

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Дејана Д. Јовановић

Адсорпциона, каталитичка и антимикуробна
својства композита сребро-
волфрамофосфата и зеолита

Докторска дисертација

Београд, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dejana D. Jovanović

Adsorption, catalytic and antimicrobial
properties of silver tungstophosphate and zeolite
composite

Doctoral dissertation

Belgrade, 2023

Ментори

др Маја Милојевић-Ракић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Даница Бајук-Богдановић, научни саветник
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Чланови комисије

др Љубиша Игњатовић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Снежана Ускоковић-Марковић, редовни професор
Универзитет у Београду – Фармацеутски факултет

Датум одбране:

Захвалница

Велику захвалност дугујем својим менторима др Маји Милојевић-Ракић и др Даници Бајук-Богдановић за знање које су ми несебично пренеле, подршку и неизмерно стрпљење које су ми указале током свих година заједничког рада на овој дисертацији.

Искрену захвалност дугујем члановима комисије проф. Љубиши Игњатовићу, проф. Бојани Недић Васиљевић и проф. Снежани Ускоковић-Марковић на драгоценим сугестијама и помоћи при финалном формулисању дисертације.

Захваљујем се др Alexandru Pora са Института за Хемију „Coriolan Dragulescu” Темишвар, Румунија, за каталитичка и ТПД мерења.

Захваљујем се редовном проф. др Марини Миленковић са Катедре за микробиологију и имунологију и ванредном проф. др Александри Јаношевић Лежацић са Катедре за физичку хемију и инструменталне методе на Фармацеутском факултету у Београду, за мерења антимикробне и антиоксидативне активности.

Захваљујем се др Анки Јевремовић на указаној помоћи и друштву у изради експерименталног дела ове дисертације.

Посебну захвалност дугујем свом тати на неисцрпној мотивацији и својој породици и пријатељима на разумевању.

На крају мом Филипу хвала на безграничној љубави, подршци и снази коју ми пружа у сваком тренутку.

За моју маму, која је увек веровала у мене.

Наслов докторске дисертације:

Адсорпциона, каталитичка и антимикуробна својства композита сребро-волфрамофосфата и зеолита

Резиме:

Синтеза нових композитних материјала у циљу унапређења садашњих система за пречишћавање воде, ради постизања веће ефикасности, брже и једноставније примене као и економске оправданости, представља један од изазова савремене науке о материјалима.

У овој докторској дисертацији испитивани су нови композитни материјали добијени од сребро-волфрамофосфата и ВЕА зеолита применом метода двостепене импрегнације, јонске измене и механичким мешањем прекурсора. Применом различитих физичкохемијских метода (инфрацрвене спектроскопије, раманске спектроскопије и микроскопије атомских сила) извршена је детаљна физичкохемијска анализа узорака. Капацитети ових композита за адсорпцију пестицида никосулфурана и глифосата, из водених раствора одређивани су помоћу течне хроматографије високих перформанси (HPLC). Антимикуробна својства новосинтетисаних композита у присуству различитих сојева бактерија (грам позитивне и грам негативне) и кваснице испитивана су бујон микродилуционом методом. Антиоксидативна својства су анализирана на основу слободно-радикалског капацитета узорака према 2,2-дефенил-1-пикрилхидразил (DPPH) радикалу.

Термијска стабилност композита испитивана је ТГА/ДТА анализом, док су присутност и количина киселих центара на површинама узорка испитивани температурски-програмираном десорпцијом амонијака. Каталитичка ефикасност синтетисаних композита испитивана је на реакцији производње етилена каталитичком дехидратацијом алкохола.

Добијени резултати су указали да је синтеза композитних материјала сребро-волфрамофосфата и ВЕА зеолита довела до креирања мултифункционалних материјала који се могу употребити за ефикасно уклањање пестицида и других загађујућих супстанци из водених раствора уз додатно антимикуробно дејство. Осим изузетних адсорпционих својстава и биоактивности, потврђена је активност композита као катализатора у процесу дехидратације етанола. Од изузетног значаја је да катализатор буде прихватљив са еколошког и економског аспекта, што су захтеви које композити сребро-волфрамофосфата и ВЕА зеолита испуњавају.

