/c и FeZo/c микрографијама.



Слика 19. АФМ микрографије Y, B и Z зеолита, као и одговарајућих модификованих форми.

5.6. ФТИЦ и рамански спектри

5.6.1. Зеолити модификовани катјонским сурфактантима

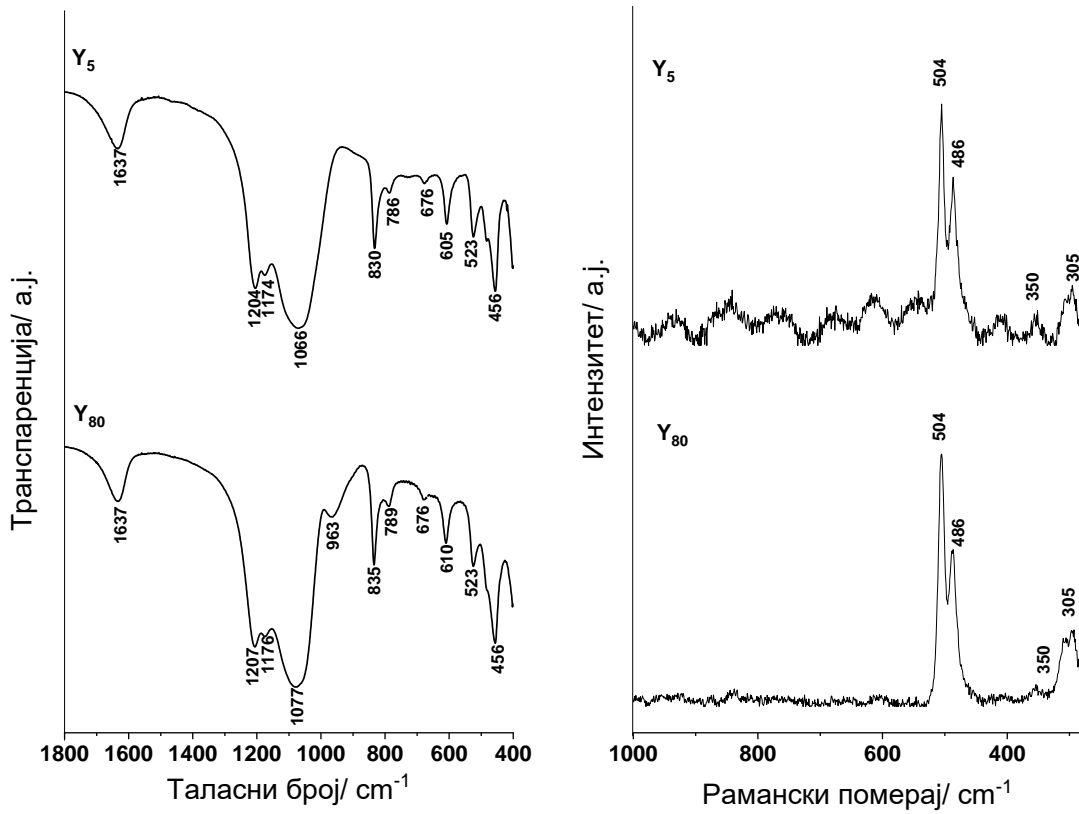
ФТИЦ спектри свих испитиваних зеолита показују апсорпциону траку на 3656 cm^{-1} , карактеристичну за изолована (непертурбована) Brønsted-ова места [148], као и траке на 3453 cm^{-1} у О–Н истежућем и на 1620 cm^{-1} у О–Н савијајућем вибрационом региону, које потичу од адсорбоване воде. Поред трака О–Н вибрација, у ФТИЦ спектрима зеолита, траке симетричних и асиметричних истежућих вибрација $-\text{[Si-O-Si(Al)]}_n-$ групе, појављују се испод 1300 cm^{-1} , које се у складу са Flanigen-Khatami-Szymanski асигнацијом, означавају као вибрације унутрашњег тетраедра и спољашњих веза. Унутрашње вибрације су: асиметричне истежуће у областима $1250 - 1150$ и $1050 - 950\text{ cm}^{-1}$, симетричне истежуће од 720 до 650 cm^{-1} и Т–О савијајуће у региону од 400 до 420 cm^{-1} . Спољашње вибрације су: асиметричне истежуће $1150 - 1050\text{ cm}^{-1}$, симетричне истежуће $820 - 750\text{ cm}^{-1}$, вибрације двоструких прстенова $650 - 500\text{ cm}^{-1}$, те вибрације отвора пора у региону $420 - 300\text{ cm}^{-1}$ [149].

ФТИЦ и рамански спектри FAU зеолита, Y_5 и Y_{80} су приказани на слици 20. Спектар Y_5 зеолита поседује слабо раздвојене траке на 1204 , 1174 , те јаку и широку траку на 1070 cm^{-1} (асиметричне истежуће вибрације унутрашњих тетраедара), траке на приближно 830 , 786 и 676 cm^{-1} (Т–О симетрична истежућа вибрација) и траке на 605 , 523 и 456 cm^{-1} (двоструке вибрације прстенова). Релативна концентрација Si и Al на Т местима, утиче на положаје трака, али не и на њихов број. Тако да, спектар Y_{80} зеолита има траке на сличним позицијама: 1207 , 1176 , 1077 , 835 , 789 , 676 , 610 , 523 и 456 cm^{-1} . Додатно, у спектру Y_{80} зеолита, слаба трака на 963 cm^{-1} , која се приписује деформационим вибрацијама у равни, терминалних Si–ОН група, је више изражена.

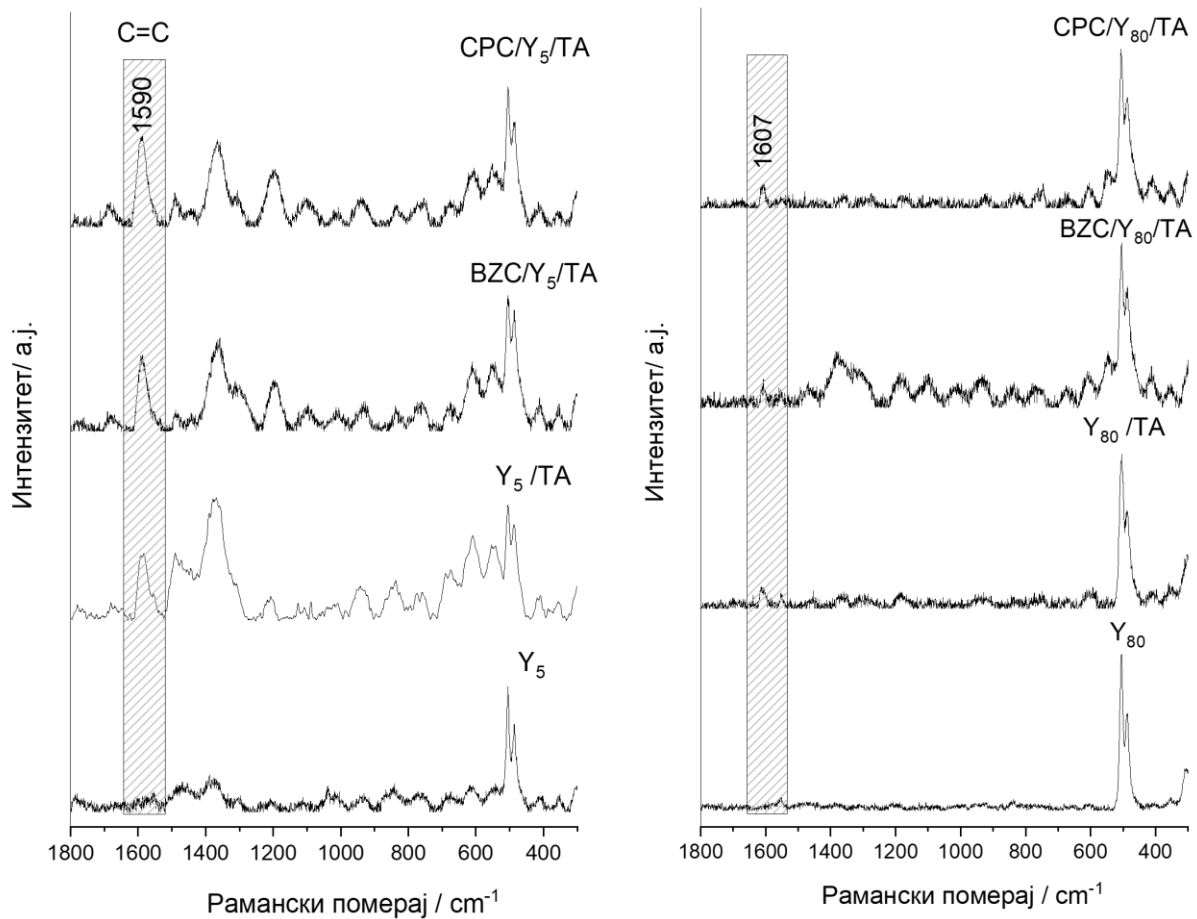
На основу литературе [150–152], најинтензивнија трака у раманском спектру Y зеолита, одговара Т–О–Т савијајућим вибрацијама четворочланих прстенова. Таласни број ове траке зависи од степена хидратације зеолита и позиције катјона у зеолитској мрежи [150]. Wang и сарадници су приметили, да је ова трака асиметрична, те да се састоји од две компоненте на 504 и 476 cm^{-1} , које су означили као I и II. На раманским спектрима узорака Y_5 и Y_{80} (слика 21), ове траке су јасно одвојене и позициониране на око 504 и 486 cm^{-1} . Вибрационе траке на 362 и 305 cm^{-1} одговарају вибрацијама Т– О–Т веза у шесточланим прстеновима FAU мреже и означавају се као I и II, и оне су знатно слабије од трака четворочланих прстенова, те се на снимљеним спектрима не уочавају.

Траке полазних Y зеолита, након модификације са BZC, TPA и CPC сурфактантима, остају непромењене што указује да структура зеолита остаје очувана након модификације сурфактантима. Најинтензивније траке у ФТИЦ спектрима свих коришћених сурфактаната, су С–Н истежуће вибрације које се јављају у опсегу од 2960 до 2850 cm^{-1} . Количина сурфактаната у функционализованим узорцима је испод $0,33\%$ ($0,029$ (BZC), $0,020$ (TPA) и $0,033\text{ g}$ (CPC)/ 10 g зеолита) те се, због ниске концентрације не региструју њихове карактеристичне вибрације у спектрима.

Рамански спектри испитиваних узорака након адсорпције ТА су представљени на слици 21. Поред трака које потичу од самих зеолита, у спектрима се уочава јака трака на $1607/1590\text{ cm}^{-1}$ која одговара С=C истежућој вибрацији у ароматичном прстену. Овај трака је најинтензивнија трака у раманском спектру танинске киселине [153].



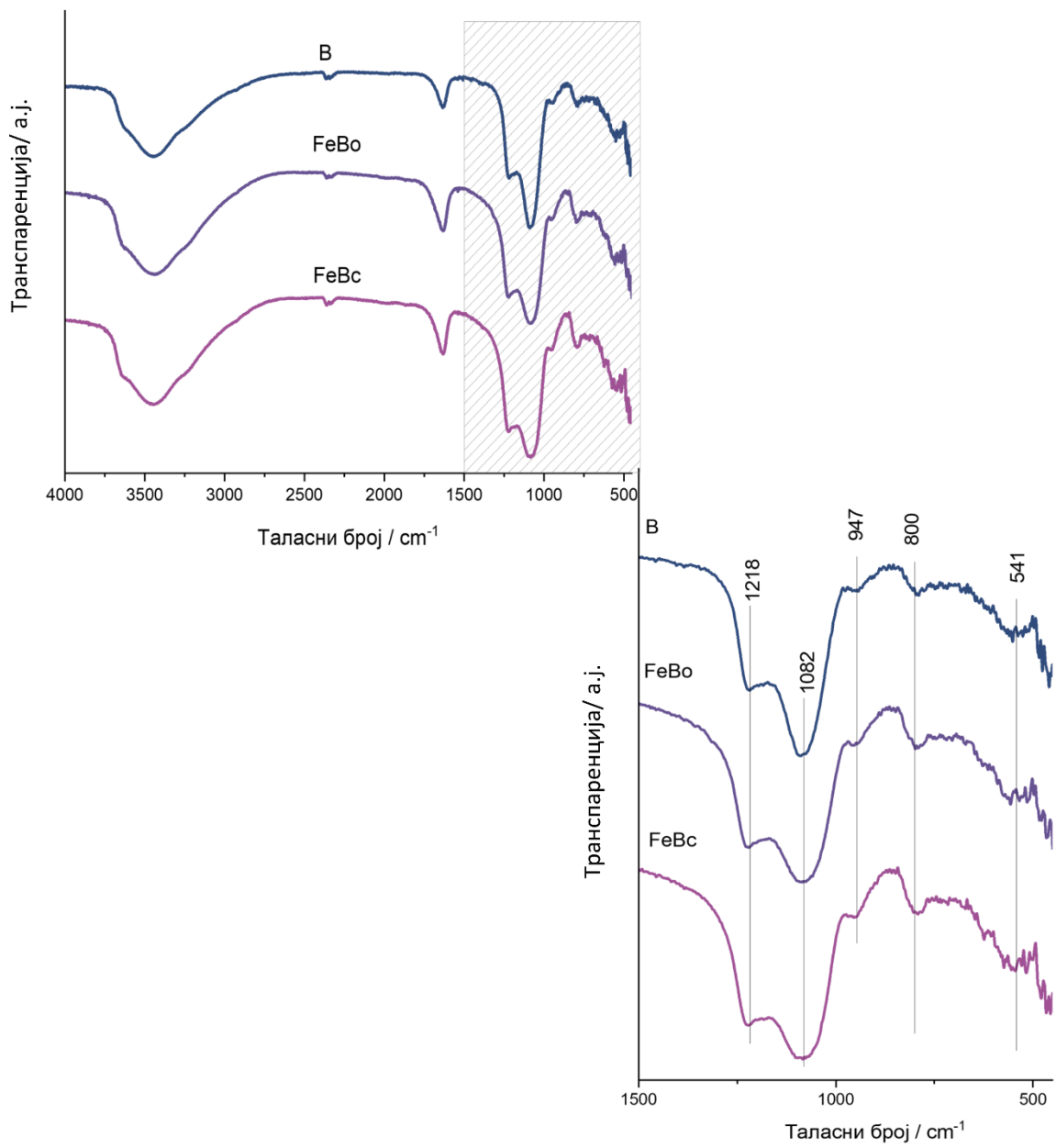
Слика 20. ФТИЦ и рамански спектри Y₅ и Y₈₀ зеолита.



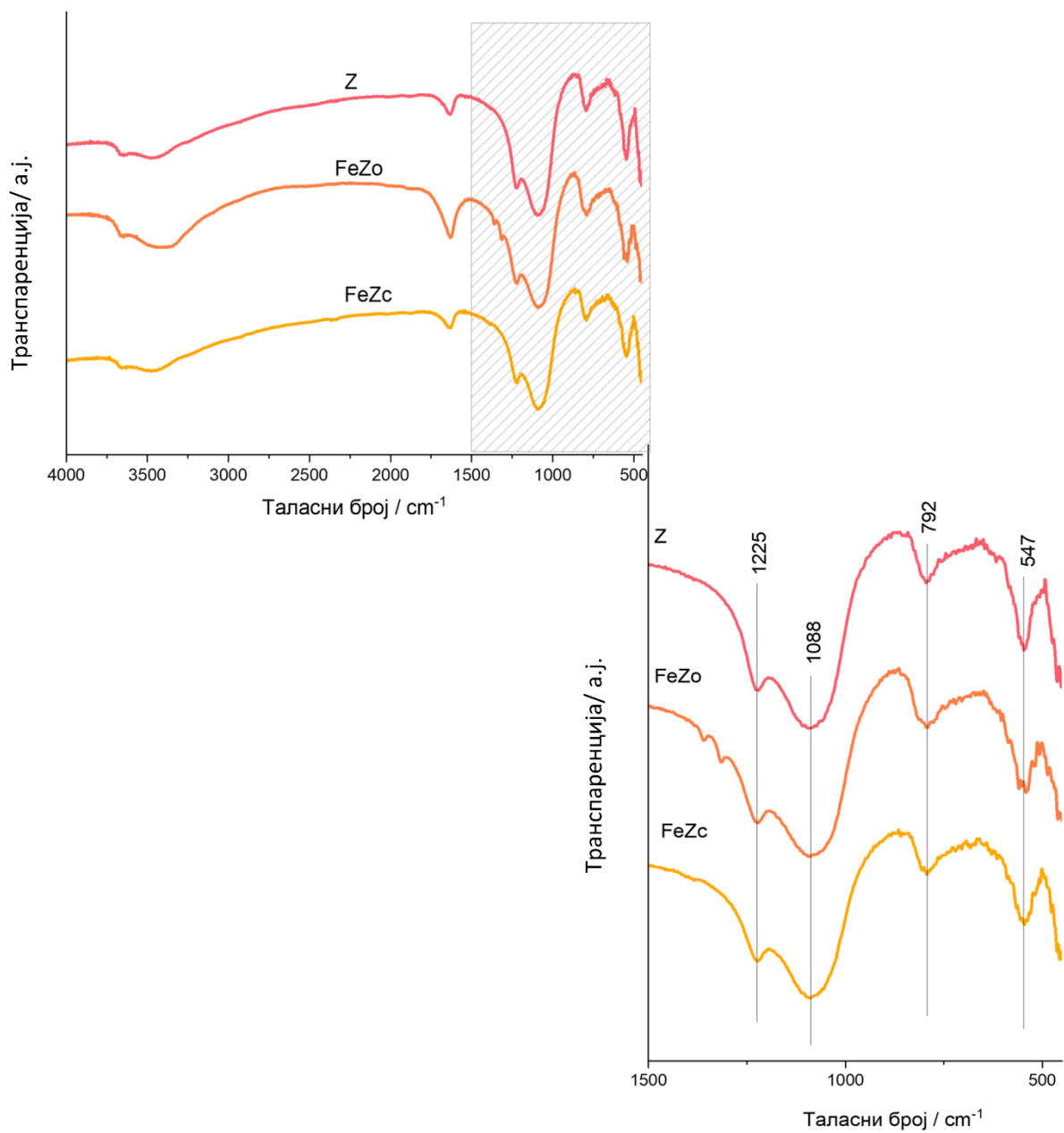
Слика 21. Рамански спектар Y₅ и Y₈₀ зеолита и одговарајућих модификованих узорака са адсорбованом танинском киселином.

5.6.2. Зеолити модификовани са гвожђем

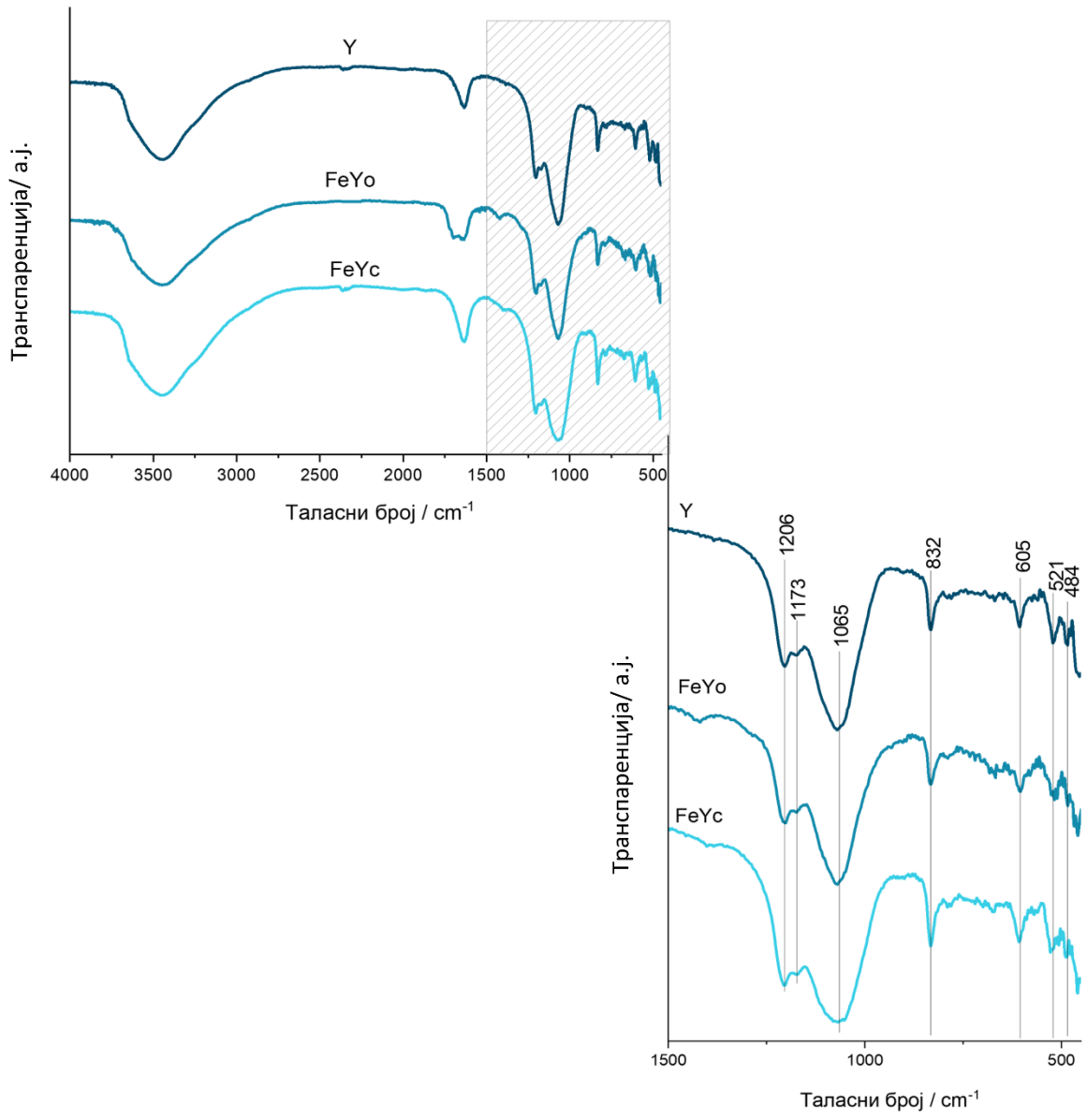
ФТИЦ спектри зеолита измењених са гвожђем В, Y и Z (слике 22-24), су непромењени у односу на одговарајуће спектре полазних зеолита. Појава трака на истим таласним бројевима за H-форму зеолита и за узорке измењене гвожђем, указује на чињеницу да све три структуре остају непромењене након модификације гвожђем. Према подацима у литератури, присуство или одсуство траке на 656 cm^{-1} , пружа увид у уграђивање гвожђа у силикатну мрежу [154]. На основу спектра зеолита модификованих са гвожђем, долази се до закључка да нема изоструктурне супституције гвожђа на мрежним позицијама, што показује да су јони гвожђа присутни као ванмрежни катјони.



Слика 22. ФТИЦ спектри за основне и Fe-модификоване форме БЕА (В).