Кључне речи: композитни материјали; сребро-волфрамофосфат; ВЕА зеолит; адсорпција пестицида; катализа, антимикуробна активност; антиоксидативна активност

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала, Физичка хемија-контрола и заштита животне средине

УДК број: 544.7

Title:

Adsorption, catalytic and antimicrobial properties of silver tungstophosphate and zeolite composite

Abstract:

The synthesis of new composite materials in order to improve the current water purification systems and to achieve greater efficiency, faster and simpler application as well as economic accessibility is one of the challenges of modern materials science.

In this doctoral dissertation, the synthesis of new composite materials of silver tungstophosphate and BEA zeolite prepared by methods of two-stage impregnation, ion exchange and as a physical mixture was investigated. Using different physicochemical methods (Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and Atomic Force Microscopy), a detailed physicochemical analysis of the samples was performed. Testing the capacity of these composites to adsorb pesticides nicosulfuron and glyphosphate, from aqueous solutions was determined using high performance liquid chromatography (HPLC). The antimicrobial properties of these composites in the presence of different strains of bacteria (gram positive and gram negative) and yeast were tested using the broth microdilution method. The antioxidant properties were analyzed through the free-radical capacity of the tested samples according to the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical. The thermal stability of the composite was tested by TGA/DTA analysis, while the number and type of acid centers was tested by temperature-programmed ammonia desorption. The catalytic efficiency of the synthesized composites was tested on the reaction of ethylene production by catalytic dehydration of alcohol.

The obtained results indicate that the synthesis of silver tungstophosphate and BEA zeolite composite materials led to the creation of a multifunctional material that can be used for the effective removal of pesticides and other polluting substances from aqueous solutions and at the same time has an antimicrobial effect on microorganisms present in polluted waters. In addition to adsorption and bioactivity, the expected efficiency of the composite as a catalyst in industrial processes is also justified. It is extremely important that the applied catalyst be acceptable from an ecological and economic point of view, which are the requirements that the composites of silver tungstophosphate and BEA zeolite meet.

Keywords: composite material, silver tungstophosphate, BEA zeolite, adsorption of pesticides, catalysis, antimicrobial and antioxidative properties

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials, Environmental Physical Chemistry

UDC number: 544.7

Садржај

1.	Теоријски део са прегледом литературе	1
1.1.	Хетерополи једињења.....	1
1.1.1.	Увод.....	1
1.1.2.	Структура хетерополи једињења	3
1.1.3.	Својства хетерополи киселина	5
1.1.4.	Соли хетерополи киселина	8
1.1.5.	Сребро-волфрамофосфат	9
1.1.6.	Импрегнација хетерополи једињења на супстрате (носаче)	10
1.2.	Зеолити.....	11
1.2.1.	ВЕА зеолит	14
1.3.	Композитни материјали хетерополи једињења и зеолита	16
1.3.1.	Припрема композитних материјала на бази зеолита и хетерополи једињења	16
1.4.	Примене композита и прекурсора	18
1.4.1.	Примене на бази биолошке активности	18
1.4.2.	Адсорпција пестицида.....	19
1.4.3.	Катализа.....	22
2.	Циљ докторске дисертације	25
3.	Материјали и експерименталне методе	26
3.1.	Прекурсори	26
3.1.1.	Синтеза $Ag_3PW_{12}O_{40}$	26
3.2.	Припрема композита.....	26
3.2.1.	Двостепена импрегнација	27
3.2.2.	Јонска измена	27
3.2.3.	Механичке смеше $AgPW$ и НВЕА зеолита	28
3.2.4.	Систематизација узорака	29
3.3.	Методе за карактеризацију узорака	30
3.3.1.	Микроскопија атомских сила	30
3.3.2.	Инфрацрвена спектроскопија.....	30
3.3.3.	Раманска спектроскопија	30
3.4.	Адсорпција пестицида	31
3.4.1.	Адсорпција никосулфурина.....	31
3.4.2.	Адсорпција глифосата.....	31
3.5.	Испитивање антиоксидативне активности	32
3.6.	Припрема узорака за испитивање антимикробне активности.....	33
3.6.1.	Бујон микродилуциона метода.....	33

3.7.	Температурски програмирана десорпција амонијака.....	34
3.8.	Каталитички тест.....	35
4.	Резултати и дискусија.....	36
4.1.	Карактеризација узорака	36
4.1.1.	Микроскопија атомских сила (АФМ).....	36
4.1.2.	Инфрацрвена спектроскопија.....	37
4.1.3.	Раманска спектроскопија	47
4.1.4.	Термална анализа.....	49
4.2.	Адсорпција.....	55
4.2.1.	Адсорпција никосулфурина.....	55
4.2.2.	Адсорпција глифосата (GP)	61
4.3.	Биоактивност	66
4.3.1.	Антиоксидативна активност узорака.....	66
4.3.1.	Антиоксидативна активност у присуству пестицида.....	69
4.3.2.	Антимикробна активност.....	70
4.4.	Каталитичка активност.....	74
5.	Закључак	77
6.	Литература.....	79
7.	Прилог: библиографија кандидата	92
8.	Биографија	93
9.	Изјаве.....	94
9.1.	Изјава о ауторству.....	95
9.2.	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	96
9.3.	Изјава о коришћењу.....	97

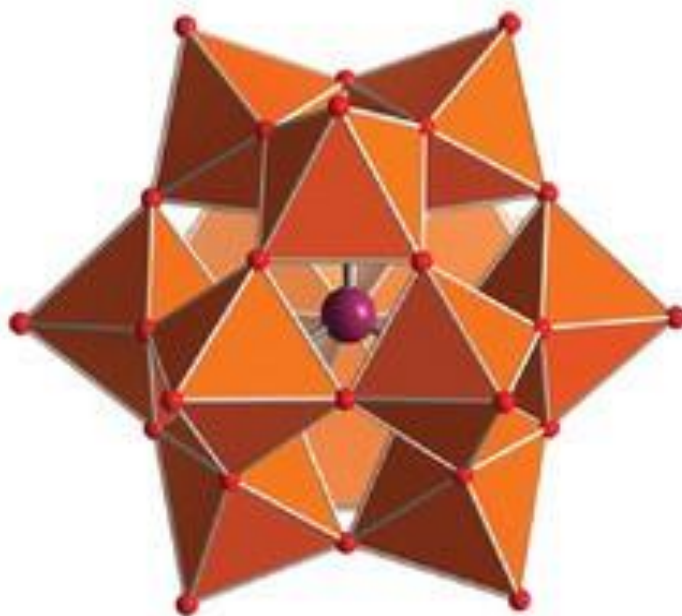
1. Теоријски део са прегледом литературе

1.1. Хетерополи једињења

1.1.1. Увод

Полиоксометалати (ПОМ) представљају велику класу анјонских метал-кисеоничних кластера познатих и као полиоксоанјони или полианјони. Хетерополи анјони представљају полимерне оксоанјоне настале кондензацијом више од два различита мононуклеарна оксоанјона. Хетерополи анјони формирано од једне врсте полианијона називају се изополианијони. Елементи као што су Мо, W, V, Nb и Ta, који су присутни као оксоанјони у воденом раствору, имају тенденцију да полимеризују дехидратацијом при ниској рН, формирајући полианјоне и воду. Ови атоми чине такозване адендне атоме (М) у хетерополи анјону [1]. Поред њих у анјону су присутни и централни атоми, али у много мањем омеру. Око 70 елемената може играти улогу централног (хетеро) атома у хетерополи анјонима, а најчешће су то P и Si. ПОМ имају широк опсег структура и примена, што их чини једном од најразноврснијих класа неорганских молекуларних материјала.