Слика 23. ФТИЦ спектри за основне и Fe-модификоване форме MFI (Z).



Слика 24. ФТИЦ спектри за основне и Fe-модификоване форме FAU (Y).

5.6.3. Композити зеолита са калијум-волфрамофосфатом

У спектру КРВ соли (слика 25), траке на 3500 и 1620 cm^{-1} , потичу од истежуће и савијајуће и вибрације кристалне воде (секундарна структура). Трака на 1080 cm^{-1} потиче од Р-О_а вибрација, неразложене траке на 990 и 982 cm^{-1} одговарају W=O_d вибрацијама, 887 cm^{-1} , W-O_b-W, на 795 cm^{-1} , W-O_c-W вибрацији док траке на 596 cm^{-1} и 525 cm^{-1} одговарају O_a-P-O_a вибрацији Кегиновог анјона [155]. Овај анјон је основна структурна јединица волфрамофосфата, такозвана примарна структура која се састоји од централног тетраедра са атомом фосфора у центру, окруженог са 12 октаедара са атомом волфрама у центру. У овој структури 40 атома кисеоника се налазе на једној од четири позиције и означавају се обично као O_a, O_b, O_c и O_d. ФТИЦ анализа показује да полиоксометалатна структура остаје очувана након процеса калцинације на 300 °C, (слика 27).

Поређењем спектра зеолита и КРВ соли, може се видети да је Р-О_а вибрација у спектру композита у потпуности прекривена траком зеолита, док се вибрациони модови у распону од 1000 до 850 cm^{-1} не преклапају и могу се користити за праћење промена W=O_d и W-O_b-W вибрација услед интеракције РВ јона са зеолитом. Из издвојеног дела спектра, може се видети да основни зеолити немају траке у овом опсегу, тако да све траке у композитним узорцима у горе поменутим региону таласних бројева, потичу искључиво од КРВ соли, а потенцијална одступања у интензитету трака и/или појави нових трака, указују на интеракцију соли и зеолита [79].

На слици 26. приказани су спектри композита зеолита сушених на 110 °C и калцинисаних на 300 °C, спектри КРВ соли у опсегу од 4000 до 400 cm^{-1} , док су одговарајући спектри, у региону од интереса за испитивање интеракција (1000 до 850 cm^{-1}), дати на слици 25. Интензитет траке на 550 cm^{-1} , која одговара вибрацији дуплог петочланог прстена, и која је карактеристична за МFI структуру, остаје непромењена у композитним материјалима. Како се ова трака може користити за одређивање степена кристаличности Z зеолита [145], може се закључити да се кристаличност Z зеолита није променила у композитним узорцима. Поређењем спектра композита и соли, може се видети да се траке, које потичу од КРВ, јављају у спектрима композита добијених по обе процедуре синтезе, и у спектрима осушених и калцинисаних узорака, што указује да је Кегинова структура КРВ соли очувана у свим композитним узорцима (слика 26).

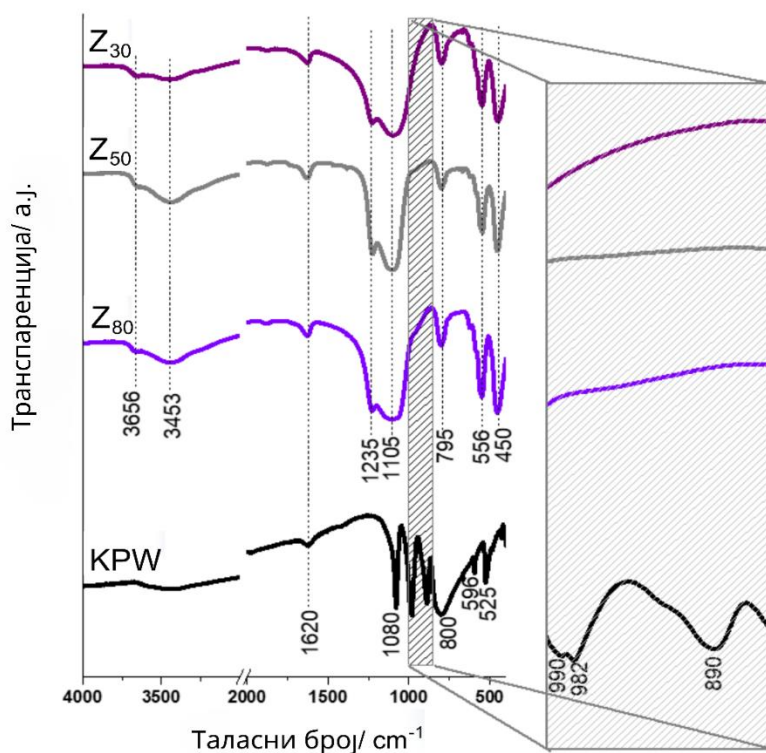
У спектру КРВ, W=O_d вибрациона трака није разложена и сачињена од две траке, на 982 cm^{-1} и на 990 cm^{-1} . У спектру само осушене КРВ, прва трака је далеко интензивнија од друге, док је у спектру калцинисане соли то није случај. На основу литературних података [156], трака на нижем таласном броју се приписује вибрацијама W=O_d везе код које је атом кисеоника укључен у водоничне везе са преосталим хидронијум јонима H⁺(H₂O)_n, (који повезују Кегинове анјоне у секундарној структури НРА), док се трака на већим таласним бројевима приписује W=O_d вибрацији код којих су атоми кисеоника повезани са K⁺ јонима.

У спектрима Z₃₀ композита, две компоненте W=O_d вибрације су практично истог интензитета тј. нискофреквентна трака је слабија него код КРВ, што указује на смањен број W=O_d веза које учествују у водоничном везивању. У композитима друга два зеолита, (Z₅₀ и Z₈₀), промена у односу интензитета није очигледна, али је приметно благо померање нискофреквентне компоненте ка вишим таласним бројевима, што се може довести у везу са променама W=O_d вибрација укључених у водоничне везе. У спектрима свих композита, се такође уочава благи плави померај W-O_b-W вибрационе траке а што указује на минималну промену примарне структуре Кегиновог анјона (дисторзију)

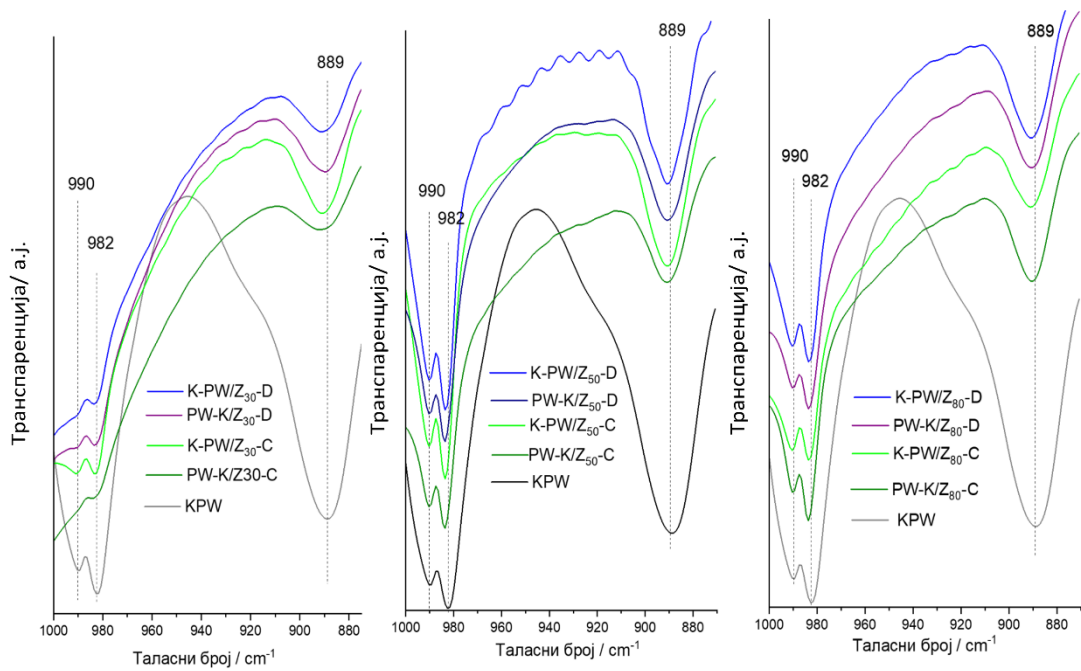
током синтезе композита. Ово померање траке је нешто израженије код калцинисаних узорака, највероватније због дехидратације Кегинових анјона и јаче интеракције са зеолитом.

Насупрот овоме, базни метални оксиди попут оксида титанијума и цирконијума, који се користе као чврсти носачи НРА, формирају јаке интеракције са НРВ које могу изазвати деформацију Кегиновог анјона на самом носачу и утицати на прву координациону сферу W атома, чак и када се неинвазивне методе користе за имобилизацију НРВ [156,157]. Солватотермална синтеза НРА/Ti-оксида и НРА/Zr-оксида, води ка парцијалном нарушавању Кегинове структуре, услед реакције са продуктима хидролизе металних алкоксида, што резултује ниском каталитичком активношћу ових материјала [157].

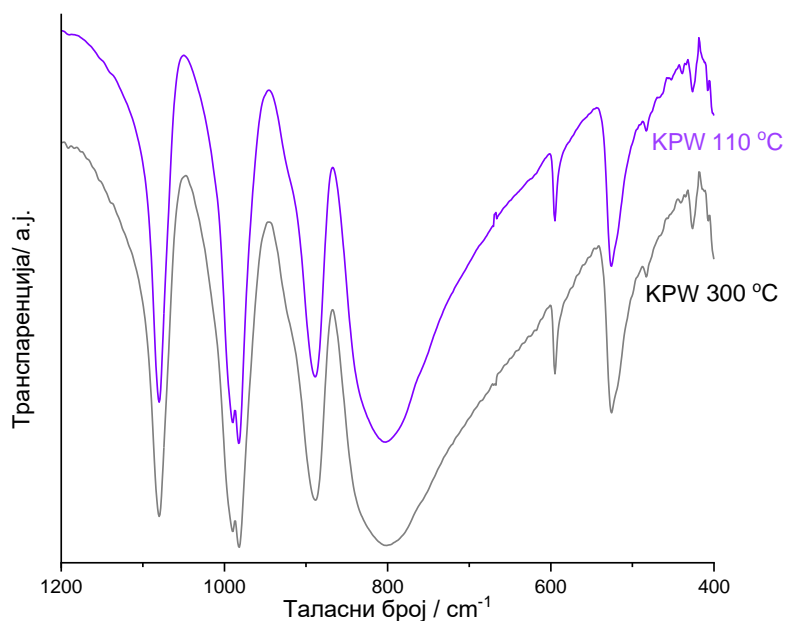
Ови резултати показују да *in situ* синтеза КРВ, на Z зеолиту, не доводи до значајнијих промена у структури Кегиновог анјона, услед слабе базности SiO₂ и релативно слабе интеракције.



Слика 25. Делови ФТИЦ спектра полазних зеолита и КРВ у опсегу од 4000 до 400 cm⁻¹ и од 1000 до 850 cm⁻¹.



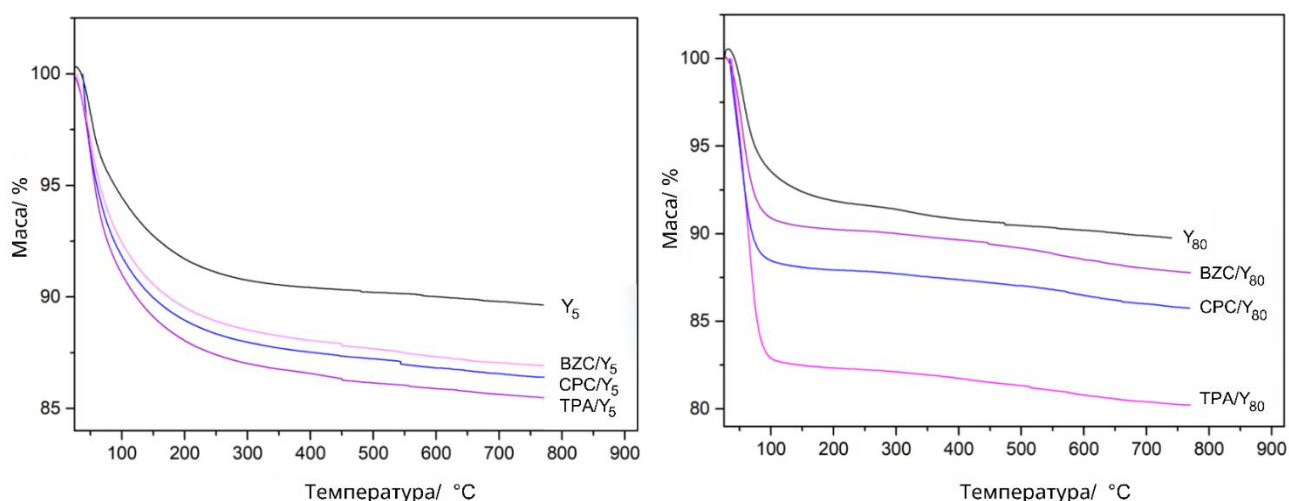
Слика 26. ФТИЦ спектри калцинисаних и осушених композита Z₃₀-50-80
 зеолита, добијених К-РВ и РВ-К процедурама.



Слика 27. ФТИЦ спектар КРВ на 110 °С и
 на 300 °С.

5.7. ТГА

ТГА криве за полазне Y_5 и Y_{80} зеолите, као и за модификоване узорке, дате су на слици 28. Како су зеолити термички стабилни, губитак масе од 20 до ~ 200 °C се односи на отпуштање адсорбоване воде [142]. Будући да се оксидативно сагоревање сурфактаната на површини зеолита дешава на температурама изнад 200 °C, губици маса одређени са ТГА кривих површински модификованих зеолита подељени су на две температурске области: области од 25-200 °C у ком се губи адсорбована вода и регион од 200-770 °C где долази до потенцијалног сагоревања сурфактаната. ТГА криве у температурном опсегу 25-200 °C показују континуирано смањење масе, као резултат уклањања воде везане у центрима различитих адсорпционих капацитета на површини и у самој структури зеолита [145]. Мале разлике између губитка масе за модификоване узорке су у сагласности са количинама сурфактаната добијеним у композитним узорцима на основу мерења УЛ-Вид спектроскопијом. Може се закључити да су сурфактанти променили површинску хидрофилну природу, што је довело до мањих разлика у губитку масе утврђених за различите узорке.



Слика 28. ТГА криве полазних зеолита и одговарајућих модификованих форми.

Сагоревањем површински активних материја, до температуре од 770 °C, заостаје одређена маса која одговара садржају зеолита у композитним узорцима. Губици масе у изабраним температурским интервалима за полазне зеолите и испитиване узорке модификованих зеолита, дате су у табели 2.

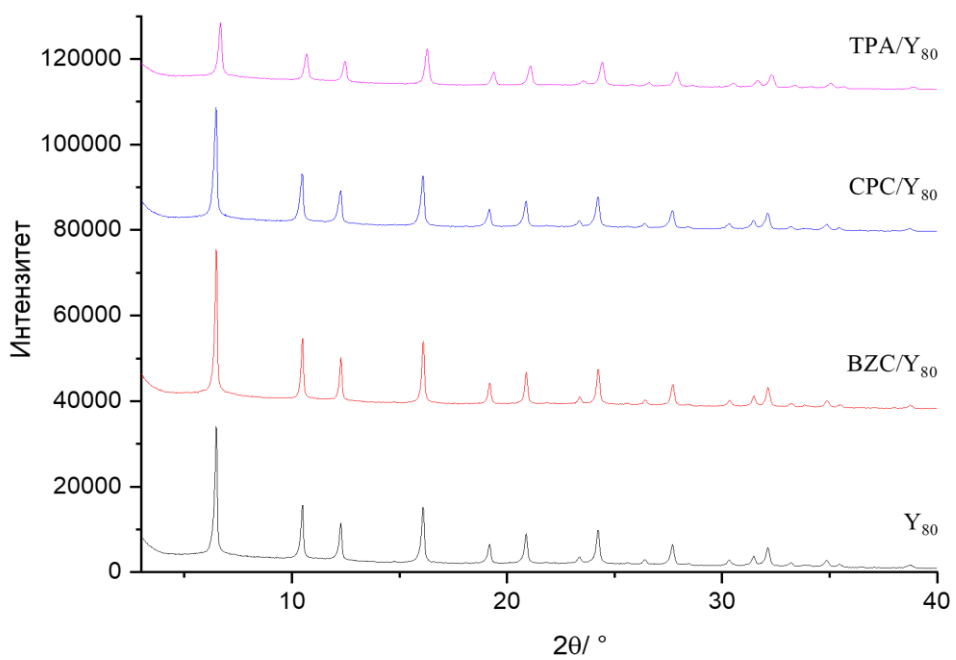
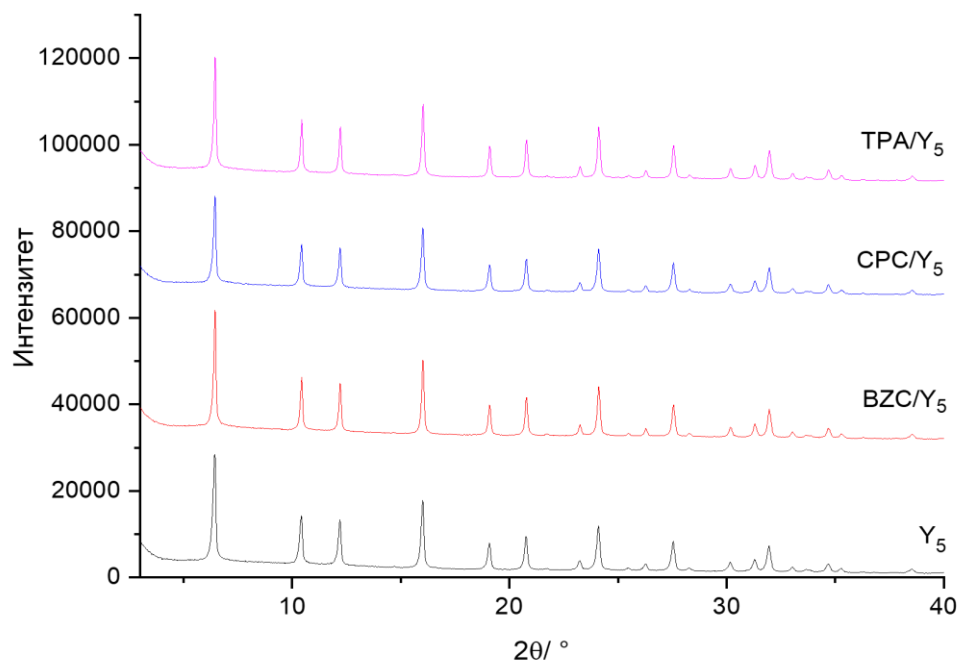
Табела 2. Вредности губитка масе у изабраним температурним интервалима за чисте и модификоване узорке

Губитак масе / %			
Узорак	25–200 °C	200–770 °C	25–770 °C
Y ₅	8,3	2,1	10,4
BZC/ Y ₅	11,8	1,9	13,6
TPA/ Y ₅	11,9	2,5	14,5
CPC/ Y ₅	10,5	2,6	13,1
Y ₈₀	8,1	2,1	10,2
CPC/ Y ₈₀	9,8	2,5	12,3
BZC/ Y ₈₀	12,0	2,2	14,2
TPA/ Y ₈₀	17,6	2,1	17,6

5.8. Рендгенска дифракција

5.8.1. Зеолити модификовани катјонским сурфактантима

Y₅ и Y₈₀ су комерцијални FAU зеолити и њихова структура је потврђена рендгенском дифракцијом аположаји њихових рефлексија одговарају рефлексијама дифрактограма из ICDD базе бр. 04-011-2239. Испитивани узорци Y зеолита разликују се по садржају алуминијума у структури, а тиме и броју ванрежних катјона, међутим X-зраци не могу направити формалну разлику између Si и Al атома јер имају приближне вредности атомских бројева. Поређењем дифрактограма зеолита Y₅/Y₈₀ и одговарајућих модификованих узорака (слика 29), очигледно је да су рефлексије зеолита остале непромењене након модификација сурфактантима, што указује да није дошло до промене кристалне структуре током функционализације узорака. Слика 29 (горе) показује да се рефлексије нешто нижег интензитета добијају за узорак CPC/Y₅ док друге модификације (са BZC и TPA) дају дифрактограме са интензивнијим рефлексијама које одговарају Y₅ зеолиту. Слика 29. (доле) показује да се рефлексије нижег интензитета детектују за узорке CPC/Y₈₀ и TPA/Y₈₀, док су у код узорка BZC/Y₈₀ рефлексије најинтензивније [158]. Рефлексије које потичу од сурфактаната се не уочавају на дифрактограмима модификованих узорака због њиховог малог удела.



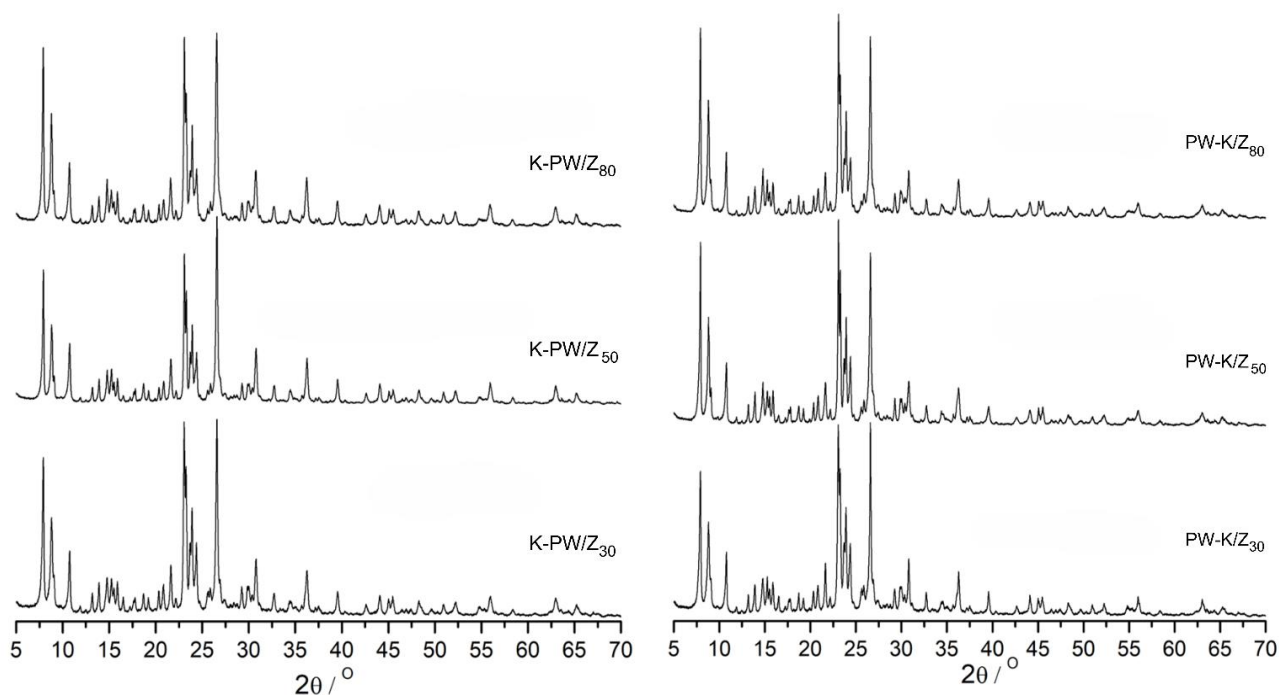
Слика 29. Дифрактограми Y₅/Y₈₀ зеолита и њихових модификованих форми.