Термин полиоксометалати је увео *Berzelius* 1826. године [2], који је синтетисао 12-амонијум-молибдофосфат мешањем амонијум молибдата и фосфорне киселине. Структура овог ПОМ-а је остала непозната до 1933. године. *J. F. Keggin*, је представио структуру по коме је структура ПОМ-а са 12 метал-кисеоничних октаедара око централног тетраедра, добила име *Keggin*-ова структура [3], Слика 1.

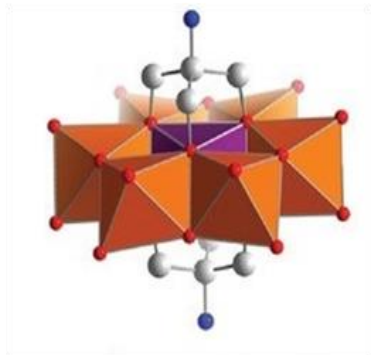


Слика 1. *Keggin*-ова структура [4]

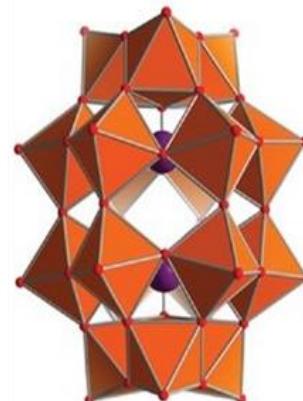
Хетерополи једињења су знатно бројнија и лакше се модификују од изополи једињења. Најзначајнији представници ове групе имају поменуто *Keggin*-ову, а често и *Wells-Dawson*-ову структуру, за коју је карактеристично да има два централна тетраедра, Слика 2б.



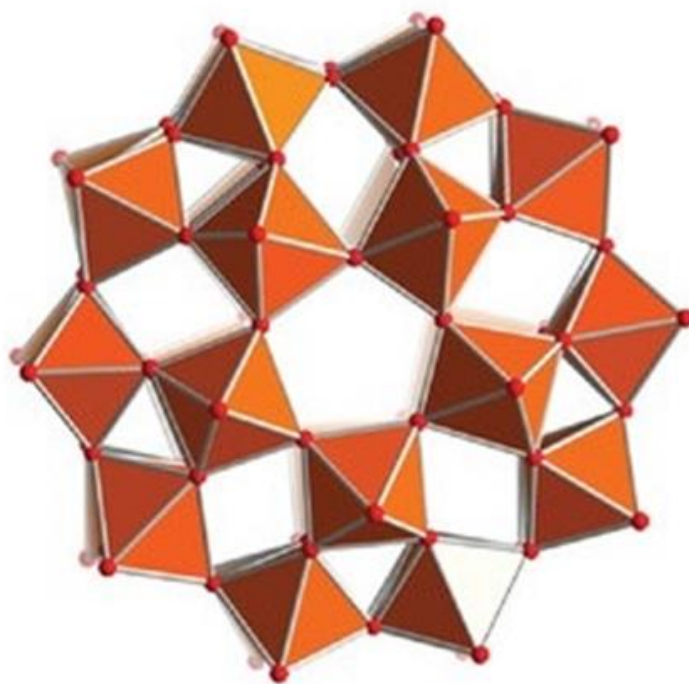
(a) *Lindqvist*



(б) *Anderson-Evans*



(в) *Dawson*



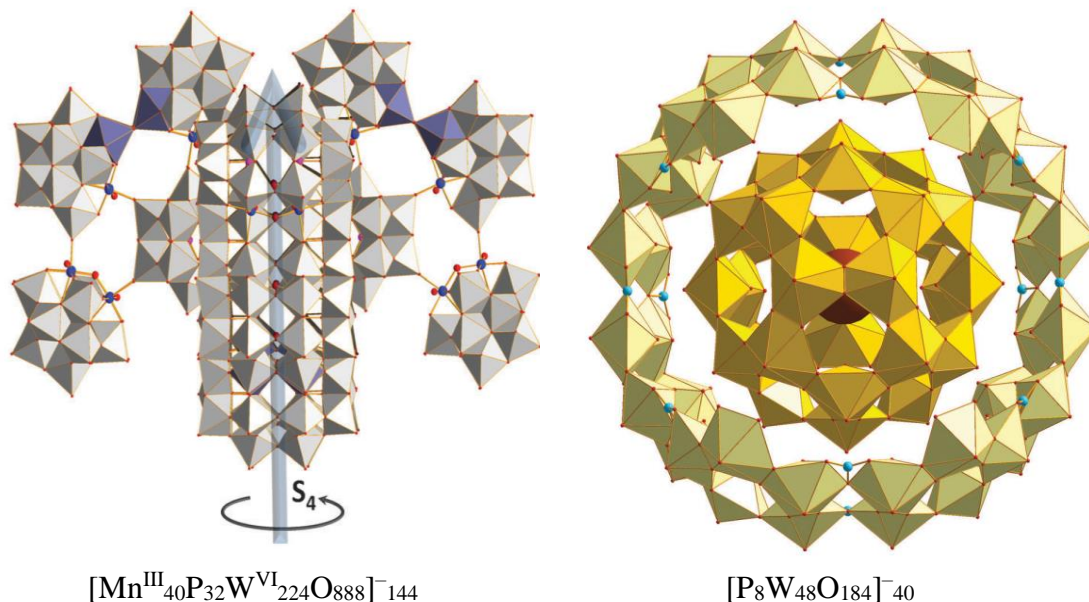
(г) *Preyssler*

Слика 2. Приказ различитих структура ПОМ-а [4]

Поред ових структура постоје још многе друге, састављене од мањег броја метал-кисеоничних оксоанјона као што су *Anderson-Evans* и *Lindqvist*-ова, али и друге структуре са великим бројем оксоанјона, као што је на пример *Preyssler*-ова структура, Слика 2 [4].

Хетерополи једињења имају разноврсан спектар примене у аналитичкој хемији, у гравиметријским и колориметријским методама [5], електрохемији [6], електрооптици [7, 8], медицини [9, 10] и катализи [11, 12]. Поред овога коришћена су и као премази, током процесуирања радиоактивног отпада, процесима сепарације, као сорбенти гасова, мембране, сензори, боје/пигменти, електрохемији/електроде, кондензатори допанти у проводним и непроводним полимерима, допанти у сол-гел матриксу, као катјонски измењивачи, у контроли запаљивости, белјењу папирне пулпе, клиничкој анализи, хемији хране итд. [13].

Иако је од њиховог открића протекло скоро 200 година, ПОМ једињења се и даље интензивно испитују. Истражују се иновативне примене познатих једињења, али и синтетишу композити у чији састав улазе хетерополи једињења за различите намене. Такође се синтетишу нова ПОМ једињења гигантских размера, процесима самоуређења нанокластера. Ови макроанјони се састоје од великог броја атома различитих прелазних метала унутар кисеоничних полиедара повезаних преко заједничких ивица и углова, Слика 3 [14–16].



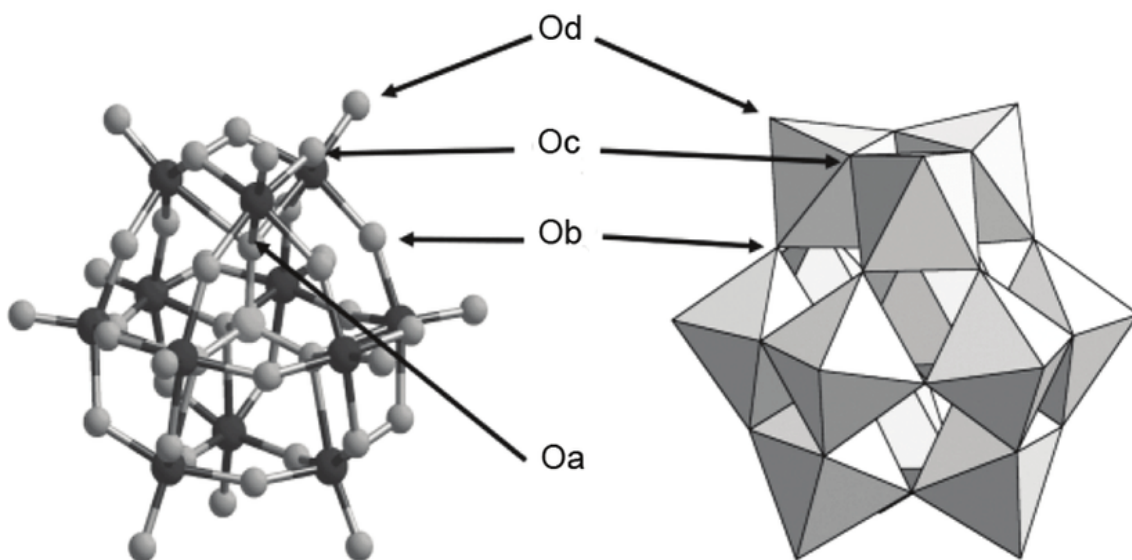
Слика 3. Пример илустрације гигантских ПОМ структура [16]