5.8.2. Композити зеолита и калијум-волфрамофосфата

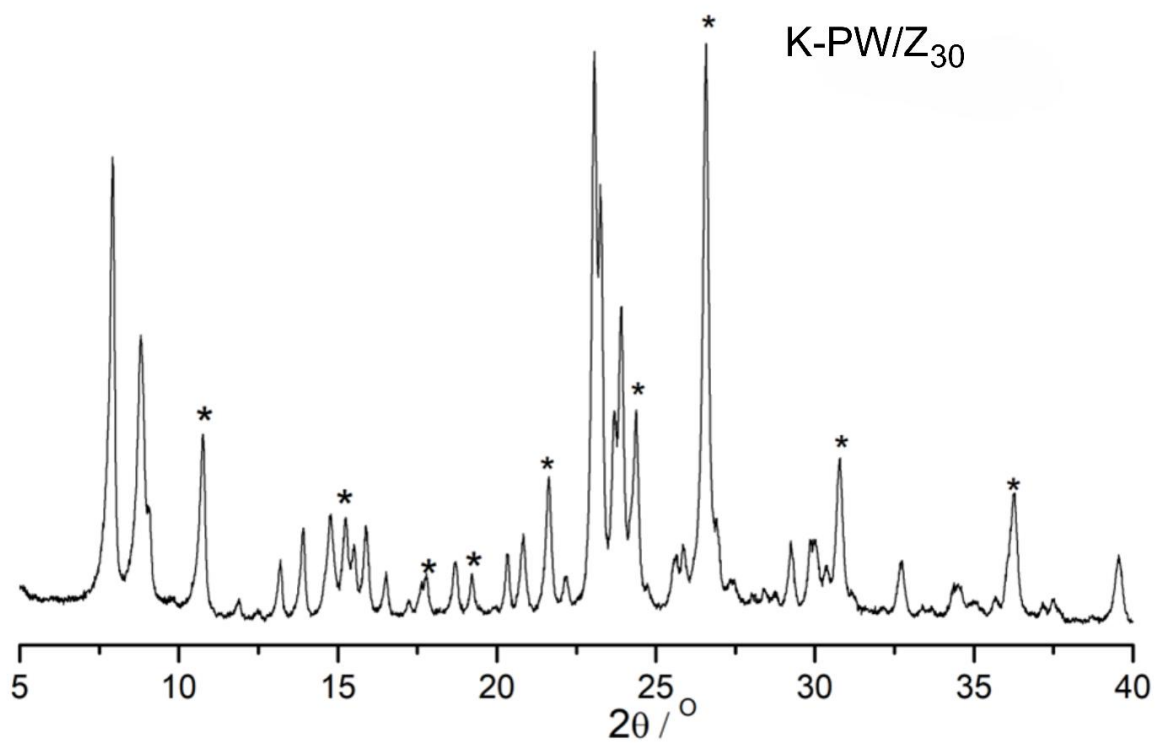
На слици 30. су приказани дифрактограми калцинисаних композита $Z_{30-50-80}$ зеолита, добијених К-РВ и РВ-К процедурама. Из снимљених дифрактограма за испитиване композите, уочава се да нема значајнијих разлика у структурама, ни између два поступка синтезе, нити између узорака зеолита различитих односа Si/Al.

На слици 31. представљен је дифрактограм узорка К-РВ/ Z_{30} -С. На основу рефлексија означених са звездицама које су карактеристичне за со KPW , а не за одговарајућу хетерополи киселину, недвосмислено је показано да је KPW успешно синтетисана [159]. Рефлексије на угловима $2\theta = 10,7^\circ$ и $26,5^\circ$, потичу искључиво од ове соли, док се друге рефлексије могу приписати и соли и зеолиту Z_{30} [160,161]. Ово представља директну потврду формирања соли, између хетерополи киселине и калијум-карбоната, током процеса синтезе композита. Овај резултат показује да редослед додавања прекурсора соли, у процесу припреме композита, не утиче на ефикасност припреме KPW .

Рефлексије које припадају зеолиту, налазе се на истим позицијама углава 2θ у свим анализираним узорцима, док се разлика може уочити у односима интензитета појединих рефлексија. Ова промена интензитета потиче од другачијих односа силицијума и алуминијума у различитим зеолитима, па поједине равни на којима долази до рефлексија имају различит атомски садржај.



Слика 30. Дифрактограми калцинисаних композита $Z_{30-50-80}$ зеолита, добијених К-РВ и РВ-К процедурама.



Слика 31. Дифрактограм калцинисаног K-PW/Z₃₀ узорка, рефлексije које одговарају KPW су означене са звездицом.

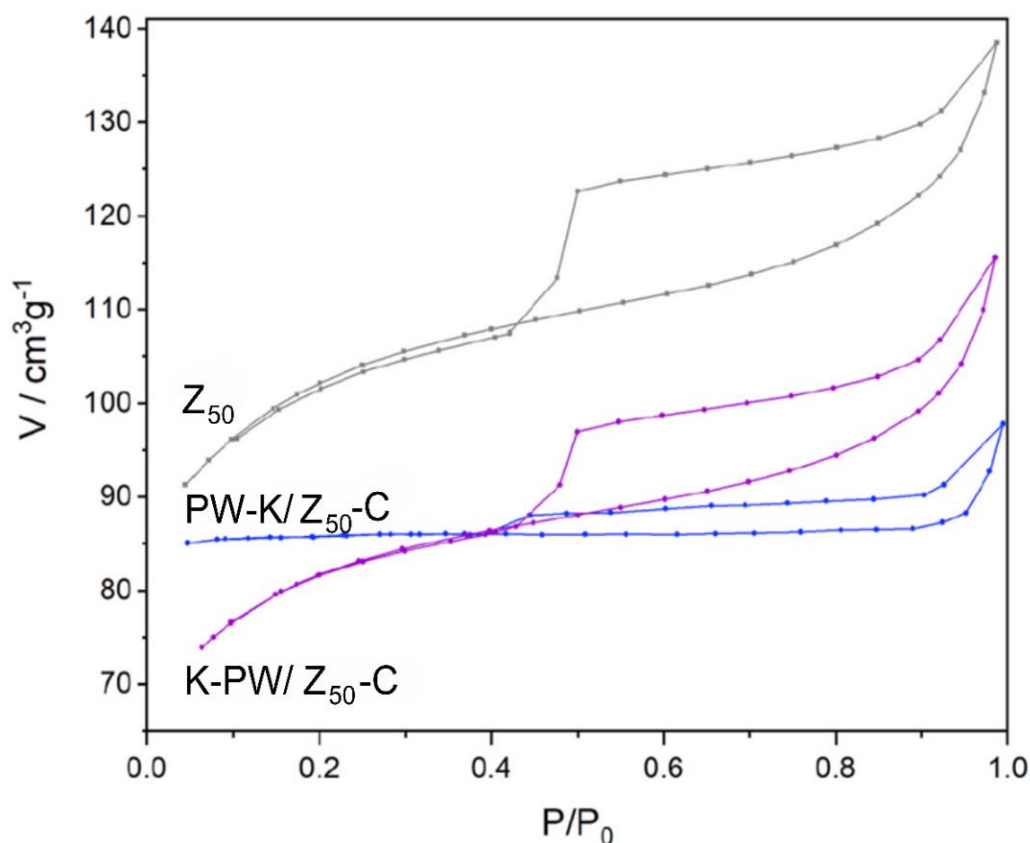
5.9. Текстурална својства

Адсорпционо-десорпционе изотерме азота за полазне зеолите Z₃₀, Z₅₀ и Z₈₀, према IUPAC категоризацији, припадају типу IV са хистерезисном петљом, што указује на присуство мезопора [162]. Изотерме за одабрани Z₅₀ зеолит и одговарајуће композите су приказане на слици 32. Уочена хистерезисна петља за узорке Z₅₀ и K-PW/Z₅₀ може се приписати типу H₂, са порама у облику боце. Изотерма PW-K/Z₅₀ остаје скоро хоризонтална и паралелна у широком опсегу релативних притисака. Овај хистерезис одговара типу H₄, и резултат је кондензације у уским порама. Већи хистерезис се детектује када су јони калијума прво дисперговани (K-PW/Z₅₀) него у случају када су прво PW јони уведени у суспензију са зеолитом (PW-K/Z₅₀). Изотерма основног Z₅₀ показује већу количину адсорбованог азота у поређењу са оба композитна узорка. Узрок томе може бити делимична блокада молекула азота од стране KPW кластера. У табели 3. су дати подаци о специфичним површинама (S_{ВЕТ}), спољашњим површинама (S_{ЕХТ}), површинама микропора (S_{МІСRO}), запреминама пора (V_{МІСRO}), укупној запремини пора (V_{ТОТАЛ}), и средњем дијаметру пора, одређеним са изотерми за почетни зеолит Z₅₀ и одговарајуће композите. Помоћу ових параметра могу се објаснити ефекти синтезе на текстурална својства порозних композитних материјала. Добијене вредности специфичних површина за Z₃₀, Z₅₀ и Z₈₀ узорке имају сличне вредности [163], 381; 379 и 408 m² g⁻¹, тим редоследом, и не могу се довести у везу са Si/Al односом у зеолитима. Модификације зеолита са KPW као активном компонентом, смањују S_{ВЕТ}, јер сама KPW има специфичну површину од свега 100 m² g⁻¹ [154]. Као што се може видети за изабрани узорак Z₅₀ и композите K-PW/Z₅₀-C и PW-K/Z₅₀-C (слика 32, табела 3), спољашња површина зависи од методе синтезе композита и незнатно се повећава у случају када се прво диспергује јон калијума, а смањује када синтеза почне дисперзијом PW јона, у поређењу са S_{ЕХТ} полазног зеолита Z₅₀. Очекивано, увођење KPW смањује S_{МІСRO} и V_{МІСRO} зеолита, док се запремина микропора смањује у случају K-PW модификације. Чиста KPW има укупну запремину пора од 0,04 cm³ g⁻¹ [164]. Средњи пречник пора остаје непромењен у композитима у односу на почетни зеолит. Највећи удео спољашње површине и мезопора је добијен за методу синтезе K-PW.

Процена каталитичке улоге активних места присутних у порама заједно са доступношћу адсорпционих активних места на површини, може дати смернице за могуће примене композита.

Табела 3. Текстурални параметри за одабране узорке

Узорак	S _{ВЕТ} / m ² g ⁻¹	S _{ЕХТ} / m ² g ⁻¹	S _{МІСRO} / m ² g ⁻¹	V _{МІСRO} / cm ³ g ⁻¹	V _{ТОТАЛ} / cm ³ g ⁻¹	Пречник пора/ nm
Z ₅₀	379,9	54,2	325,7	0,14	0,21	3,94
K-PW/ Z ₅₀ -C	290	58,8	231,1	0,10	0,18	3,95
PW-K/ Z ₅₀ -C	268,7	10,6	258,1	0,13	0,15	3,93



Слика 32. Адсорпционо-десорпционе изотерме азота за Z_{50} и одговарајуће композите.

5.10. Адсорпција танинске киселине на модификованим и немодификованим FAU зеолитима

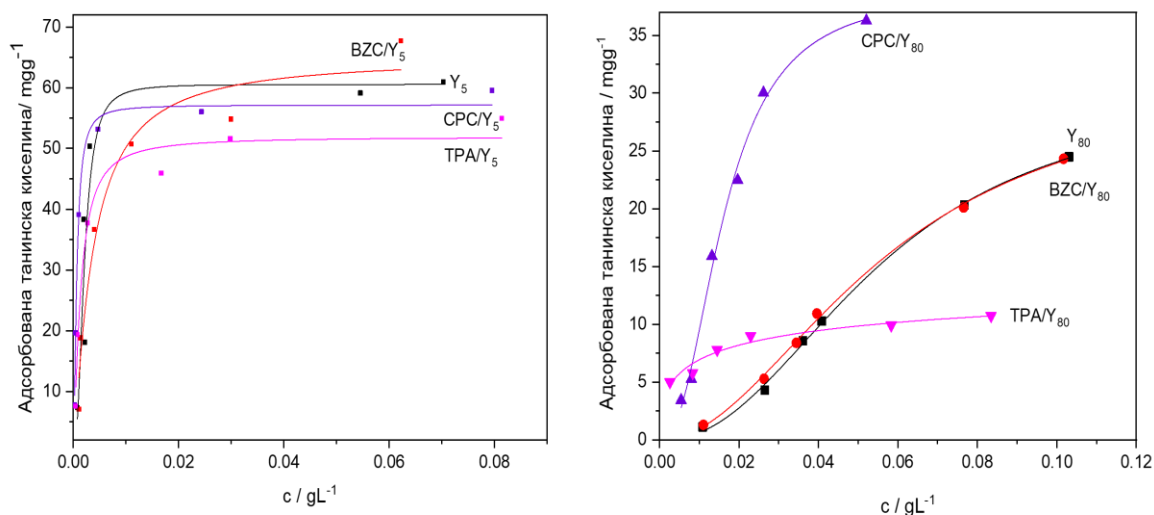
Циљ испитивања је била адсорпција ТА у оним количинама које би биле реално присутне у системима заједно са пестицидима, нпр. када се ТА користи у формулацијама пестицида. Због могућности блокирања свих активних места на површини зеолита волуминозним молекулима ТА, непотпуна прекривеност површине зеолита са ТА је услов за консекутивну адсорпцију пестицида. Из тог разлога је неопходно добро познавати адсорпционе параметре за адсорпцију ТА на овој врсти материјала. Иако је адсорпција танинске киселине испитивана, као што је у прегледу литературе наведено, на различитим врстама узорака [128,134,165], нема података о адсорпцији на модификованим FAU зеолитима, нити о ко-адсорпцији са ацетамипридом.

Модел изотерми Лангмира и Лангмир-Фројндлиха су коришћени за описивање експерименталних података (слика 33). Највећа вредност адсорбоване количине адсорбата (q_{exp}), у табели 4, за сваку изотерму представља експериментално добијени адсорпциони максимум за дати узорак. Повољна модификација површине постигнута је у већој мери за узорке у серији Y_5 зеолита, у поређењу са серијом Y_{80} , што се може видети из веће адсорбоване количине ТА. Овај резултат је у складу са резултатима термогравиметријске анализе (поглавље 5.6), јер Y_{80} има мањи број јоноизмењивачких положаја доступних за катјонске сурфактанте. Највећа количина адсорбоване ТА је измерена за BZC/Y_5 , $q_{\text{exp}} = 67,7 \text{ mg g}^{-1}$, што одговара 85 % иницијално присутне количине

ТА. Добро слагање са Фројндлиховим моделом, код ове серије узорака, указује на хетерогеност адсорпционих центара на површини зеолита. Узорак СРС/У₈₀ је адсорбовао највећу количину ($q_{\text{exp}} = 36,3 \text{ mg g}^{-1}$) танинске киселине међу узорцима из серије У₈₀ зеолита, што је око два пута мање него за узорке у серији У₅ зеолита. Негативно наелектрисање површине зеолита, привлачи електростатичким интеракцијама катјонске сурфактанте са дугим алкил-ланцима. На основу интеракције између хидрофобне групе сурфактанта и танинске киселине у раствору, функционализовани зеолити омогућавају задржавање танинске киселине из воде. За чисте зеолите, доминантна интеракција је водонична веза између хидроксилних група на зеолитима и хидроксилних група у танинској киселини, што даје увид у механизам адсорпције полифенолних једињења. СРС/У₈₀ модификован са цетилпиридинијум катјоном, показује највећу константу равнотеже за процес адсорпције. Најмање адсорбоване количине танинске киселине ($q_{\text{exp}}=51,6$ и $10,7 \text{ mg g}^{-1}$) су добијене за узорке ТРА/У₅ и ТРА/У₈₀, чиме се показује да ефикасност уградње сурфактаната није пресудна за капацитете адсорпције, већ да структура сурфактаната игра важнију улогу. ВЗС и СРС имају бензенов прстен, док га ТРА не садржи, те је π - π интеракција танинске киселине са хидрофобним реповима сурфактаната доминантан тип интеракције у процесу адсорпције. Модификација сурфактаната зеолита У₈₀ довела до значајнијег повећања количине адсорбоване танинске киселине (48 % у поређењу са чистим зеолитом за СРС) него што је то случај код узорака серије У₅ (11 % у поређењу са чистим зеолитом за ВЗС). Међутим, серија узорака У₅ представља далеко ефикасније адсорбенате од серије У₈₀. Веће разлике у резултатима добијеним за узорке у серији У₈₀ потврђују неуједначену модификацију површине У₈₀ зеолита.

Табела 4. Вредности адсорпционих константи добијених из Лангмир-Фројндлих и Лангмир адсорпционих изотерми, као и експериментално добијене максималне адсорбоване количине танинске киселине

Узорак	Лангмир-Фројндлих изотерма				Лангмир изотерма			
	K (L^n/mg^n)	S_m (mg g^{-1})	1/n	R ²	K (L mg^{-1})	S_m (mg g^{-1})	R ²	q_{exp} (mg g^{-1})
У ₅	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	61 ± 8	2 ± 2	0,86	$(4 \pm 3) \cdot 10^2$	64 ± 9	0,79	60,9
ВЗС/У ₅	$(8 \pm 20) \cdot 10^2$	65 ± 7	1,2 ± 0,4	0,96	$(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^2$	69 ± 5	0,96	67,7
СРС/У ₅	$(2 \pm 3) \cdot 10^5$	57 ± 2	1,6 ± 0,2	0,99	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	60 ± 3	0,97	59,5
ТРА/У ₅	$(7 \pm 20) \cdot 10^3$	52 ± 3	1,4 ± 0,4	0,97	$(6 \pm 2) \cdot 10^2$	54 ± 3	0,97	54,9
У ₈₀	$(6 \pm 5) \cdot 10^2$	31 ± 3	2,2 ± 0,3	0,99	300 ± 90	1,1 ± 0,2	0,98	24,5
ВЗС/У ₈₀	$(3 \pm 3) \cdot 10^2$	32 ± 3	2,0 ± 0,3	0,99	260 ± 60	1,0 ± 0,1	0,98	24,3
СРС/У ₈₀	$(2 \pm 2) \cdot 10^4$	39 ± 2	2,4 ± 0,3	0,99	300 ± 200	0,7 ± 0,2	0,89	36,3
ТРА/У ₈₀	6 ± 20	20 ± 10	1,60 ± 0,03	0,96	19 ± 2	0,22 ± 0,03	0,94	10,7

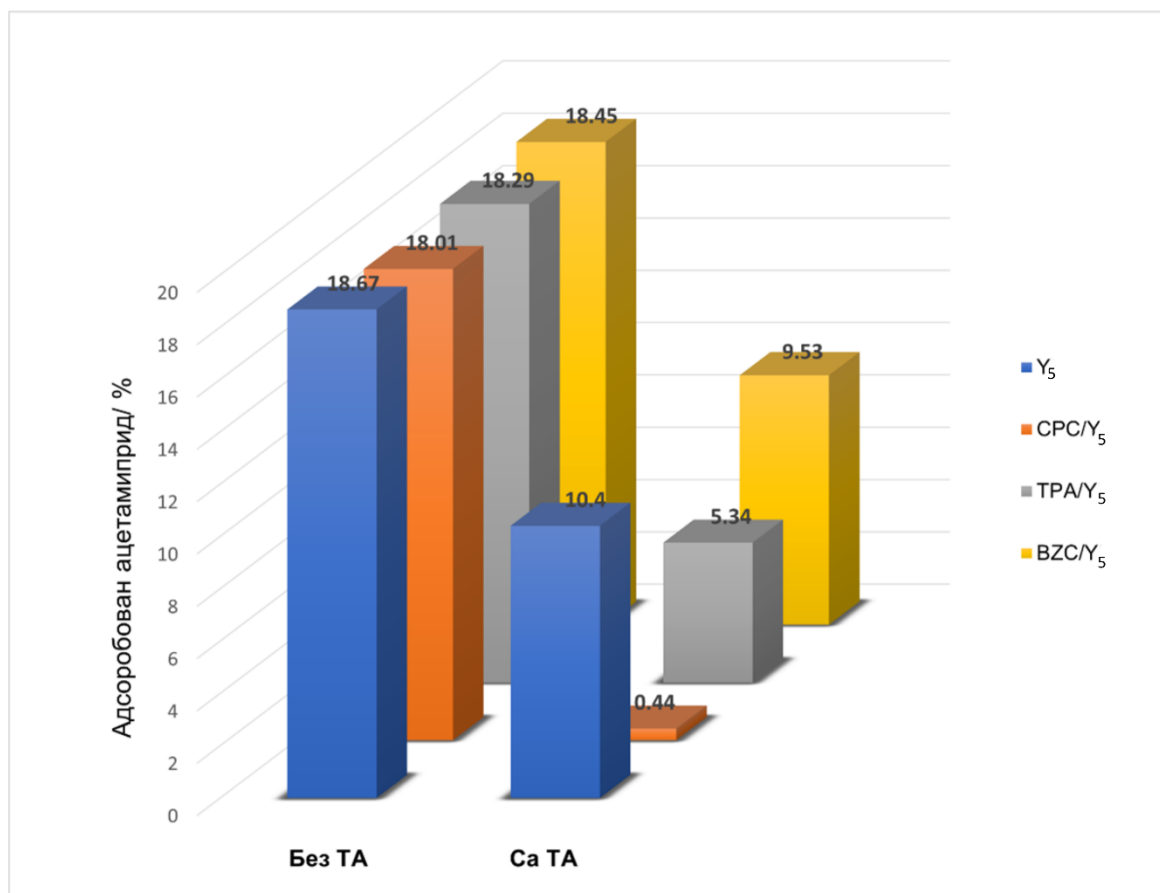


Слика 33. Адсорпционе изотерме за Y зеолит и модификоване форме.

Како је модификација сурфактантима довела до повећања капацитета адсорпције у поређењу са почетним, немодификованим зеолитима, даљи ток истраживања је водио ка испитивању модулације цитотоксичности пестицида у присуству Y зеолита (поглавље 5.14).

Показано је да испитивани композитни материјали могу бити коришћени за уклањање танинске киселине, и других полифенолних једињења у третману отпадних вода.

Након адсорпције ТА на узорцима Y зеолита, најпре је испитана ефикасност адсорпције АА у одсуству и у присуству ТА. Сви узорци, без ТА, су адсорбовали скоро целокупну присутну количину ацетамиприда у суспензији, након контактеног времена од 1 h (92,2 % за узорак BZC/Y₅). Међутим, узорци засићени са ТА задржали су значајно мању количину ацетамиприда у поређењу са узорцима без претходно адсорбованог ТА, слика 34. Ово указује да се и ТА и пестицид адсорбују на истим адсорпционим местима на површини зеолита. Y₅ и BZC/Y₅ задржали су већу количину и ТА и ацетамиприда од друга два узорка, CPC/Y₅ и TPA/Y₅. Висок капацитет адсорпције испитиваних материјала у комбинацији са неселективним афинитетом према молекулима адсорбата, може омогућити њихове различите примене.