1.1.2. Структура хетерополи једињења

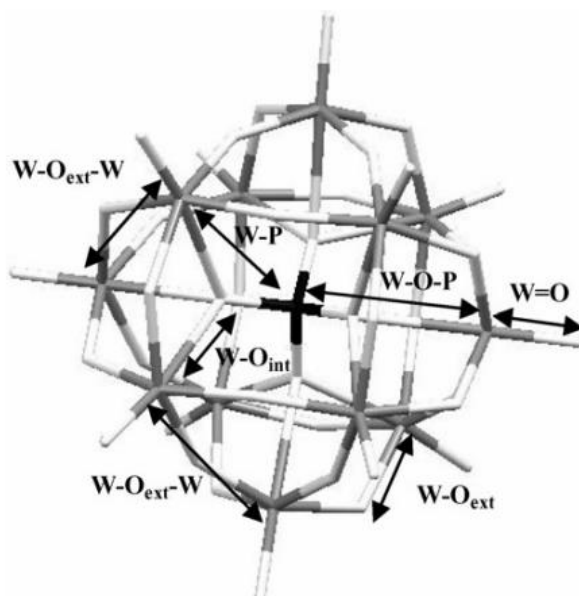
Разликују се три нивоа структурне хијерархије хетерополи једињења: примарну коју чини структура полиоксометалног анјона, секундарну која представља тродимензионално уређење у кубну решетку, где су полианјони међусобно повезани молекулима воде и терцијарну која представља текстуру оформљеног чврстог хетерополи једињења.

У овој дисертацији испитивана је со 12-волфрамофосфорне киселине, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), чију примарну структуру чини *Keggin*-ов анјон. Општа структурна формула анјона је $[XM_{12}O_{40}]^n$, где X представља хетероатом (P), а M (W^{6+}) адендни атом. Тетраедарски координисан хетероатом P налази се у средишту *Keggin*-овог анјона окружен са четири атома кисеоника. Овај PO_4 тетраедар је окружен са 12 октаедара WO_6^- који формирају W_3O_{13} јединице. Четири W_3O_{13} групе су повезане тако да октаедри из различитих јединица деле само темена, али не и странице.

Разликујемо четири типа атома кисеоника у структури *Keggin*-овог анјона: O_a , O_b , O_c и O_d (Слика 4). Постоје 4 O_a атома који повезују PO_4 тетраедар са четири W_3O_{13} групе - тријаде сачињене од три октаедра, 12 O_b атома или интертријадних кисеоника у $M-O-M$ мостовима између две различите W_3O_{13} групе, 12 O_c атома или интратријадних кисеоника у $W-O-W$ мостовима унутар једне W_3O_{13} групе и 12 O_d атома на терминалним позицијама, који нису дељени између октаедара. Различите кисеоничне врсте у структури *Keggin*-овог анјона могу се идентификовати применом ^{17}O нуклеарне магнетне резонантне спектроскопије (^{17}O НМР) или применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (ФТИР) [17–19].



Слика 4. Структура Keggin-овог анјона и положаји четири врсте кисеоника [20]



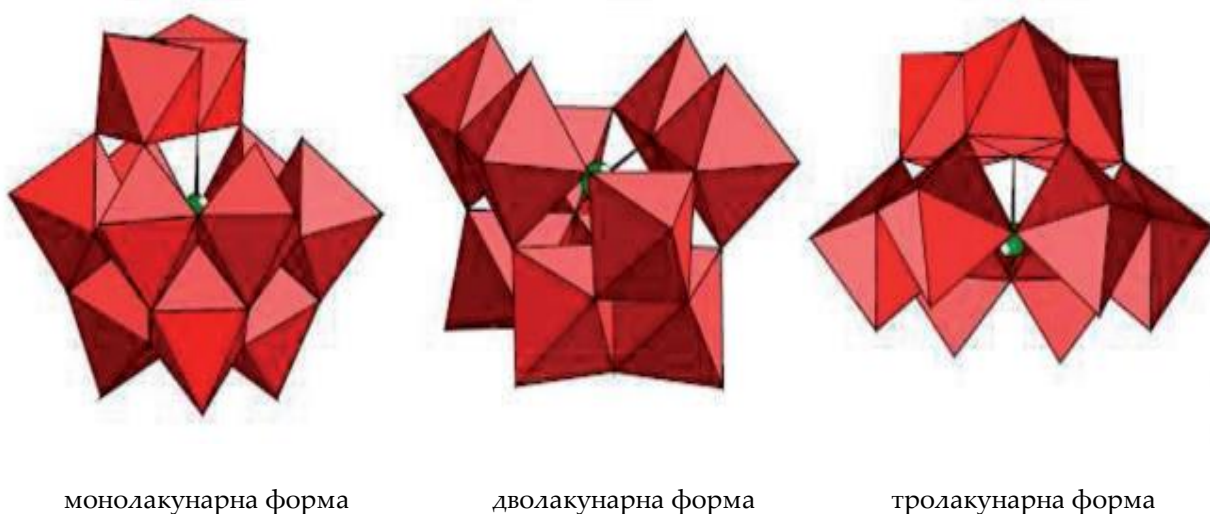
Слика 5. Приказ структуре Keggin-овог анјона $PW_{12}O_{40}$ са приказаним дужинама везе [21]

Хетерополи анјони са већим бројем заједничких ивица и страница које октаедри деле, су мање стабилни, услед електростатичког одбијања између адендних атома метала. Хетероатом у центру Keggin-овог анјона, налази се у шупљини насталој слагањем слојева адендних атома и кисеоникових атома на површини анјона, који се међусобно јако привлаче. Изражена поларизабилност кисеоникових атома ка унутрашњости анјона чини спољашњост анјона релативно позитивном, па су везе са атомима водоника изузетно слабе, што указује да су хетерополи киселине јаке киселине са pK_a од 0–2 [22].

Хетерополи киселине (ХПК) и њихове соли у чврстом стању формирају јонске кристале. Између хетерополи анјона могу постојати шупљине у које се смештају велике количине кристализационе воде и контра јони. Молекули воде се везују за хетерополи анјон водоничним везама и могу се лако и реверзибилно уклонити. Такође и разни поларни органски молекули, као што су алкохоли, кетони, етри и многи други, се могу наћи унутар

структуре. Структура хетерополи једињења је углавном покретна и флексибилна за разлику од ригидне мреже металних оксида и зеолита, што има велики значај на њихову примену као катализатора. Каталитичка активност хетерополи киселина зависи од количине кристализационе воде. *Bardin* и сарадници су показали да је у реакцији изомерације бутана, активност HPW као катализатора драстично опала са растом температуре током предтретмана, што је последица губитка воде из секундарне структуре HPW [23].

Уклањањем једне или више MO^{n+} јединица из структуре *Keggin*-овог ањона, настају лакунарне форме ХПК или дефектне форме. При уклањању једне јединице настаје монолакунарни *Keggin*-ов ањон формуле $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$. Уклањањем једне или више јединица доводи се до локалне дисторзије структуре *Keggin*-овог ањона, док се као последица разлике симетрије у односу на првобитни облик могу јавити другачија својства лакунарних форми [22].