Слика 34. Адсорпција ацетамиприда на полазном Y₅ зеолиту и модификованим формама, пре и после адсорпције ТА.

5.11. Адсорпција никосулфуруна на MFI зеолитима и композитима зеолита са калијум-волфрамофосфатом

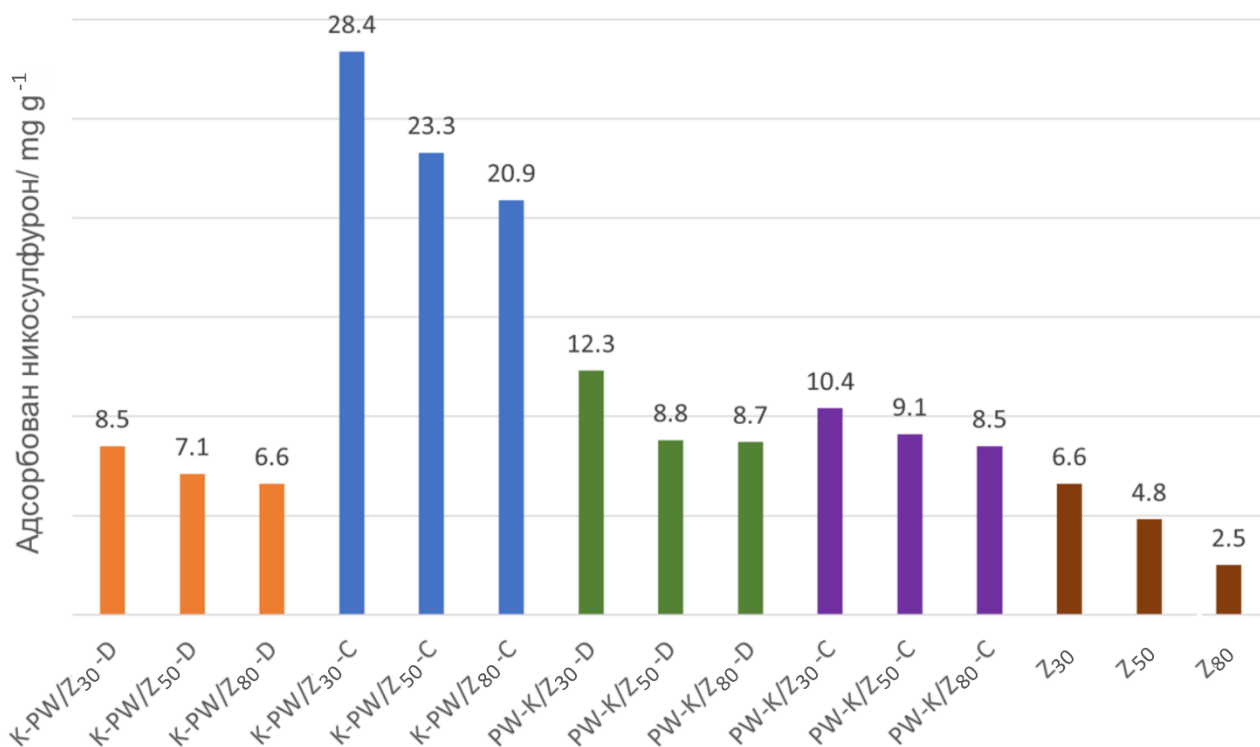
Киселост основног раствора никосулфуруна је подешена на $\text{pH} = 5$ како би никосулфурун био у облику моноанјона. Количина адсорбованог никосулфуруна (mg g^{-1}) је израчуната из разлике почетне и крајње концентрације, подељене са количином адсорбента присутног у суспензији (слика 32). Најмања ефикасност у уклањању пестицида добијена је код почетних зеолита ($Z_{30} > Z_{50} > Z_{80}$, овим редоследом), док је за саму KPW добијено $8,8 \text{ mg g}^{-1}$ при датим експерименталним условима. Композити Z_{30} зеолита, припремљени по обе примењене процедуре, и осушени и калцинисани, су се показали као бољи адсорбенти од полазних зеолита Z_{50} и Z_{80} .

Из добијених резултата приказаних на слици 35, може се видети да су највећи капацитет за адсорпцију имали узорци који су синтетисани по процедури K-PW и који су калцинисани на $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Најбољи адсорбент међу испитиваним материјалима је био композит K-PW/ Z_{30} -C.

Термички третман материјала након PW-K синтезе, није имао посебног утицаја на активна места за адсорпцију, јер су добијене количине адсорбованог никосулфуруна биле упоредивих вредности, за осушене и калцинисане композите PW-K/ Z_{30} , PW-K/ Z_{50} и PW-K/ Z_{80} . Значај калцинације је евидентан само код композита зеолита Z_{30} , који садржи већу количину Al и веће наелектрисање зеолитске мреже, које омогућава ефикаснију измену K^+ и формирање KPW.

Добијени резултати показују да на адсорпциона својства утиче сам процес синтезе, односно редослед додавања прекурсора соли, али и накнадна термичка обрада тако добијених композитних материјала. Третман након синтезе значајно утиче на формирање изолованих активних места за адсорпцију, будући да осушени узорци везују знатно мању количину пестицида у поређењу са калцинисаним композитима. Може се закључити да постоји релативно узак опсег односа Si/Al који доводи до такве интеракције KPW са зеолитом, која ће дати оптимална адсорпциона својства испитиваних композитних материјала, што се евидентно види за узорке који су припремљени са Z_{30} зеолитом по K-PW процедури. Овај резултат је у корелацији са најбољим резултатом конверзије и селективности за рекацију дехидратације етанола, добијену за исти узорак K-PW/ Z_{30} -C (поглавље 5.13).

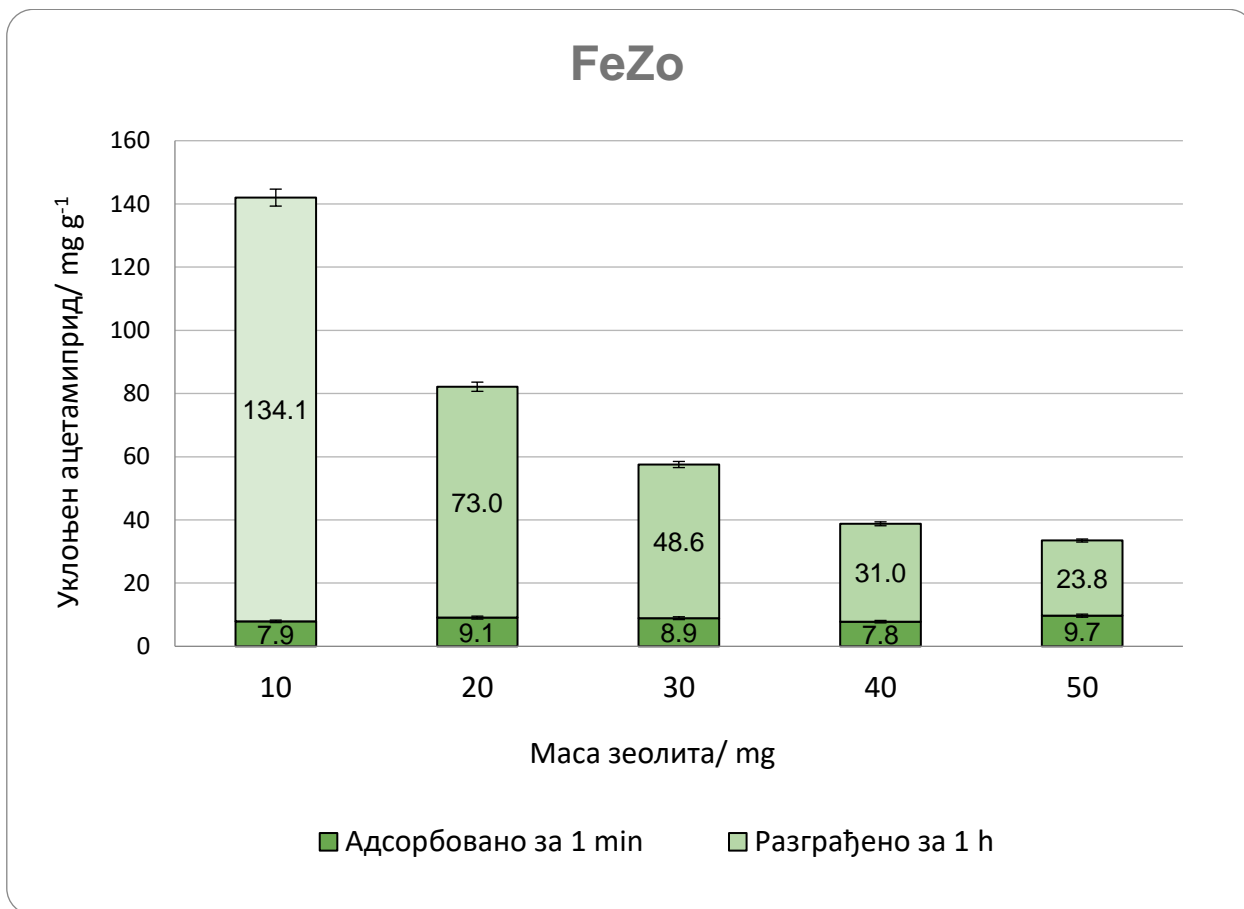
Предност поступка у коме се прво додаје K^+ , па PW- се објашњава чињеницом равномерне дистрибуције K^+ јона на позицијама катјонске измене зеолита, што након додавања PW анјона у другом кораку синтезе, доводи да ставарања хомогеног слоја активне фазе KPW. У другој процедури синтезе (PW-K) јавља се утицај електростатичког одбијање површина Кегиновог анјона и зеолита, па равномерна дистрибуција соли KPW није изражена као код K-PW методе. Због тога, у PW-K процедури калцинација има веома мали ефекат. Калцинација доводи до дехидратације, а одсуство воде из кристалохидрата која иначе повезује Кегинове анјоне, омогућава интензивнију интеракцију саме PW структуре са зеолитом као супстратом. Чиста KPW со је микропорозна, чврста супстанца, где управо та порозна структура омогућава адсорпцију никосулфуруна. Интеракција никосулфуруна са PW на носачу, представља додатну адсорпцију материјала, на слоју соли који постоји на површини зеолита.



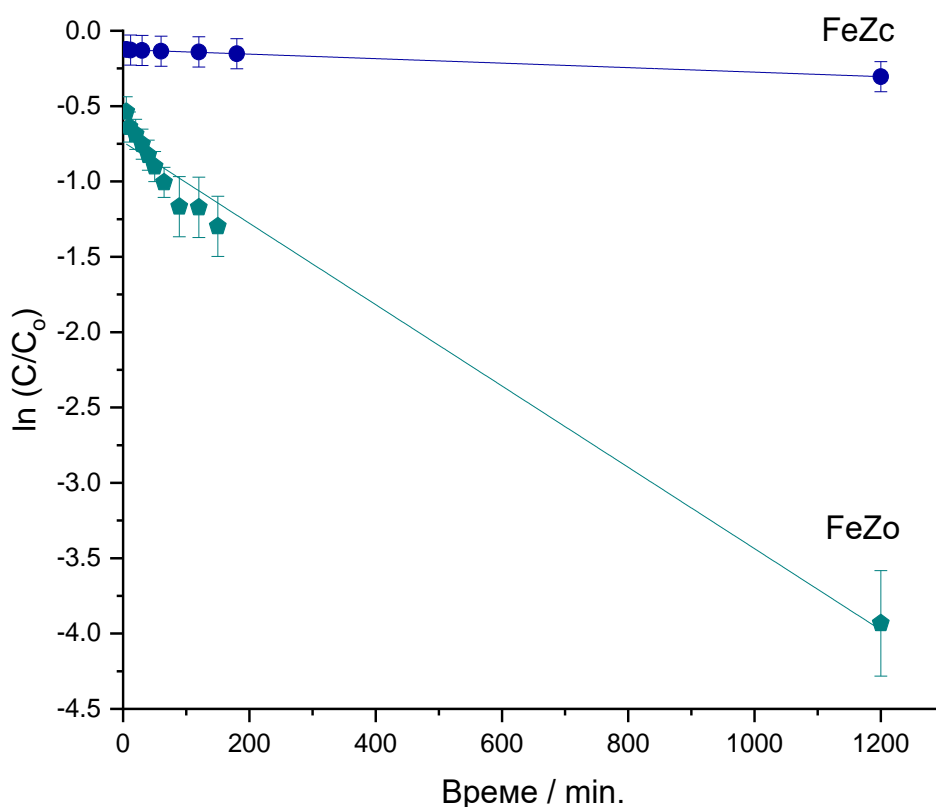
Слика 35. Адсорбован никосулфурон (mg g^{-1}) на полазним Z зеолитима и K-PW/Z и PW-K/Z композитима.

5.12. Адсорпција и каталитичка разградња ацетамиприда на зеолитима модификованим гвожђем

Након успешне модификације MFI, FAU и BEA зеолита јонима гвожђа, изведена су испитивања њихових адсорпционих и каталитичких својства. Поред Фентонове реакције, испитиван је допринос адсорпције у уклањању ацетамиприда и то: а) оне која се јавља тренутно, одмах након мешања суспензије у Фентон реакционом систему и б) оне која је измерена након 1 h у контролном експерименту који је спроведен паралелно при истим условима, али без додавања пероксида. Узорак FeZo је одабран на основу прелиминарних резултата, јер се показао као најефикаснији катализатор, због високог садржаја гвожђа. Адсорпција која се дешава одмах по суспендовању узорка у реакциону смешу је приказана упоредно са резултатима каталитичке разградње, на слици 36. Уклоњена количина ацетамиприда је дата у зависности од примењене масе зеолита, при истој запремини раствора ацетамиприда у циљу утврђивања оптималне количине узорка FeZo који ће дати најбољу разградњу ацетамиприда у систему са пероксидом. Повећање количине узорка при константној запремини и концентрацији пестицида није довела до побољшања степена уклањања пестицида, израчунато по граму узорка. Укупна количина уклоњеног пестицида (до 142 mg g^{-1}) је опадала, са порастом количине узорка. Ефикасност разградње се смањивала услед агрегације адсорбенса, што је у складу са литературним подацима за Фентон фотокатализаторе [166,167]. Количина пестицида која је адсорбована одмах и након 1 h (контролни експеримент у одсуству пероксида), на испитиваном узорку FeZo, била је релативно ниска, до 10 mg g^{-1} , у складу са претходним истраживањима [168].



Слика 36. FeZo узорак - тренутно адсорбована (у првом минути) и разложена количина ацетамиприда у периоду од 1 h.

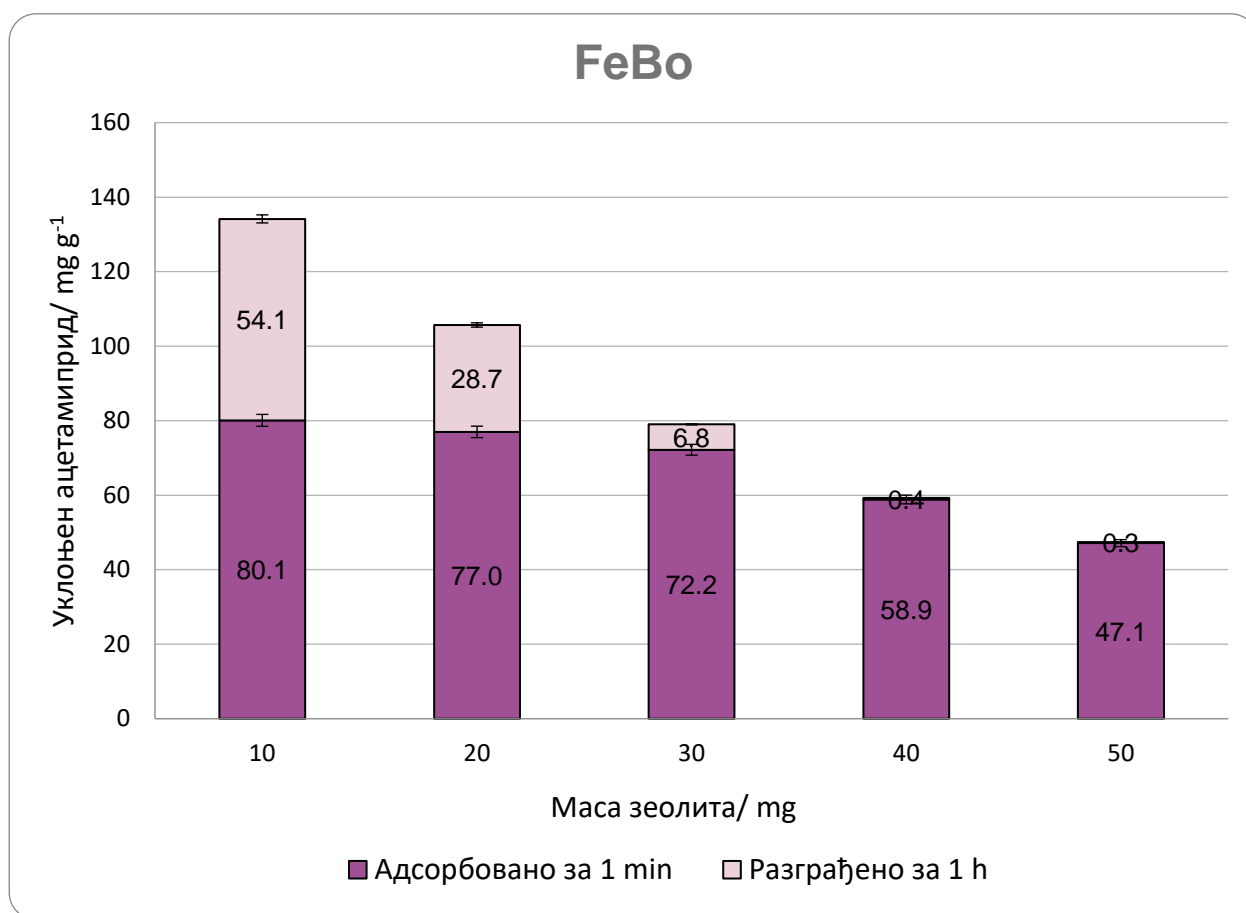


Слика 37. Линеаризовани интегрални облик разлагања ацетамиприда псеудо првог реда.

Према томе, може се узети да је оптимална маса узорка 10 mg, тако да је та маса коришћена у експерименту у коме је праћена кинетика реакције за узорке FeZo и FeZc (слика 37), у периоду од 20 h. Према резултатима студије коју су спровели Mitsika и сарадници [169], за потпуну минерализацију ацетамиприда потребно више од 6 h, како би се достигло полувреме разградње у Фентон систему. Према добијеним резултатима, кинетика разлагања ацетамиприда се може описати реакцијом псеудо-првог реда и утврђено је да је константа брзине реакције $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ за FeZo и $(0,149 \pm 0,002) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ за FeZc узорак, са коефицијентима корелације 0,98 и 0,99, тим редоследом. Модификацијом зеолита Z са гвожђем коришћењем оксалата, добијен је високо ефикасан катализатор јер само 1 mg катализатора по mL раствора може да разгради 98 % почетне концентрације (200 mg L^{-1}) ацетамиприда у периоду од 20 h. Фентон реагенс се чешће користи за ниске концентрације ацетамиприда, које су значајане за разматрање примена у области животне средине, у присуству хомогених (5 ppm [169]) или хетерогених катализатора са гвожђем (10 ppm [166]). Каталитичка разградња се значајно смањује када се количина пестицида повећа на 10 ppm. Са друге стране, висока концентрација пестицида одабрана у овом случају, је битна за испитивање активности припремљених катализатора, као и могућност одабира адекватног начина припреме узорака, како би се даље истражили специфични ефекти каталитичког процеса на вијабилност ћелија.

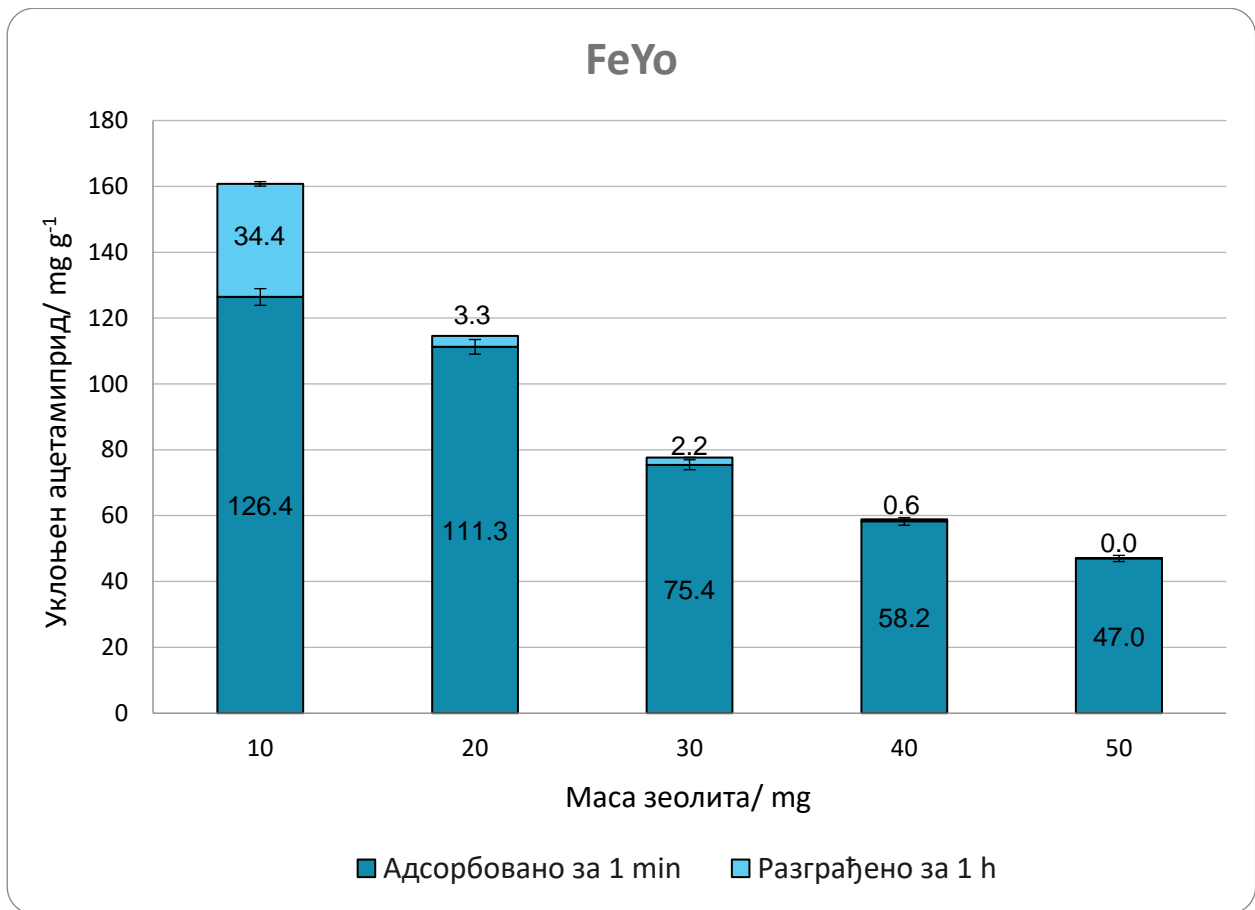
При истим експерименталним условима Z зеолит у водоничној форми је адсорбовао 2,8 %, а разложио свега 5 % ацетамиприда. Такође, сам водоник-пероксид није довео до разградње ацетамиприда у току времена које одговара времену праћења каталитичке разградње.

На исти начин је испитивана и серија В узорак. Оптимизација масе узорка FeVo дала је сличне резултате као и за FeZo (слика 38). В серија се показала ефикаснијом за уклањање ацетамиприда адсорпцијом, док је каталитички ефекат био изражен само када су коришћене мале масе адсорбената. Количина уклањеног пестицида је слична као код узорка FeZo, те је за FeVo је добијено максимално 134,2 mg g⁻¹, при оптималном односу чврсто/течно тј. 10 mg/10 mL.



Слика 38. FeVo узорак - тренутно адсорбована (у првом минути) и разложена количина ацетамиприда у периоду од 1 h.

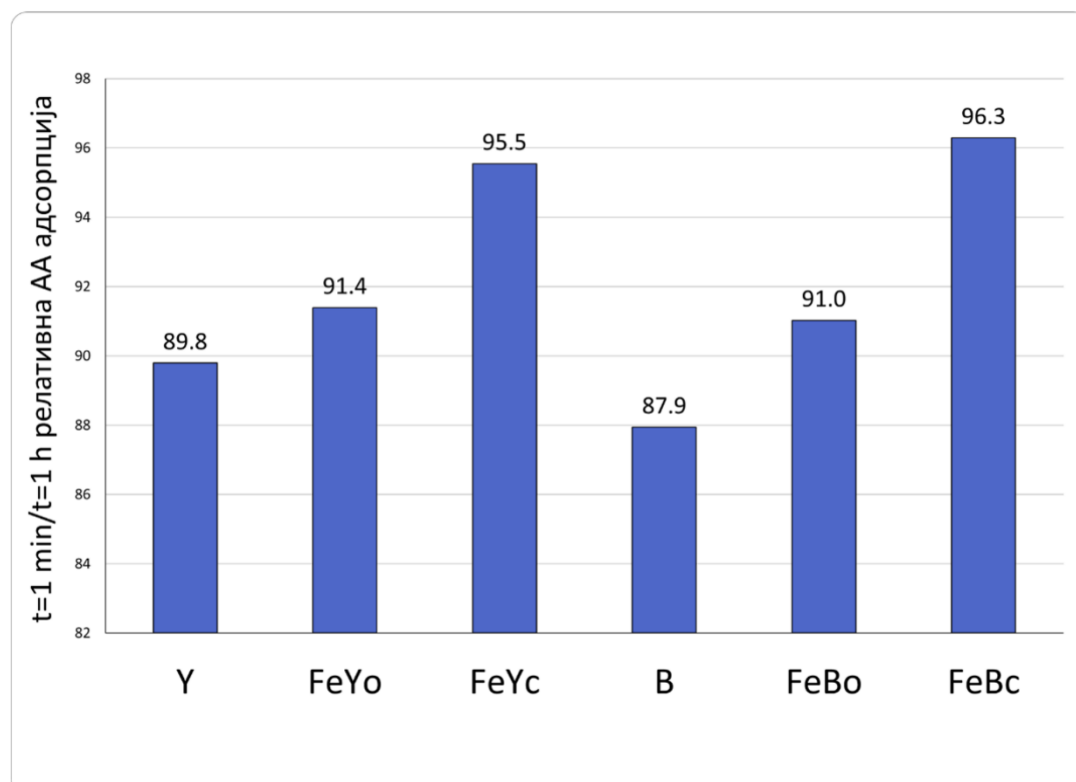
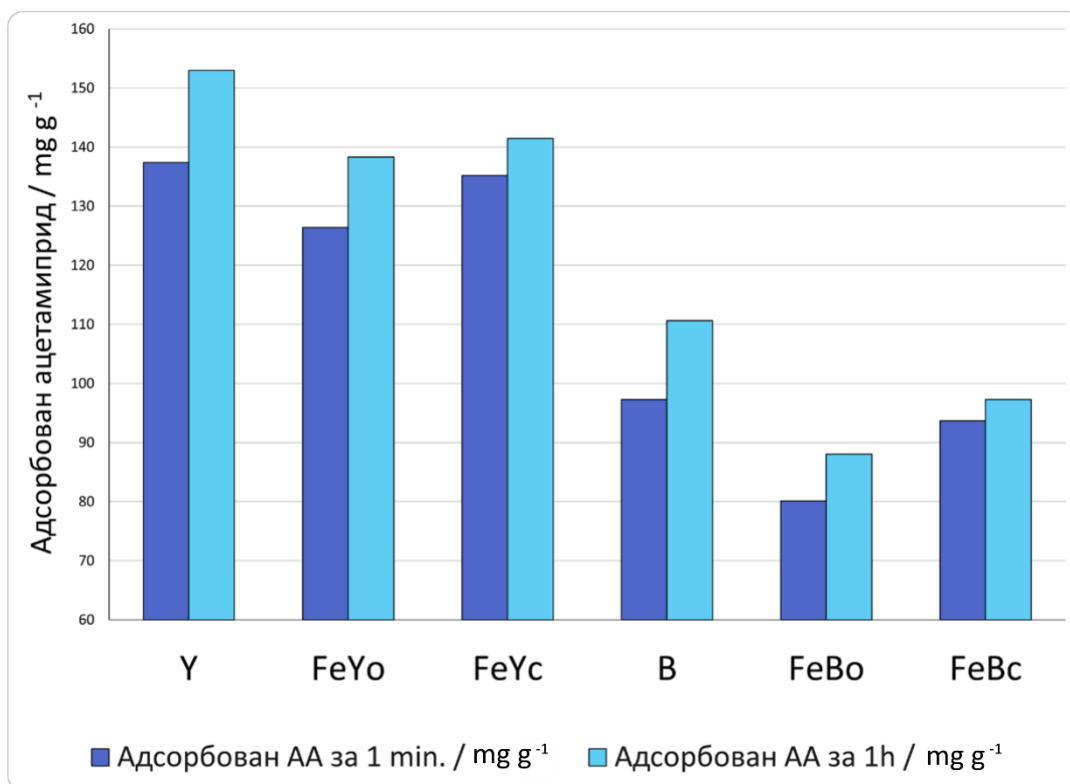
У зеолити су познати по одличним адсорпционим карактеристикама [170]. Уклоњене количине ацетрамиприда са различитим масама његовог модификованог облика, FeYo престављене су на слици 39.



Слика 39. FeYo узорак - тренутно адсорбована (у првом минути) и разложена количина ацетамиприда у периоду од 1 h.

Као што се из добијених резултата може видети, ефикасност уклањања углавном потиче од високог адсорпционог капацитета FeYo и адсорпција се дешава тренутно, док каталирана разградња чини мањи удео у целокупном процесу уклањања пестицида. Највећа количина ацетамиприда која је уклоњена из раствора било адсорпционим или каталитичким процесом је $160,8 \text{ mg g}^{-1}$, са 10 mg узорка FeYo, и то је најбољи резултат од свих испитиваних материјала.

Структура зеолитске мреже има кључну улогу у способности материјала за уклањање ацетамиприда. Fe-модификовани Z зеолит доминантно индукује деградацију пестицида, будући да узорак FeZo има и највећи садржај гвожђа. Са друге стране, Fe-модификовани B и Y се истичу као пре свега одлични адсорбенси, иако је садржај гвожђа у FeBo такође значајно висок. Узорци модификовани цитратом, FeBc и FeYc, нису показали висок степен каталитичке разградње. Из тог разлога је битно проучити адсорпциона својства ових узорака у одсуству катализе, што је урађено уз помоћ поменутог контролног експеримента спроведеног при истим условима, али без додавања пероксида. Слика 40. даје резултате адсорпционих експеримената за серије узорака Y и B. Показано је да одговарајући парови узорака (модификовани цитрат/оксалат и основни зеолити) имају упоредива активна места за адсорпцију. Наиме, када се упореде адсорбована количина пестицида у првом минуту и након једног сата, види се да се већина пестицида одмах адсорбује. Међутим, мале разлике се могу приметити између чистих B и Y зеолита, као и њихових модификованих облика. Нешто спорија адсорпциона равнотежа се постиже за основне зеолите, док је нешто бржа адсорпција добијена код узорака модификованих оксалатом, FeBo и FeYo. Модификација цитратом утиче на адсорпциона својства узорака, те су значајни капацитети добијени за FeYc ($141,5 \text{ mg g}^{-1}$) и FeBc ($97,3 \text{ mg g}^{-1}$), у већој мери него што је добијено за оксалатне облике. С друге стране, гвожђе донекле инхибира капацитет адсорпције у модификованим узорцима у поређењу са основним Y ($153,0 \text{ mg g}^{-1}$) и B ($110,6 \text{ mg g}^{-1}$) зеолитима. Сличан тренд је раније примећен за Ag-измењен BEA зеолит [168].

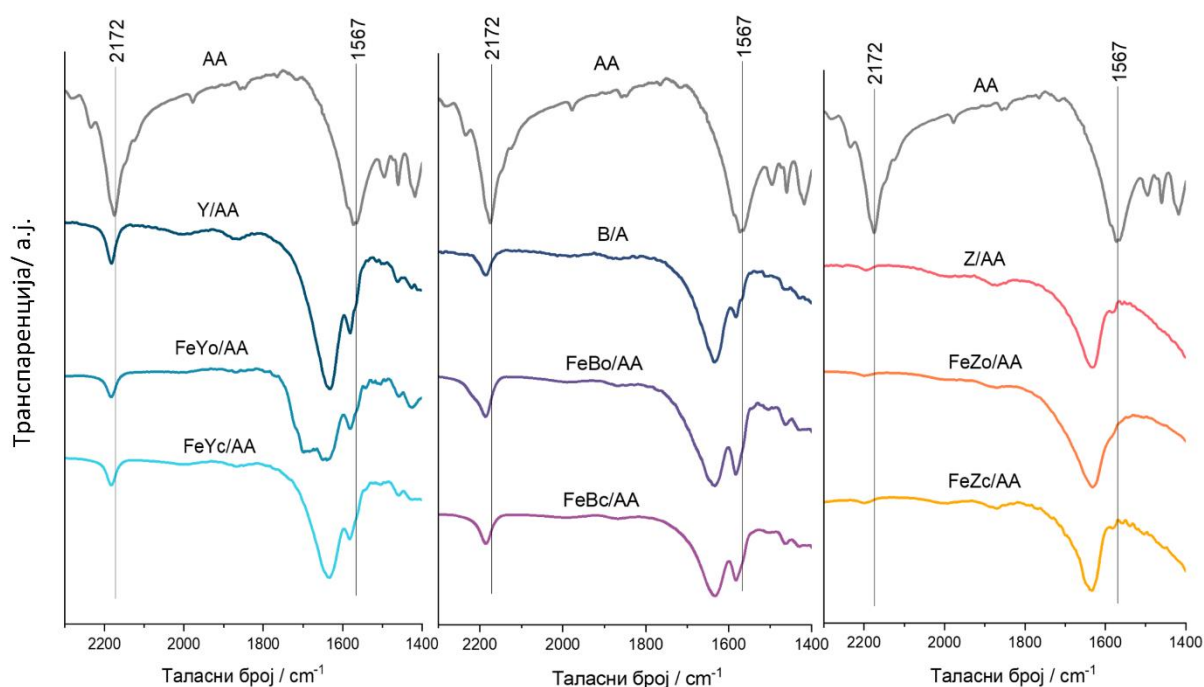


Слика 40. Капацитет адсорпције за одабране адсорбенте (горе) и релативни степен адсорпције у првом минути након суспендовања узорка у раствор ацетамиприда и после 1 h (доле).

5.13. Спектри адсорбованог ацетамиприда на зеолитима са гвожђем

Увид у интеракције приликом процеса адсорпције може се добити анализом инфрацрвених спектра узорака засићених ацетамипридом. Одговарајући спектри су дати на слици 41.

Карактеристични спектар ацетамиприда у области од $2300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ састоји се од трака $\text{C}\equiv\text{N}$ (2172 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{N}$ (1567 cm^{-1}) вибрација. Ове траке су суперпониране на спектре зеолита и јасно су видљиве за Y и B узорке, док су слабо изражене код Z узорка. Јављају се плави помераји обе траке, за сваку од три испитиване серије узорка након адсорпције на зеолитима. Померај траке ка већим вредностима таласног броја указује на скраћење дужине везе, јер долази до имобилизације пестицида на површини зеолита. У претходним истраживањима анализа ФТИЦ спектра добијених техником суспензије у флуорокарбону (Fluorolube) дала је увид у могућа места интеракције на површини зеолита, на основу исчезавања траке која се приписује изолованим зеолитним хидроксилним групама, након адсорпције ацетамиприда [168]. На основу тога може се закључити да, при адсорпцији ацетамиприда, долази до стварања (зеолит)-OH...N-(ацетамиприд) водоничне везе, тако да је то доминантни пут адсорпције молекула ацетамиприда на површини зеолита. Јачина ове интеракције зависи од типа зеолита, док модификација са цитратним или оксалатним прекурсорима није довела значајне промене у спектрима.



Слика 41. ФТИЦ спектри ацетамиприда (AA), адсорбованог AA, на основним и модификованим формама за Y, B и Z зеолит (тим редом).

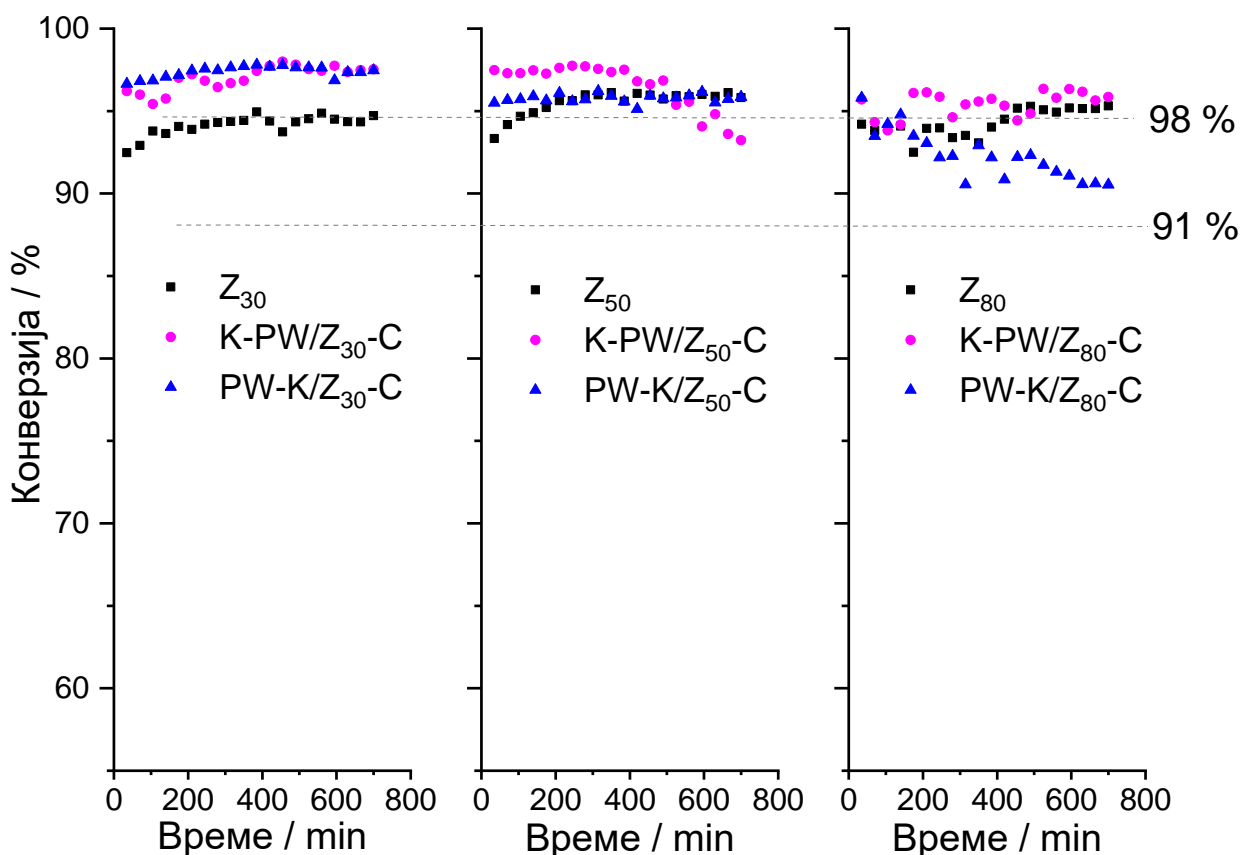
5.14. Каталитички тест – композити зеолита са калијум волфрамофосфатом

У процесу каталисане реакције дехидратације етанола као производи добијају се диетил-етар ($C_4H_{10}O$) и етен (C_2H_4). Овај процес је од значаја за заштиту животне средине јер доприноси смањењу примене фосилних горива због могућности производње мономера зеленим технологијама. Одређене су каталитичке активности полазних ZSM зеолита и композита са KPW у реакцији дехидратације етанола. У ранијим истраживањима је испитивана реакција дехидратације етанола у присуству HPW, различитих облика њених соли, чистих и на чврстим носачима [77,164]. HPW показује добре каталитичке перформансе, због Brønsted киселинских места, која су активни центри у процесу дехидратације. То је доминантан механизам и када су метални катјони (и у киселој и неутралној соли HPW) такође присутни и делују као Lewis кисели центри. Међутим, показано је да због високе растворљивости HPW, након 400 min реакције конверзија етанола драстично опада са 90 на 62 %. У случају композита HPW и активног угља, површина и број активних центара су већи у односу саму HPW, услед боље доступности, при чему је каталитички ефекат у реакцији дехидратације етанола скоро 100 %, за првих 200 min реакције. Неутрална со KPW је нерастворна, али поседује само заостале протоне у својој терцијарној структури без Brønsted киселих центара и каталитички ефекат који показује је много слабији од HPW. Ови протони учествују у хетерогеној катализи, међутим, када је KPW диспергована преко активног угљеника као подлоге, количина резидуалних протонских врста је знатно мања услед инетерације са супстратом [164]. Код KPW/AC композита, према подацима у литератури конверзија се драстично погоршава након 200 min, док композит K-PW/Z₃₀ одржава конверзију етанола стабилном у периоду од 700 min, (слика 42.). Висока стопа конверзије је забележена за све композите, и износи између 91 и 98 %. Редослед додавања компоненти током синтезе је имао најмањи утицај код узорака композита са Z₃₀, који су имали највећи проценат конверзије. Овај резултат указује на упоредив обим киселих центара на површини узорака композита. Нешто стабилнија конверзија у периоду од 700 min добијена је за узорак PW-K/Z₃₀. Са друге стране, ова реакција фаворизује процедуру K-PW у односу на PW-K у првих 500 min, за узорке K-PW/Z₅₀ и током периода од 700 минута за K-PW/Z₈₀.

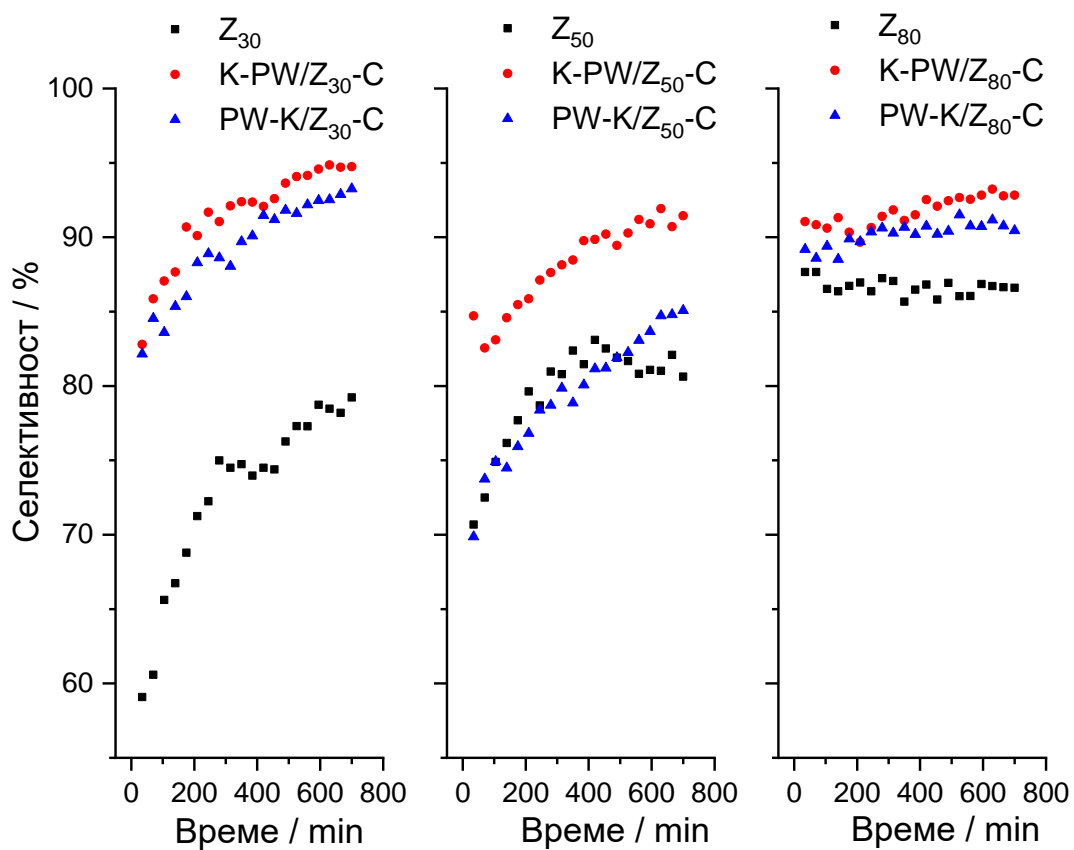
Сам начин синтезе значајно утиче на каталитичку активност међу узорцима K-PW и PW-K, а редослед додавања прекурсора постаје све битни како се однос Si/Al (Z₃₀₋₅₀₋₈₀), повећава. Објашњење овог резултата лежи у чињеници да смањење садржаја Al утиче на смањење површинског негативног наелектрисања [171] доступног за електростатичку интеракцију са јонима калијума у KPW. Каталитичка активност је смањена за ~5 % за узорак PW-K/Z₈₀, док је задржала вредност од ~96 % за K-PW/Z₈₀, уз нешто израженије флукуације. Највећа конверзија је постигнута за узорке K-PW/Z₃₀ и PW-K/Z₃₀ на крају периода од 700 min и у почетним тренуцима за K-PW/Z₅₀. Основни зеолити су задржали конверзију на око 92,5-95,3 %. Показано је да се каталитичка активност са временом протока за сваки експеримент који укључује композите и зеолите у серијама Z₅₀ и Z₈₀, смањује, док је код композита KPW са Z₃₀ показан растући тренд конверзије. Ово указује на могуће таложење угљеничног материјала који прекрива активна места у зеолитима са нижим садржајем Al. Наиме, етилен може ступити у накнадне реакције, попут олигомеризације, крекинга, циклизације и ароматизације, притом стварајући виша угљоводонична једињења и последично наслаге кокса. Ове реакције се могу јавити када етилен ступа у интеракцију са јаким Brønsted киселим местима катализатора [172].

Селективност је представљена на слици 43, и показује пораст за узорке K-PW/Z₃₀ и K-PW/Z₅₀, док је релативно константна током времена за серију K-PW/Z₈₀. Поступак припреме K-PW утиче на већу селективност за формирање производа и достиже 95 % за узорак K-PW/Z₃₀. Најнижа селективност за етен је забележена за основни зеолит, док су веће вредности добијене за све композите припремљене K-PW методом. Најбољи резултати су добијени за K-PW/Z₃₀ – 94,7 %, што је најзначајније пораст у односу на почетни Z₃₀ зеолит. Најниже вредности су добијене за серију Z₈₀, а производња етена је остала константна, око 88-91 % током периода од 700 min. Ови резултати су у вези са структуром јоноизмењивачких позиција на зеолиту које подложу измени са јонима калијума и формирању KPW соли у K-PW методи.

Претпоставка је да се конвезија етанола до етена доминантно дешава када су присутна два Lewis кисела центра и/или високо активан Brønsted центар [173]. У синтези K-PW, K⁺ јони имају бољу дисперзију на зеолиту и већу изложеност што даје већу селективност за реакцију производње етена. Као резултат присуства Brønsted центара, сви основни зеолити показују добру селективност, док инкорпорација K⁺ доводи до формирања Lewis центара који утичу на већу производњу етена.



Слика 42. Конверзија етанола у функцији од времена за основне зеолите и композите Z₃₀, Z₅₀, Z₈₀ на 300 °C при атмосферском притиску.

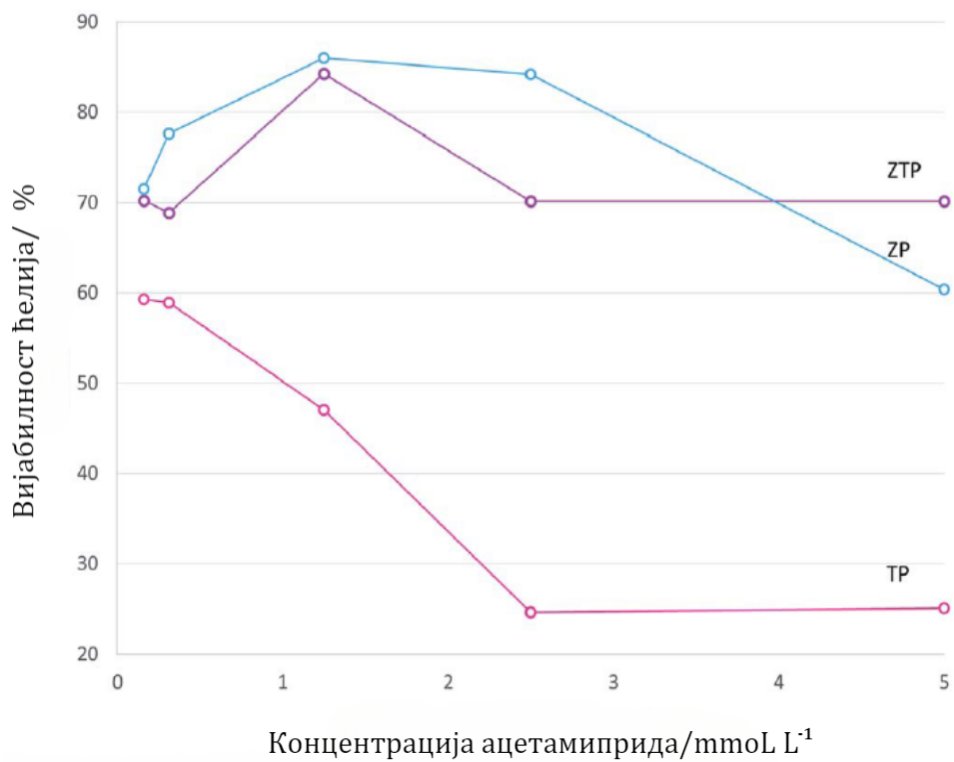


Слика 43. Селективност етилена у функцији од времена за основне зеолите и композите Z_{30} , Z_{50} , Z_{80} на $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферском притиску.

5.15. Модулација цитотоксичности пестицида – танинска киселина и зеолит

Као модел систем за испитивање модулације цитотоксичности пестицида, изабран је ацетамиприд, неоникотиноидни инсектицид. Из литературе је познато да присуство полифенола, нпр. кверцетина, доводи до измењене неуротоксичности ацетамиприда [174]. Из тог разлога, слична активност ТА, такође полифенолног једињења, је очекивана. За испитивање цитотоксичности су одабрани узорци из серије Y₅, јер су показали већи адсорпциони капацитет за ТА (поглавље 5.10). Честице зеолита микрометарских величина се сматрају безбедним и нетоксичним [175].

Цитотоксични ефекат зеолита на HeLa ћелијским линијама, је претходно проучен у студији коју су спровели Kihara и сарадници [176], где је закључено да већи садржај Al у зеолитима и честице нано-величина, доводе до веће токсичности зеолита. Одабрани Y₅ зеолит садржи већи садржај Al од узорка Y₈₀. Цитотоксична активност комбинације Y₅ зеолита/пестицида (ZP), танинске киселине/пестицида (TP) и Y₅ зеолита/танинске киселине/пестицида (ZTP) на вијабилност MRC-5 ћелија хуманих фибробласта, одређена је *in vitro* МТТ тестом. До сада у литератури нису испитивани токсични ефекти зеолита са адсорбованим пестицидом и полифенолом иако се у реалним системима они могу наћи приликом примене пољопривредних формулација пестицида. Резултати представљени на слици 44, показују мању цитотоксичност ZTP и ZP узорака при нижим концентрацијама за ћелије него што је се може видети за узорак TP. ZTP је показао веома ниску цитотоксичност за ћелије до концентрације од 5 µg mL⁻¹. Вијабилност ћелија је била нижа након третмана са TP у целокупном распону концентрација у поређењу са третманима са ZTP и ZP. У опсегу концентрација од 5–10 µg mL⁻¹, ~70 % живих ћелија преостало је након што су биле третиране ZTP узорком [177,178]. Из свега наведеног се може закључити да ТА нема ефекта на модулацију токсичности инсектицида када није присутан зеолит који може да га адсорбује. Присуство зеолита је кључни фактор који утиче на вијабилности ћелија у присуству пестицида. Међутим, када је везана за зеолит, ТА даје свој допринос смањењу цитотоксичности, те се као најпогоднији материјал показао зеолит са ТА, иако има нешто нижи капацитет за адсорпцију ацетамиприда од самог зеолита. Дакле, присуство танинске киселине може додатно да умањи цитотоксичност у систему где се пестицид везује за зеолит и тиме уклања из суспензије.

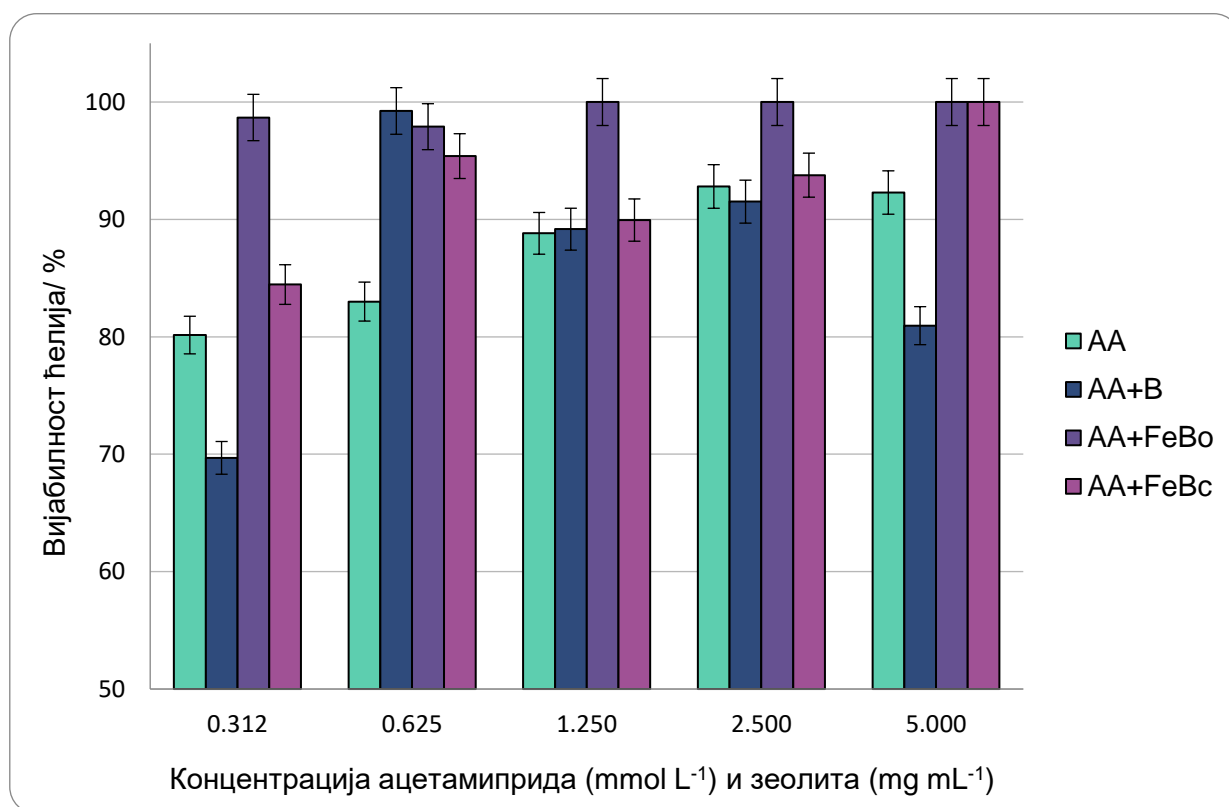


Слика 44. Приказ преживљавања MRC-5 ћелија након 48 h раста у присуству узорака ZTP, TP и ZP.

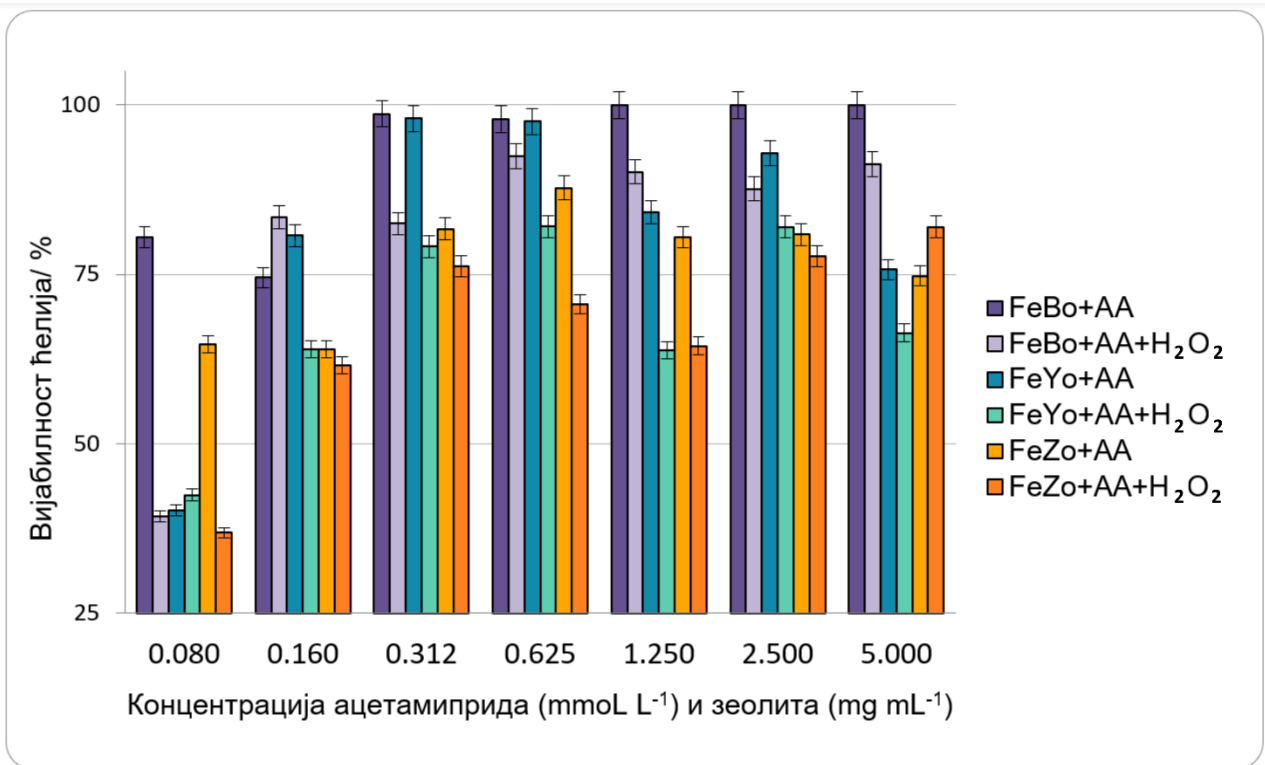
5.16. Модулација цитотоксичности пестицида – Fe модификовани зеолити

Анализом два главна начина за уклањање загађујућих супстанци, адсорпције и каталисане разградње у Фентон систему, је установљено да утицаји различитих структура зеолита и Fe-модификација, доводе до изражене или адсорпције (као код FAU зеолита- Y), или каталитичке разградње (код MFI зеолита-Z) или удруженог ефекта оба процеса (у случају примене BEA зеолита- B). Из тог разлога, испитивање цитотоксичних ефеката је започето са узорцима В серије, јер су у њима комбиноване физичке и хемијске методе ремедијације. Испитани су цитотоксични ефекти уклоњеног AA из воде са В, Y и Z зеолитима на ћелије хуманих фибробласта MRC-5 линије.

На слици 45. се може видети да сви В узорци засићени пестицидима у својим Fe-модификованим облицима смањују токсичност пестицида више од самог В зеолита. Вијабилност ћелија је била већа у присуству FeBo зеолита, него што је то био случај код узорка FeBc. За узорак FeBo зеолита није забележен скоро никакав цитотоксични ефекат, до концентрације ацетамиприда од 5 mmol L⁻¹. У претходном поглављу (5.14, слика 44) показано је да, на истим ћелијама MRC-5 хуманих фибробласта, ацетамиприд адсорбован на Y зеолиту даје вијабилност ћелија од 60 %, што је ~20 % мање од вредности добијене за ацетамиприд адсорбован на узорку бета зеолита. Може се закључити да је В зеолит ефикаснији у смањењу токсичности ацетамиприда од Y зеолита, што може бити узроковано његовим већим односом Si/Al, тј. мањим садржајем Al.



Слика 45. Цитотоксичност пестицида у присуству В зеолита и његових Fe-модификованих облика, на ћелијама хуманих фибробласта.



Слика 46. Цитотоксичност пестицида у присуству водоник-пероксида са Феромодификованим катализаторима, на ћелијама хуманих фибробласта.

Паралелно са испитивањем токсичности у систему за адсорпцију ацетамиприда, спроведен је још један сет мерења у реакционом систему са водоник-пероксидом и Фероксалатним формама свих зеолита, будући да су се показали ефикаснијим од узорка модификованих цитратом (слика 46).

Узорак FeBo се показао као најмање токсичан за фибробласте у току процеса уклањања пестицида, како адсорпцијом тако и каталитичком разградњом. У поређењу са FeBo, узорак FeYo смањује вијабилност ћелија при концентрацији ацетамиприда преко 1 mM. Највећу токсичност је индуковао узорак FeZo у целокупном опсегу концентрација, што може бити у вези са његовом ниском ефикасношћу у адсорпцији ацетамиприда. Увођење оксидационог средства у реакциону смешу довело је до веће токсичности за фибробласте код сва три испитивана узорка.

Иако је FeZo веома успешно уклањао ацетамиприд у процесу каталитичког разлагања, негативан ефекат по вијабилност ћелија, смањује домен његове примене у даљим испитивањима у овој области примене зеолитских материјала. С друге стране, иако изузетан у адсорпцији пестицида из воде, узорак FeYo индукује одређену токсичност по ћелије. Узорци FeBo који показују и каталитички и адсорпциони потенцијал за ремедијацију, имају најповољнији утицај на вијабилност ћелија у току процеса уклањања ацетамиприда.

6. Закључак

У тези су успешно модификовани и окарактерисани различити узорци у чијој су основи зеолити и испитана је њихова примена у заштити животне средине, као адсорбената и катализатора применљивих у уклањању загађујућих супстанци из водених средина.

I) Y зеолити (FAU структура) модификовани са различитим катјонским сурфактантима: бензалконијум-хлоридом, цетилпиридинијум-хлоридом и тетрапропиламонијум-бромидом. Инфрацрвена и раманска спектроскопија су показале да нема значајних варијација у позицијама трака, за основни зеолит након модификације сурфактантима, што указује да зеолит остаје непромењен након модификације и да су сурфактанти присутни само на површини зеолита. Термогравиметријска анализа је показала да је хидрофилност површине зеолита измењена у присуству сурфактаната. Рендгенска дифракција и микроскопија атомских сила су потврдиле да су структура и морфологија зеолита остале непромењене приликом модификације са сурфактантима.

Адсорпциона својства Y зеолита (са односима $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$ и 80) и њихових модификованих облика, испитана су за полифенолно једињење, танинску киселину. Сви испитани узорци су показали одличне адсорпционе капацитете за уклањање танинске киселине из водених раствора. Највиши адсорпциони капацитет је показао узорак BZC/Y₅ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$) модификован бензалконијум катјоном ($67,7 \text{ mg g}^{-1}$) и узорак CPC/Y₈₀ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) модификован цетилпиридинијум катјоном ($36,3 \text{ mg g}^{-1}$). Модификација површине зеолита са бензалконијум катјоном је повећала капацитет зеолита код кога је обим ванмрежног наелектрисања већи ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 5,2$). Катјонски сурфактанти са дугим алкил ланцима везани су за негативну површину зеолита електростатичким интеракцијама. Између хидрофобних групе сурфактаната и танинске киселине у раствору се остварују слабе дисперзионе интеракције, што омогућава адсорпцију танинске киселине. Сви узорци, без ТА, адсорбовали су скоро целокупну количину ацетамиприда присутну у суспензијама, након само 1 h. Узорци на којима је претходно била адсорбована ТА, задржали су знатно нижу количину ацетамиприда у поређењу са узорцима без претходно адсорбоване ТА из чега се закључује да се ТА и пестицид адсорбују на истим активним местима на површини зеолита. Резултати указују на потенцијал ових материјала као обећавајућих адсорбената у третману отпадних вода за уклањање танинске киселине, као и других сличних полифенолних једињења.

Показано је да танинска киселина није кључна за измену токсичности инсектицида, већ да присуство зеолита највише утиче на вијабилност ћелија када је присутан пестицид. Најбољи резултат је добијен за зеолит са адсорбованом танинском киселином, који се показао као ефикасан материјал за смањење цитотоксичности пестицида.

II) Fe-модификовани зеолити припремљени поступком јонске измене у растворима цитрата и оксалата са три различита зеолита (MFI/ZSM-5, BEA/ β и FAU/Y): За све зеолите је измена јона била ефикаснија када се као прекурсор користи оксалат гвожђа. Fe-модификоване форме FAU и ZSM зеолита задржавају добро дефинисану морфологију и структуру током процеса јонске измене, што је потврђено микроскопијом атомских сила и инфрацрвеном спектроскопијом, док је структура BEA делимично неуређена, како у основним, тако и у модификованим формама.

Материјали су испитивани као адсорбенти и Фентон катализатори за уклањање пестицида ацетамиприда. Утврђено је да је тип зеолита кључан за испољавање пуног капацитета материјала у различитим техникама уклањања ацетамиприда. Fe-модификовани ZSM-5 зеолити доминантно индукују разградњу пестицида, 142 mg g^{-1} за 1 h. Модификација ZSM-5 зеолита оксалатним прекурсором, произвела је високо ефикасан катализатор, јер се разградило скоро 100 % од почетне концентрације од 200 mg L^{-1} ацетамиприда, у периоду од 20 h. С друге стране, значајна адсорпција ацетамиприда и каталитичка деградација добијене су за BEA узорак модификован оксалатним прекурсором, а ефикасност уклањања је била до 134 mg g^{-1} . FAU и BEA узорци модификовани цитратом, показали су слаб каталитички потенцијал, због ниског садржаја гвожђа у истима. Највећа адсорпција (до 160 mg g^{-1}) са slabим каталитичким перформансама, добијена је за серију узорака Y зеолита. Брза адсорпција и већи адсорпциони капацитети добијени су за модификоване Y зеолите ($141,5 \text{ mg g}^{-1}$) и BEA ($97,3 \text{ mg g}^{-1}$) зеолите, са цитратним прекурсором. Само присуство гвожђа у одређеном степену инхибира адсорпцију на Fe-модификованим узорцима, у поређењу са основним Y ($153,0 \text{ mg g}^{-1}$) и BEA ($110,6 \text{ mg g}^{-1}$) зеолитима. Спектри након адсорпције пестицида потврдили су (зеолит)-OH...N-(ацетамиприд) водоничну везу као доминантни вид интеракције приликом адсорпције молекула ацетамиприда на зеолиту, као адсорбенту.

С обзиром да су се зеолити модификовани гвожђем показали као добри адсорбенси и катализатори у Фентон систему, испитан је ефекат физичких и хемијских метода ремедијације на вијабилност ћелија да би се установили токсични ефекти који се могу испољити у системима за уклањање пестицида. BEA зеолит модификован са гвожђем, односно Fe₂O₃ узорак је најмање цитотоксичан за уклањање пестицида, док је најбољи адсорбент, Y зеолит модификован оксалатним прекурсором Fe₂O₃, показује већу токсичност при свим концентрацијама пестицида изнад 1 mM. Каталитичка деградација је изазива највећу токсичност, за узорак ZSM-5 модификован оксалатним прекурсором, због оксидационог средства присутног у реакционој смеси. Током каталитичке деградације ацетамиприда јавља се низ производа те је за њихову потпуну минерализацију потребно више времена. То доводи до значајног токсичног ефекта по ћелије током поступка каталитичке деградације. Након адсорпције, иако је она јако ефикасан процес, остаје део молекула ацетамиприда у раствору који такође утиче на цитотоксичност. Према томе, комбинација физичких (адсорпција) и хемијских (катализа) третмана за пречишћавање воде, представља методу избора за смањење токсичних ефекта пестицида у животној средини, уколико су адсорбенси базирани на зеолитима измењеним гвожђем као ванмрежни катјоном.

III) Нови композитни материјали састављени од калијум-волфрамофосфата и ZSM-5 зеолита: Узорци су добијени различитим методама припреме узорака и третмана након синтезе и испитивани као адсорбенти за потенцијалне адсорпционе и каталитичке примене у животној средини. Испитан је утицај поступка синтезе на формирање активних места у композиту, а разлике се огледају у редоследу додавања прекурсора соли: K-PW процедура (додатак K⁺ катјона суспензији зеолита пре PW анијона) и PW-K процедура (обрнут редослед додавања).

Експерименти су показали да везивање калијум-волфрамофосфата за ZSM-5 зеолите другачијих Si/Al односа, утиче на формирање различитих активних центара у композитном материјалу. Brønsted активна места су присутна у зеолитима и доприносе активности заједно са Lewis центрима који настају увођењем јона калијума, што доводи до побољшане стабилности и активности синтетисаних материјала у реакцији

дехидратације етанола. Композити Z₃₀ зеолита, у обе синтезе, и осушени и калцинисани, су се показали као бољи адсорбенти од полазних зеолита Z₅₀ и Z₈₀. Најмања ефикасност у уклањању пестицида добијена је код почетних зеолита.

Добијени резултати су показали да на адсорпциона и каталитичка својства утиче редослед додавања прекурсора соли, као и термичка обрада након синтезе. Највећи проценат конверзије и селективности у реакцији дехидратације етанола и највећи капацитет за уклањање никосулфурина, има узорак припремљен са зеолитом ZSM-5 код кога је однос SiO₂/Al₂O₃=30. Већи садржај Al и веће површинско наелектрисање довели су до ефикасније размене K⁺ и каснијег формирања KPW, него у узорцима са већим односом Si/Al. Ово истраживање је такође омогућило увид у формирање активних центара у испитиваним композитима. Различити приступ истраживању примене, показао је да, низак однос Si/Al у зеолиту (у комбинацији са двостепеном *in situ* припремом KPW као активне фазе), очигледно доводи до формирања изолованих места активних и за каталитичке и за адсорпционе примене.

7. Литература

- [1] M. Tudi, H. Daniel Ruan, L. Wang, J. Lyu, R. Sadler, D. Connell, C. Chu, D.T. Phung, Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment, *Int J Environ Res Public Health*. 18 (2021) 1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>.
- [2] A. Hedström, Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review, *Journal of Environmental Engineering*. 127 (2001) 673–681. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:8\(673\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673)).
- [3] S. Wang, H. Wu, Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, *J Hazard Mater*. 136 (2006) 482–501. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.067>.
- [4] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*. 156 (2010) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
- [5] K. Margeta, A. Farkaš, Introductory Chapter: Zeolites - From Discovery to New Applications on the Global Market, in: *Zeolites - New Challenges*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92907>.
- [6] N. Eroglu, M. Emekci, C.G. Athanassiou, Applications of natural zeolites on agriculture and food production, *J Sci Food Agric*. 97 (2017) 3487–3499. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8312>.
- [7] P. Rani, R. Srivastava, Comprehensive Understanding of the Eco-Friendly Synthesis of Zeolites: Needs of 21st Century Sustainable Chemical Industries, *Chemical Record*. 20 (2020) 968–988. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000062>.
- [8] E. Kuldeyev, M. Seitzhanova, S. Tanirbergenova, K. Tazhu, E. Doszhanov, Z. Mansurov, S. Azat, R. Nurlybaev, R. Berndtsson, Modifying Natural Zeolites to Improve Heavy Metal Adsorption, *Water (Basel)*. 15 (2023) 2215. <https://doi.org/10.3390/w15122215>.
- [9] A. Alshameri, C. Yan, Y. Al-Ani, A.S. Dawood, A. Ibrahim, C. Zhou, H. Wang, An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics, *J Taiwan Inst Chem Eng*. 45 (2014) 554–564. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.008>.
- [10] Z. Ghasemi, I. Sourinejad, H. Kazemian, S. Rohani, Application of zeolites in aquaculture industry: a review, *Rev Aquac*. 10 (2018) 75–95. <https://doi.org/10.1111/raq.12148>.
- [11] M. Jiménez-Reyes, P.T. Almazán-Sánchez, M. Solache-Ríos, Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review, *J Environ Radioact*. 233 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106610>.
- [12] R. Ruiz, C. Blanco, C. Pesquera, F. González, I. Benito, J.L. López, Zeolitization of a bentonite and its application to the removal of ammonium ion from waste water, *Appl Clay Sci*. 12 (1997) 73–83. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00038-5](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00038-5).
- [13] V. Sharma, B. Javed, H. Byrne, J. Curtin, F. Tian, Zeolites as Carriers of Nano-Fertilizers: From Structures and Principles to Prospects and Challenges, *Applied Nano*. 3 (2022) 163–186. <https://doi.org/10.3390/applnano3030013>.

- [14] M. Król, Natural vs. Synthetic zeolites, *Crystals* (Basel). 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>.
- [15] A.A. Vasconcelos, T. Len, A. de N. de Oliveira, A.A.F. da Costa, A.R. da S. Souza, C.E.F. da Costa, R. Luque, G.N. da Rocha Filho, R.C.R. Noronha, L.A.S. do Nascimento, *Zeolites: A Theoretical and Practical Approach with Uses in (Bio)Chemical Processes*, Applied Sciences (Switzerland). 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/app13031897>.
- [16] A.Y. Lonin, V. V. Levenets, I.M. Neklyudov, A.O. Shchur, The usage of zeolites for dynamic sorption of cesium from waste waters of nuclear power plants, *J Radioanal Nucl Chem.* 303 (2015) 831–836. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3597-9>.
- [17] O.A. Abdel Moamen, I.M. Ismail, N. Abdelmonem, R.O. Abdel Rahman, Factorial design analysis for optimizing the removal of cesium and strontium ions on synthetic nano-sized zeolite, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 55 (2015) 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.007>.
- [18] K. He, Y. Chen, Z. Tang, Y. Hu, Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash, *Environmental Science and Pollution Research.* 23 (2016) 2778–2788. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5422-6>.
- [19] B. Kozera-Sucharda, B. Gworek, I. Kondzielski, The simultaneous removal of zinc and cadmium from multicomponent aqueous solutions by their sorption onto selected natural and synthetic zeolites, *Minerals.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/min10040343>.
- [20] L. Bandura, M. Franus, G. Józefaciuk, W. Franus, Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup, *Fuel.* 147 (2015) 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.067>.
- [21] A.S. Nizami, O.K.M. Ouda, M. Rehan, A.M.O. El-Maghraby, J. Gardy, A. Hassanpour, S. Kumar, I.M.I. Ismail, The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies, *Energy.* 108 (2016) 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.030>.
- [22] J. Ward, The nature of active sites on zeolites I. The decationated Y zeolite, *J Catal.* 9 (1967) 225–236. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(67\)90248-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(67)90248-5).
- [23] A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, in: *J Catal*, Academic Press Inc., 2003: pp. 298–312. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00132-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00132-X).
- [24] L.B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, *Microporous and Mesoporous Materials.* 58 (2003) 3–13. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00545-0).
- [25] E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey, Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects, *Chem Rev.* 122 (2022) 17647–17695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>.
- [26] F.C. Hendriks, D. Valencia, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Zeolite molecular accessibility and host-guest interactions studied by adsorption of organic probes of

- tunable size, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 1857–1867. <https://doi.org/10.1039/c6cp07572j>.
- [27] B.F. Mentzen, Crystallographic determination of the positions of the monovalent H, Li, Na, K, Rb, and Tl cations in fully dehydrated MFI type zeolites, *Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 18932–18941. <https://doi.org/10.1021/jp077356i>.
- [28] G. Calleja, J. Pau, J.A. Calles, Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios, *J Chem Eng Data*. 43 (1998) 994–1003. <https://doi.org/10.1021/je9702100>.
- [29] Z.A.E.P. Vroon, K. Keizer, M.J. Gilde, H. Verweij, A.J. Burggraaf, Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes, *J Memb Sci*. 113 (1996) 293–300. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00128-X).
- [30] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, T.J.H. Vlught, S. Calero, Simulating the effect of nonframework cations on the adsorption of alkanes in MFI-type zeolites, *Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 12088–12096. <https://doi.org/10.1021/jp035229q>.
- [31] Database of Zeolite Structures, (2017). <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [32] P.A. Wright, W. Zhou, J. Pérez-Pariente, M. Arranz, Direct observation of growth defects in zeolite beta, *J Am Chem Soc*. 127 (2005) 494–495. <https://doi.org/10.1021/ja043948s>.
- [33] J.C. Jansen, E.J. Creighton, L. Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis, 1997.
- [34] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, J.D. Grice, E.H. Nickel, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, 1998.
- [35] P.J. Reeve, H.J. Fallowfield, Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms, *J Environ Manage*. 205 (2018) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>.
- [36] R.E. Apreutesei, C. Catrinescu, C. Teodosiu, Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification, *Environ Eng Manag J*. 7 (2008) 149–161. <https://doi.org/10.30638/eemj.2008.025>.
- [37] E.J. Sullivan, J.W. Carey, R.S. Bowman, Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite, *J Colloid Interface Sci*. 206 (1998) 369–380. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5764>.
- [38] R.S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Microporous and Mesoporous Materials*. 61 (2003) 43–56. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00354-8).
- [39] F.A. Mumpton, *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*, 1999. www.pnas.org.

- [40] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment, *Arh Hig Rada Toksikol.* 61 (2010) 95–110. <https://doi.org/10.2478/10004-1254-61-2010-1943>.
- [41] H. Guan, E. Bestland, C. Zhu, H. Zhu, D. Albertsdottir, J. Hutson, C.T. Simmons, M. Ginic-Markovic, X. Tao, A. V. Ellis, Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites, *J Hazard Mater.* 183 (2010) 616–621. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.069>.
- [42] B. de Gennaro, Surface modification of zeolites for environmental applications, in: *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications*, Elsevier, 2018: pp. 57–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00009-8>.
- [43] B. Sarkar, R. Naidu, M. Megharaj, Simultaneous adsorption of tri- and hexavalent chromium by organoclay mixtures topical collection on remediation of site contamination, *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1704-0>.
- [44] B. Sarkar, M. Megharaj, Y. Xi, R. Naidu, Structural characterisation of Arquad ® 2HT-75 organobentonites: Surface charge characteristics and environmental application, *J Hazard Mater.* 195 (2011) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.016>.
- [45] Y.L. Chen, S. Chen, C. Frank, J. Israelachvili, *Molecular Mechanisms and Kinetics during the Self-Assembly of Surfactant Layers*, 1992.
- [46] A. Khaleque, M.M. Alam, M. Hoque, S. Mondal, J. Bin Haider, B. Xu, M.A.H. Jahir, A.K. Karmakar, J.L. Zhou, M.B. Ahmed, M.A. Moni, Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review, *Environmental Advances.* 2 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019>.
- [47] E.J.M. Hensen, Q. Zhu, R.A. Van Santen, Extraframework Fe-Al-O species occluded in MFI zeolite as the active species in the oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide, *J Catal.* 220 (2003) 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.001>.
- [48] P. Xiao, Y. Wang, J.N. Kondo, T. Yokoi, Consequences of Fe speciation in MFI zeolites for hydroxylation of benzene to phenol with H₂O₂, 2019.
- [49] M. Mauvezin, G. Delahay, F. Kißlich, B. Coq, S. Kieger, Catalytic reduction of N₂O by NH₃ in presence of oxygen using Fe-exchanged zeolites, 1999.
- [50] G. Delahay, D. Valade, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods, *Appl Catal B.* 55 (2005) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.07.009>.
- [51] E.M. El-Malki, R.A. Van Santen, W.M.H. Sachtler, Active sites in Fe/MFI catalysts for NO_x reduction and oscillating N₂O decomposition, *J Catal.* 196 (2000) 212–223. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3034>.
- [52] J.A.Z. Pieterse, S. Booneveld, R.W. Van Den Brink, Evaluation of Fe-zeolite catalysts prepared by different methods for the decomposition of N₂O, *Appl Catal B.* 51 (2004) 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.013>.

- [53] E. V. Kondratenko, J. Pérez-Ramírez, Mechanism and kinetics of direct N₂O decomposition over Fe-MFI zeolites with different iron speciation from temporal analysis of products, *Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 22586–22595. <https://doi.org/10.1021/jp063492w>.
- [54] A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi, Structure and nuclearity of active sites in Fe-zeolites: Comparison with iron sites in enzymes and homogeneous catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9 (2007) 3483–3499. <https://doi.org/10.1039/b703445h>.
- [55] T. Zhang, Y. Qiu, G. Liu, J. Chen, Y. Peng, B. Liu, J. Li, Nature of active Fe species and reaction mechanism over high-efficiency Fe/CHA catalysts in catalytic decomposition of N₂O, *J Catal*. 392 (2020) 322–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.015>.
- [56] A. Guzmán-Vargas, G. Delahay, B. Coq, Catalytic decomposition of N₂O and catalytic reduction of N₂O and N₂O + NO by NH₃ in the presence of O₂ over Fe-zeolite, *Appl Catal B*. 42 (2003) 369–379.
- [57] J. Pérez-Ramírez, J.C. Groen, A. Brückner, M.S. Kumar, U. Bentrup, M.N. Debbagh, L.A. Villaescusa, Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: Comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5, *J Catal*. 232 (2005) 318–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.018>.
- [58] L. Li, Q. Shen, J. Li, Z. Hao, Z.P. Xu, G.Q.M. Lu, Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N₂O decomposition, *Appl Catal A Gen*. 344 (2008) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.011>.
- [59] V. Sodha, S. Shahabuddin, R. Gaur, I. Ahmad, R. Bandyopadhyay, N. Sridewi, Comprehensive Review on Zeolite-Based Nanocomposites for Treatment of Effluents from Wastewater, *Nanomaterials*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12183199>.
- [60] M. Osacký, T. Binčík, B. Hudcová, M. Vítková, H. Pálková, P. Hudec, P. Bačík, A. Czímerová, Low-cost zeolite-based sorbents prepared from industrial perlite by-product material for Zn²⁺ and Ni²⁺ removal from aqueous solutions: synthesis, properties and sorption efficiency, *Heliyon*. 8 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12029>.
- [61] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results, *Chemistry of Materials*. 17 (2005) 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.
- [62] A. De Rossi, L. Simão, M.J. Ribeiro, R.M. Novais, J.A. Labrincha, D. Hotza, R.F.P.M. Moreira, In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin, *Mater Lett*. 236 (2019) 644–648. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.016>.
- [63] P. Cong, Y. Cheng, Advances in geopolymer materials: A comprehensive review, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. 8 (2021) 283–314. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2021.03.004>.
- [64] G. Ciric-Marjanovic, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, J. Stejskal, Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/zeolite nanocomposite, *Langmuir*. 25 (2009) 3122–3131. <https://doi.org/10.1021/la8030396>.

- [65] A. Mehdinia, M.F. Mousavi, Enhancing extraction rate in solid-phase microextraction by using nano-structured polyaniline coating, *J Sep Sci.* 31 (2008) 3565–3572. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800284>.
- [66] X. Li, M. Zhong, J. Chen, Electrodeposited polyaniline as a fiber coating for solid-phase microextraction of organochlorine pesticides from water, *J Sep Sci.* 31 (2008) 2839–2845. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800156>.
- [67] M.Z. Milojević-Rakić, Univerzitet u Beogradu Fakultet za fizičku hemiju, 2014.
- [68] A. Jevremović, P. Bober, M. Mičušik, J. Kuliček, U. Acharya, J. Pflieger, M. Milojević-Rakić, D. Krajišnik, M. Trchová, J. Stejskal, G. Ćirić-Marjanović, Synthesis and characterization of polyaniline/BEA zeolite composites and their application in nicosulfuron adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials.* 287 (2019) 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.006>.
- [69] G. Hu, J. Yang, X. Duan, R. Farnood, C. Yang, J. Yang, W. Liu, Q. Liu, Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications, *Chemical Engineering Journal.* 417 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129209>.
- [70] T. Kamegawa, R. Kido, D. Yamahana, H. Yamashita, Design of TiO₂-zeolite composites with enhanced photocatalytic performances under irradiation of UV and visible light, *Microporous and Mesoporous Materials.* 165 (2013) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.013>.
- [71] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, in: 1996: pp. 113–252. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3).
- [72] I. V Kozhevnikov, Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds, 1993. <http://iopscience.iop.org/0036-021X/62/5/R05>.
- [73] M.N. Timofeeva, Acid catalysis by heteropoly acids, *Appl Catal A Gen.* 256 (2003) 19–35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00386-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00386-7).
- [74] M.F. Paiva, E.F. de Freitas, J.O. Campos de França, D. da Silva Valadares, S.C. Loureiro Dias, J. Alves Dias, Structural and acidity analysis of heteropolyacids supported on faujasite zeolite and its effect in the esterification of oleic acid and n-butanol, *Molecular Catalysis.* 532 (2022) 112737. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112737>.
- [75] H.P. Winoto, Z.A. Fikri, J.M. Ha, Y.K. Park, H. Lee, D.J. Suh, J. Jae, Heteropolyacid supported on Zr-Beta zeolite as an active catalyst for one-pot transformation of furfural to Γ -valerolactone, *Appl Catal B.* 241 (2019) 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.031>.
- [76] S. Suganuma, T. Hisazumi, K. Taruya, E. Tsuji, N. Katada, Keggin-type molybdovanadophosphoric acids loaded on ZSM-5 zeolite as a bifunctional catalyst for oxidehydration of glycerol, *Molecular Catalysis.* 449 (2018) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.015>.
- [77] A. Jović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Nedić Vasiljević, M. Milojević-Rakić, D. Krajišnik, V. Dondur, A. Popa, S. Uskoković-Marković, I. Holclajtner-Antunović, Synthesis and

characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite, *Mater Chem Phys.* 186 (2017) 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.015>.

- [78] D. Bajuk-Bogdanović, A. Jović, B. Nedić Vasiljević, M. Milojević-Rakić, M. Kragović, D. Krajišnik, I. Holclajtner-Antunović, V. Dondur, 12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites – Characterization and application for pesticide removal, *Materials Science and Engineering B.* 225 (2017) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.08.011>.
- [79] B.N. Vasiljević, M. Obradović, D. Bajuk-Bogdanović, M. Milojević-Rakić, Z. Jovanović, N. Gavrilov, I. Holclajtner-Antunović, In situ synthesis of potassium tungstophosphate supported on BEA zeolite and perspective application for pesticide removal, *J Environ Sci (China)*. 81 (2019) 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.01.018>.
- [80] D. Janićijević, S. Uskoković-Marković, D. Ranković, M. Milenković, A. Jevremović, B. Nedić Vasiljević, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, Double active BEA zeolite/silver tungstophosphates – Antimicrobial effects and pesticide removal, *Science of the Total Environment.* 735 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139530>.
- [81] D. Janićijević, S. Uskoković-Marković, A. Popa, B. Nedić Vasiljević, A. Jevremović, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, The impact of preparation route on the performance of silver dodecatungstophosphate/ β zeolite catalysts in the ethylene production, *Chemical Papers.* 75 (2021) 3169–3180. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01557-3>.
- [82] P.S. Pinheiro, A.B. Rocha, J.G. Eon, R. de P.F. Bonfim, S.G. Sanches, Distribution des isomères α des ions de Keggin [XW₁₂-nVnO₄₀]_(q+n) X = Si, P (0 ≤ n ≤ 4): analyse par DFT de l'énergie libre et des spectres vibrationnels, *Comptes Rendus Chimie.* 19 (2016) 1352–1362. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.021>.
- [83] V. Marturano, P. Cerruti, V. Ambrogio, Polymer additives, *Physical Sciences Reviews.* 2 (2019). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0130>.
- [84] M.N. Rashed, P.N. Palanisamy, Introductory Chapter: Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water, in: *Zeolites and Their Applications*, InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77190>.
- [85] V. Marturano, P. Cerruti, V. Ambrogio, Polymer additives, *Physical Sciences Reviews.* 2 (2019). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0130>.
- [86] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [87] M.I. El-Khaiary, Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options, *J Hazard Mater.* 158 (2008) 73–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.052>.
- [88] P. Kumari, A. Kumar, Advanced oxidation process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant, *Results in Surfaces and Interfaces.* 11 (2023) 100122. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2023.100122>.
- [89] G.A. Adnew, C. Meusinger, N. Bork, M. Gallus, M. Kyte, V. Rodins, T. Rosenørn, M.S. Johnson, Gas-phase advanced oxidation as an integrated air pollution control technique

Abbreviations: BTEX DMEA, AIMS Environ Sci. 3 (2016) 141–158.
<https://doi.org/10.3934/environsci.2016.1.141>.

- [90] R. Suresh, S. Rajendran, L. Cornejo-Ponce, Carbon Nitride Application on Advanced Oxidation Processes for Dye Removal, in: Springer, Singapore, 2022: pp. 343–363. https://doi.org/10.1007/978-981-19-0882-8_13.
- [91] J.P. Ribeiro, M.I. Nunes, Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review, Environ Res. 197 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>.
- [92] A. Shokri, M.S. Fard, A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment, Environmental Challenges. 7 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100534>.
- [93] Molnar Lazić Jelena, Agbaba Jasmina, Tubić Aleksandra, Kragulj Isakovski Marijana, Unapređeni oksidacioni procesi u zaštiti životne sredine, Biblioteka Matice srpske, Novi Sad, 2020.
- [94] N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, J Hazard Mater. 404 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>.
- [95] S.O. Ganiyu, M. Zhou, C.A. Martínez-Huitle, Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment, Appl Catal B. 235 (2018) 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>.
- [96] N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, J Hazard Mater. 404 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>.
- [97] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, E. Bezirtzoglou, Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review, Front Public Health. 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>.
- [98] P.O. Ukaogo, U. Ewuzie, C. V. Onwuka, Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies, in: Microorganisms for Sustainable Environment and Health, Elsevier, 2020: pp. 419–429. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8>.
- [99] M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, Environmental Pollution. 151 (2008) 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>.
- [100] M.A. Hassaan, A. El Nemr, Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques, Egypt J Aquat Res. 46 (2020) 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>.
- [101] 346 000 tonnes of pesticides sold in 2020 in the EU, (2022). <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20220502-1>.
- [102] Y. Abubakar, H. Tijjani, C. Egbuna, C.O. Adetunji, S. Kala, T.L. Kryeziu, K.C. Patrick-Iwuanyanwu, Pesticides, history, and classification, in: Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control, Elsevier, 2019: pp. 29–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>.

- [103] D. Pimentel, Amounts of Pesticides Reaching Target Pests: Environmental Impacts and Ethics, *J Agric Environ Ethics*. 8 (1995) 17–29.
- [104] A. Lakshmi, Pesticides in India: risk assessment to aquatic ecosystems, *Sci Total Environ*. (1993) 243–253.
- [105] C. Wesseling, A. Aragón, L. Castillo, M. Corriols, F. Chaverri, E.D. La Cruz, M. Keifer, P. Monge, T.J. Partanen, C. Ruepert, B.V.W. De Joode, Hazardous Pesticides in Central America, *Int J Occup Environ Health*. 7 (2001) 287–294. <https://doi.org/10.1179/107735201800339236>.
- [106] F. Konradsen, W. Van Der Hoek, D.C. Cole, G. Hutchinson, H. Daisley, S. Singh, M. Eddleston, Reducing acute poisoning in developing countries - Options for restricting the availability of pesticides, *Toxicology*. 192 (2003) 249–261. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(03)00339-1).
- [107] G.D. Coronado, B. Thompson, L. Strong, W.C. Griffith, I. Islas, Agricultural task and exposure to organophosphate pesticides among farmworkers, *Environ Health Perspect*. 112 (2004) 142–147. <https://doi.org/10.1289/ehp.6412>.
- [108] R. Jayaraj, P. Megha, P. Sreedev, Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment, *Interdiscip Toxicol*. 9 (2016) 90–100. <https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012>.
- [109] T.J. Goehl, Reviews in Environmental Health, 1999, *Environ Health Perspect*. 107 (1999) 3–4. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s13>.
- [110] Farm to Fork: New rules to reduce the risk and use of pesticides in the EU, (2022). https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/QANDA_22_3694.
- [111] H. Burtscher-Schaden, T. Durstberger, J.G. Zaller, Toxicological Comparison of Pesticide Active Substances Approved for Conventional vs. Organic Agriculture in Europe, *Toxics*. 10 (2022). <https://doi.org/10.3390/toxics10120753>.
- [112] Canada. Pest Management Regulatory Agency., Nicosulfuron., Pest Management Regulatory Agency, 2008.
- [113] A. Phogat, J. Singh, V. Kumar, V. Malik, Toxicity of the acetamiprid insecticide for mammals: a review, *Environ Chem Lett*. 20 (2022) 1453–1478. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01353-1>.
- [114] H.A. Craddock, D. Huang, P.C. Turner, L. Quirós-Alcalá, D.C. Payne-Sturges, Trends in neonicotinoid pesticide residues in food and water in the United States, 1999-2015, *Environ Health*. 18 (2019). <https://doi.org/10.1186/s12940-018-0441-7>.
- [115] P. Bagri, S.K. Jain, Assessment of acetamiprid-induced genotoxic effects in bone marrow cells of Swiss albino male mice, *Drug Chem Toxicol*. 42 (2019) 357–363. <https://doi.org/10.1080/01480545.2018.1429461>.
- [116] D.A. Thompson, H.-J. Lehmler, D.W. Kolpin, M.L. Hladik, J.D. Vargo, K.E. Schilling, G.H. LeFevre, T.L. Peeples, M.C. Poch, L.E. LaDuca, D.M. Cwiertny, R.W. Field, A critical review on the potential impacts of neonicotinoid insecticide use: current knowledge of

environmental fate, toxicity, and implications for human health, *Environ Sci Process Impacts*. 22 (2020) 1315–1346. <https://doi.org/10.1039/C9EM00586B>.

- [117] H.N.G. EL-Hak, R.A. Al-Eisa, L. Ryad, E. Halawa, N.S. El-Shenawy, Mechanisms and histopathological impacts of acetamiprid and azoxystrobin in male rats, *Environmental Science and Pollution Research*. 29 (2022) 43114–43125. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18331-3>.
- [118] R.K.S. Devan, A. Mishra, P.C. Prabu, T.K. Mandal, S. Panchapakesan, Sub-chronic oral toxicity of acetamiprid in Wistar rats, *Toxicol Environ Chem*. 97 (2015) 1236–1252. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1092542>.
- [119] O. Yeter, A. Aydin, Determination of Acetamiprid and IM-1-2 in PostMortem Human Blood, Liver, Stomach Contents by HPLC-DAD, *J Forensic Sci*. 59 (2014) 287–292. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.12368>.
- [120] M. Dolatabadi, H. Naidu, S. Ahmadzadeh, A green approach to remove acetamiprid insecticide using pistachio shell-based modified activated carbon; economical groundwater treatment, *J Clean Prod*. 316 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128226>.
- [121] I. Carra, C. Sirtori, L. Ponce-Robles, J.A. Sánchez Pérez, S. Malato, A. Agüera, Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor, *Chemosphere*. 130 (2015) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.001>.
- [122] M.L. Dell’Arciprete, L. Santos-Juanes, A.A. Sanz, R. Vicente, A.M. Amat, J.P. Furlong, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez, Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: Mechanism and changes in toxicity, *Photochemical and Photobiological Sciences*. 8 (2009) 1016–1023. <https://doi.org/10.1039/b900960d>.
- [123] J. Hassoune, S. Tahiri, A. Aarfane, M. El krati, A. Salhi, M. Azzi, Removal of Hydrolyzable and Condensed Tannins from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process, *Journal of Environmental Engineering*. 143 (2017). [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0001196](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001196).
- [124] M. Govindaraj, M. Muthukumar, G. Bhaskar Raju, Electrochemical oxidation of tannic acid contaminated wastewater by RuO₂/IrO₂/TaO₂-coated titanium and graphite anodes, *Environ Technol*. 31 (2010) 1613–1622. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.482147>.
- [125] K.J. Maisuria, K.A. Shah, J.K. Rana, Removal of Tannic acid and COD from synthetic Tannery wastewater, in: *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, Institute of Physics, 2022. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1086/1/012035>.
- [126] J. Lin, Y. Zhan, Z. Zhu, Y. Xing, Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *J Hazard Mater*. 193 (2011) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.035>.

- [127] H. Li, G. Huang, C. An, J. Hu, S. Yang, Removal of tannin from aqueous solution by adsorption onto treated coal fly ash: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Ind Eng Chem Res.* 52 (2013) 15923–15931. <https://doi.org/10.1021/ie402054w>.
- [128] J. Wang, S. Zheng, J. Liu, Z. Xu, Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal.* 165 (2010) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.066>.
- [129] A. Lim, J.J. Chew, L.H. Ngu, S. Ismadji, D.S. Khaerudini, J. Sunarso, Synthesis, Characterization, Adsorption Isotherm, and Kinetic Study of Oil Palm Trunk-Derived Activated Carbon for Tannin Removal from Aqueous Solution, *ACS Omega.* 5 (2020) 28673–28683. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03811>.
- [130] A. Cassano, J. Adzet, R. Molinari, M.G. Buonomenna, J. Roig, E. Drioli, Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry, *Water Res.* 37 (2003) 2426–2434. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00016-2).
- [131] Q.H. Tao, H.X. Tang, Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment, *Chemosphere.* 56 (2004) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.029>.
- [132] V. Lobo, A. Patil, A. Phatak, N. Chandra, Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health, *Pharmacogn Rev.* 4 (2010) 118–126. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.70902>.
- [133] H. Ghousas, B. Haddou, M. Kameche, J.-P. Canselier, C. Gourdon, Removal of Tannic Acid From Aqueous Solution by Cloud Point Extraction and Investigation of Surfactant Regeneration by Microemulsion Extraction, *J Surfactants Deterg.* 19 (2016) 57–66. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1764-9>.
- [134] J. Lin, Y. Zhan, Z. Zhu, Y. Xing, Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *J Hazard Mater.* 193 (2011) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.035>.
- [135] Y. Sun, A. Li, Q. Zhang, J. Chen, D. Fu, S. Wang, Adsorptive separation of tannic acid from aqueous solution by polymeric resins, *Sep Sci Technol.* 43 (2008) 389–402. <https://doi.org/10.1080/01496390701784104>.
- [136] Inert Ingredients Overview and Guidance, (2022). <https://www.epa.gov/pesticide-registration/inert-ingredients-overview-and-guidance>.
- [137] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, M.A. Álvarez-Merino, M.A. Fontecha-Cámara, Competitive adsorption of the herbicide fluroxypyr and tannic acid from distilled and tap water on activated carbons and their thermal desorption, *Adsorption.* 18 (2012) 173–179. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9391-5>.
- [138] Y. Qiu, X. Xiao, H. Cheng, Z. Zhou, G.D. Sheng, Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: pH and model dissolved organic matter, *Environ Sci Technol.* 43 (2009) 4973–4978. <https://doi.org/10.1021/es900573d>.
- [139] E.A. Moawed, A.B. Abulkibash, M.F. El-Shahat, Synthesis of tannic acid azo polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn

pesticides in foods and water samples, *Environ Nanotechnol Monit Manag.* 3 (2015) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.02.001>.

- [140] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- [141] J. Rouquerol, P. Llewellyn, K. Sing, Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates, in: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*, Elsevier Inc., 2013: pp. 467–527. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7>.
- [142] M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, B. Nedić Vasiljević, A. Rakić, S. Škrivanj, L. Ignjatović, V. Dondur, S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, Polyaniline/FeZSM-5 composites – Synthesis, characterization and their high catalytic activity for the oxidative degradation of herbicide glyphosate, *Microporous and Mesoporous Materials.* 267 (2018) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.019>.
- [143] S. Kamiloglu, G. Sari, T. Ozdal, E. Capanoglu, Guidelines for cell viability assays, *Food Front.* 1 (2020) 332–349. <https://doi.org/10.1002/fft2.44>.
- [144] A. Cuzzola, M. Bernini, P. Salvadori, A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂, 2002.
- [145] M. Milojević-Rakić, V. Dondur, L. Damjanović-Vasilić, V. Rac, V. Rakić, The accessibility of sites active in the dissociative adsorption of aromatic hydrocarbons in FeZSM-5 zeolite, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 123 (2018) 231–246. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1275-y>.
- [146] E.J. Sullivan, Topological and Thermal Properties of Surfactant-Modified Clinoptilolite Studied by Tapping-Mode™ Atomic Force Microscopy and High-Resolution Thermogravimetric Analysis, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 42–53. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450105>.
- [147] D. Fu, K. Park, G. Delen, Ö. Attila, F. Meirer, D. Nowak, S. Park, J.E. Schmidt, B.M. Weckhuysen, Nanoscale infrared imaging of zeolites using photoinduced force microscopy, *Chemical Communications.* 53 (2017) 13012–13014. <https://doi.org/10.1039/c7cc06832h>.
- [148] S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, Probing zeolites by vibrational spectroscopies, *Chem Soc Rev.* 44 (2015) 7262–7341. <https://doi.org/10.1039/c5cs00396b>.
- [149] E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski, Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks, in: *Advances in Chemistry*, 1974: pp. 201–229. <https://doi.org/10.1021/ba-1971-0101.ch016>.
- [150] R. Ferwerda, J.H. Van Der Maas, *SPECTROCHIMICA ACTA PART A* The influence of adsorbed molecules on the framework vibrations of Na-Faujasites studied with FT Raman spectroscopy, 1995.
- [151] A.J.M. De Man, R.A. Van Santen, The relation between zeolite framework structure and vibrational spectra, 1992.

- [152] N.N. Wang, Y. Wang, H.F. Cheng, Z. Tao, J. Wang, W.Z. Wu, Impact of cationic lanthanum species on zeolite Y: An infrared, excess infrared and Raman spectroscopic study, *RSC Adv.* 3 (2013) 20237–20245. <https://doi.org/10.1039/c3ra42634c>.
- [153] A. Espina, M.V. Cañamares, Z. Jurašeková, S. Sanchez-Cortes, Analysis of Iron Complexes of Tannic Acid and Other Related Polyphenols as Revealed by Spectroscopic Techniques: Implications in the Identification and Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts, *ACS Omega.* 7 (2022) 27937–27949. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01679>.
- [154] R. Szostak, V. Nair, T.L. Thomas, Incorporation and Stability of Iron in Molecular-sieve Structures, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 83 (1987) 487–494.
- [155] H. Ratajczak, A.J. Barnes, H.D. Lutz, A. Müller, M.T. Pope, *Vibrational Spectroscopy of Heteropoly Acids*, 2001.
- [156] D. Bajuk-Bogdanović, A. Popa, S. Uskoković-Marković, I. Holclajtner-Antunović, Vibrational study of interaction between 12-tungstophosphoric acid and microporous/mesoporous supports, *Vib Spectrosc.* 92 (2017) 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.06.007>.
- [157] E.I. García-López, G. Marci, I. Krivtsov, J. Casado Espina, L.F. Liotta, A. Serrano, Local Structure of Supported Keggin and Wells-Dawson Heteropolyacids and Its Influence on the Catalytic Activity, *Journal of Physical Chemistry C.* 123 (2019) 19513–19527. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03659>.
- [158] R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 330 (2008) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025>.
- [159] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, J. Połtowicz, Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts in dehydration of ethanol and hydration of ethylene, *J Catal.* 207 (2002) 296–306. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3514>.
- [160] J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, J. Stoch, P. Sarv, New evidence on the structure of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid, *K_xH₃-xPW₁₂O₄₀*, *Inorg Chem.* 44 (2005) 6695–6703. <https://doi.org/10.1021/ic050350s>.
- [161] N. Kamiya, M. Yano, H. Matsuo, W. Iwama, K. Nishi, Y. Yokomori, Simple method for preparing monolayer single crystals of zeolite ZSM-5 and analysis of their structure, *Zeitschrift Fur Kristallographie.* 225 (2010) 139–145. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1214>.
- [162] E. Kolobova, A. Pestryakov, G. Mamontov, Y. Kotolevich, N. Bogdanchikova, M. Farias, A. Vosmerikov, L. Vosmerikova, V. Cortes Corberan, Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active sites, *Fuel.* 188 (2017) 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.037>.
- [163] M. Milojević-Rakić, A. Janošević, J. Krstić, B. Nedić Vasiljević, V. Dondur, G. Ciric-Marjanovic, Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of

glyphosate from aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*. 180 (2013) 141–155. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025>.

- [164] I. Holclajtner-Antunović, S. Uskoković-Marković, A. Popa, A. Jevremović, B. Nedić Vasiljević, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, Ethanol dehydration over Keggin type tungstophosphoric acid and its potassium salts supported on carbon, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 128 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01625-6>.
- [165] H. Ghouas, B. Haddou, M. Kameche, J.P. Canselier, C. Gourdon, Removal of Tannic Acid from Aqueous Solution by Cloud Point Extraction and Investigation of Surfactant Regeneration by Microemulsion Extraction, *J Surfactants Deterg*. 19 (2016) 57–66. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1764-9>.
- [166] A. Tabasum, I.A. Bhatti, N. Nadeem, M. Zahid, Z.A. Rehan, T. Hussain, A. Jilani, Degradation of acetamiprid using graphene-oxide-based metal (Mn and Ni) ferrites as Fenton-like photocatalysts, *Water Science and Technology*. 81 (2020) 178–189. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.098>.
- [167] M.A. Hoque, M.I. Guzman, Photocatalytic activity: Experimental features to report in heterogeneous photocatalysis, *Materials*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11101990>.
- [168] M. Milojević-Rakić, D. Popadić, A. Janošević Ležaić, A. Jevremović, B. Nedić Vasiljević, S. Uskoković-Marković, D. Bajuk-Bogdanović, MFI, BEA and FAU zeolite scavenging role in neonicotinoids and radical species elimination, *Environ Sci Process Impacts*. 24 (2022) 265–276. <https://doi.org/10.1039/d1em00437a>.
- [169] E.E. Mitsika, C. Christophoridis, K. Fytianos, Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology, *Chemosphere*. 93 (2013) 1818–1825. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.033>.
- [170] W.D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Gläser, C. Reichenbach, S.G. Ebbinghaus, Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 437 (2013) 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.024>.
- [171] Costa Carla, Dzikh I.P, J. Manuel Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeirô, Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Bronsted-type equations, *J Mol Catal A Chem*. 154 (2000) 193–201. www.elsevier.com/locate/molcata.
- [172] M.C.H. Clemente, G.A. V. Martins, E.F. de Freitas, J.A. Dias, S.C.L. Dias, Ethylene production via catalytic ethanol dehydration by 12-tungstophosphoric acid@ceria-zirconia, *Fuel*. 239 (2019) 491–501. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.026>.
- [173] R. Al-Faze, E.F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Diethyl Ether Conversion to Ethene and Ethanol Catalyzed by Heteropoly Acids, *ACS Omega*. 6 (2021) 9310–9318. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00958>.

- [174] G. Salim, Neurotoxicité de deux pesticides (Acetamipride & Deltamethrine) et la prévention de cette toxicité par la Quercetine chez le rat, 2018. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36175.38562>.
- [175] H. Derakhshankhah, S. Jafari, S. Sarvari, E. Barzegari, F. Moakedi, M. Ghorbani, B.S. Varnamkhasti, M. Jaymand, Z. Izadi, L. Tayebi, Biomedical applications of zeolitic nanoparticles, with an emphasis on medical interventions, *Int J Nanomedicine*. 15 (2020) 363–386. <https://doi.org/10.2147/IJN.S234573>.
- [176] T. Kihara, Y. Zhang, Y. Hu, Q. Mao, Y. Tang, J. Miyake, Effect of composition, morphology and size of nanozeolite on its in vitro cytotoxicity, *J Biosci Bioeng*. 111 (2011) 725–730. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.01.017>.
- [177] A.M. Bukonjić, D.L. Tomović, A.S. Stanković, V. V. Jevtić, Z.R. Ratković, J. V. Bogojeski, J.Z. Milovanović, D.B. Đorđević, A.N. Arsenijević, M.Z. Milovanović, I. Potočňák, S.R. Trifunović, G.P. Radić, Synthesis, characterization and biological activity of copper(II) complexes with ligands derived from β -amino acids, *Transition Metal Chemistry*. 44 (2019) 65–76. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0270-0>.
- [178] B. Konovalov, M.D. Živković, J.Z. Milovanović, D.B. Djordjević, A.N. Arsenijević, I.R. Vasić, G. V. Janjić, A. Franich, D. Manojlović, S. Skrivanj, M.Z. Milovanović, M.I. Djuran, S. Rajković, Synthesis, cytotoxic activity and DNA interaction studies of new dinuclear platinum(ii) complexes with an aromatic 1,5-naphthyridine bridging ligand: DNA binding mode of polynuclear platinum(ii) complexes in relation to the complex structure, *Dalton Transactions*. 47 (2018) 15091–15102. <https://doi.org/10.1039/C8DT01946K>.

8. Биографија

Анка Јевремовић је рођена 22. децембра 1993. године у Ужицу. Основну школу је завршила као носилац Вукове дипломе, а гимназију као ученик генерације и носилац Вукове дипломе, у Ариљу. У току сва четири разреда средње школе била је полазник семинара биомедицине у Истраживачкој станици Петница. На основне академске студије на Факултету за физичку хемију уписала се школске 2012/13. године и завршила их је 2016. године са просечном оценом 9,95. На мастер академске студије на Факултету за физичку хемију, уписала се школске 2016/2017. године и завршила их је 2017. са просечном оценом 10,00. Школске 2017/2018. је уписала докторске академске студије на истом Факултету, положивши све испите са просечном оценом 10,00. Од 2017. до данас, запослена је као асистент. Била је члан организационог тима за фестивал „Наука око нас“, председница Центра за научно-истраживачки рад студената на Факултету за физичку хемију, сарадник у Истраживачкој станици Петница, научни демонстратор у Центру за промоцију науке, као и учесница више манифестација које се баве промоцијом природних и физичко-хемијских наука као што су Фестивал науке, Ноћ истраживача, и Сајам образовања. Добитница је награде Задужбине „Ђока Влајковић“ за 2023. годину, Пупинове награде Матице српске за 2020. годину, Годишње награде Српског хемијског друштва за 2017. годину, награде „Путујемо у Европу“ Европског покрета у Србији. Учествовала је у више међународних размена и летњих школа, у Словенији, Аустрији, Италији и на Малти. Стипендирана је од стране Министарства омладине и спорта, Фонда за младе таленте – Доситеја, Министарства просвете, науке и технолошког развоја, града Ариља и школе за стране језике „Kontext“. Усавршавала се стручно у Израелу и Русији. Ауторка је 12 радова објављених у међународним часописима, као и 9 саопштења на скуповима међународног значаја.

У оквиру докторске дисертације, објавила је 3 научна рада и 3 саопштења са научних скупова, на којима је прва ауторка.

Публикације проистекле из докторске дисертације

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1. **A. Jevremović**, A. Stanojković, D. Arsenijević, A. Arsenijević, G. Arzumanyan, K. Mamatkulov, J. Petrović, B. Nedić Vasiljević, D. Bajuk-Bogdanović, M. Milojević-Rakić, Mitigating toxicity of acetamiprid removal techniques – Fe modified zeolites in focus, *Journal of Hazardous Materials*, **436** (2022), 129226.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129226>

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

1. **A. Jevremović**, B. Nedić Vasiljević, A. Popa, S. Uskoković-Marković, Lj. Ignjatović, D. Bajuk-Bogdanović, M. Milojević-Rakić, The environmental impact of potassium tungstophosphate/ZSM-5 zeolite: Insight into catalysis and adsorption processes, *Microporous and Mesoporous Materials*, **315** (2021), 110925.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110925>

2. **A. Jevremović**, N. Božinović, D. Arsenijević, S. Marmakov, B. Nedić Vasiljević, S. Uskoković-Marković, D. Bajuk-Bogdanović, M. Milojević-Rakić, Modulation of cytotoxicity by consecutive adsorption of tannic acid and pesticide on surfactant functionalized zeolites, *Environmental Science: Processes & Impacts*, **22** (2020), 2199-2211.

<https://doi.org/10.1039/D0EM00251H>

Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33):

1. **A. Jevremović**, A. Stanojković, B. Nedić Vasiljević, M. Milojević-Rakić, Iron modified Y and ZSM zeolites as perspective ecofriendly adsorbents, 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, (Belgrade, Serbia, 2021), Proceedings, pp. 422-425. ISBN: 978-86-82475-39-2.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. **A. Jevremović**, D. Arsenijević, A. Arsenijević, B. Nedić Vasiljević, D. Bajuk-Bogdanović, M. Milojević-Rakić, In vitro cytotoxic response of the bea zeolite/acetamiprid synergistic action, 13th Edition of the Symposium with International Participation - New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials with Relevance in Biological Systems, Technique and Environmental Protection, (Timisoara, Romania, 2021), Book of Abstracts, page 38.
2. **A. Jevremović**, M. Milojević-Rakić, B. Nedić Vasiljević, D. Bajuk-Bogdanović, Modified BEA zeolites as a promising pollutant hunters in aqueous solutions, 4th International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules, (Caparica, Portugal, 2021), Book of Abstracts, page 160. ISBN: 978-989-54822-9-0.

9. Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: **Анка Д. Јевремовић**

Број индекса: **2017/0312**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Оптимизација зеолита (FAU, BEA и MFI) за уклањање пестицида из водених средина“

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

10. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: **Анка Д. Јевремовић**

Број индекса: **2017/0312**

Студијски програм: **Докторске академске студије физичке хемије**

Наслов рада: **Оптимизација зеолита (FAU, BEA и MFI) за уклањање пестицида из водених средина**

Ментор: **др Маја Милојевић-Ракић, ванредни професор Факултета за физичку хемију-Универзитета у Београду**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

11. Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Оптимизација зеолита (FAU, BEA и MFI) за уклањање пестицида из водених средина која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.