Слика 6. Приказ лакунарних форми *Keggin*-овог ањона [24]

1.1.3. Својства хетерополи киселина

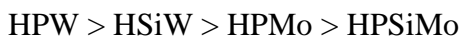
ХПК се одликују добром термалном стабилношћу. За евалуацију термалне стабилности ХПК, могу се применити термогравиметријска анализа (ТГА), диференцијална скенирајућа калориметрија (ДСЦ), диференцијална термална анализа (ДТА), инфрацрвена спектроскопија (ИЦ), нуклеарна магнетна резонанца (НМР) и рендгенска дифракција (РД) [17].

ДСЦ криве ХПК *Keggin*-овог типа (12-волфрамофосфорна киселина - HPW, 12-волфрамосилицијумова киселина - HSiW, 12-молибдофосфорна киселина - HPMo и 12-молибдосилицијумова киселина - HSiMo) имају ендотермни регион од 27–207 °C који чини више пикова и који одговара губицима воде из структуре ХПК и егзотермни регион од 367–647 °C у коме долази до нарушавања примарне структуре и формирања различитих оксида. Када се упореди термална стабилност датих киселина, може се закључити да су оне са W као адендним атомом стабилније од оних са Mo, док P као централни атом такође доприноси стабилности. Од наведених киселина најстабилнија је HPW код које се пик разлагања јавља на 612 °C. Ово својство има велики практични значај у применама ХПК као катализатора [25].

Табела 1. Подаци ендотермних и егзотермних пикова ДСЦ криве ХПК Keggin-овог типа [25]

Узорак	Ендотермни ефекат				Егзотермни ефекат
	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)
HSiMo	79,6	108,8	128,8	-	385,2
HPMo	45,8	90,8	119,9	133,8	444,2
HSiW	79,6	203,2	-	-	545,0
HPW	73,4	190,0	-	-	612,0

Ови резултати као и ТГА анализа [17] показују да температура разлагања *Keggin*-ових ХПК опада у низу [17]:

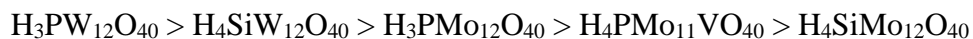


Према томе, од наведених ХПК термално је најстабилнија HPW.

Кисела својства ХПК представљају њихову способност да делују као киселине, односно да донирају протон у реакцији са другим једињењима. Ова својства могу зависити од састава хетерополи анјона, контра јона (уколико је присутан у структури), типа носача и начина на који су ХПК дисперговане на површини носача.

Хетерополи киселине у чврстом стању поседују *Brønsted*-ове киселе центре. Електростатичке интеракције између хетерополи анјона и протона су знатно слабије од интеракција у минералним киселинама. Наиме, негативно наелектрисање хетерополи анјона је дисперговано на 36 спољних кисеоника, а двострука веза између терминалних кисеоника и адендног атома (M=O) такође значајно редукује негативно наелектрисање на површини хетерополи анјона [17, 18].

Изразито кисела својства поседује HPW која се сматра суперкиселином, јер поседује већу киселост од концентроване H₂SO₄ [26]. Киселост је једна од најважнијих одлика хетерополи киселина, где централни тј. хетероатом атом има кључну улогу. Хетерополи киселине по киселости поређане су у низ [17]:



Може се приметити да хетерополи киселине са P на месту хетероатома поседују већу киселост, као и да хетерополи киселине са W на месту адендног атома поседују већу киселост од хетерополи киселина које садрже Mo или V у својој структури. Овај низ је у складу са електростатичком теоријом с обзиром да величина и наелектрисање ХПК, односно јачина киселих места опада, са порастом радијуса катјона, док негативно наелектрисање хетерополи анјона расте [26].

ХПК представљају материјале који се стабилизују у воденим растворима уз помоћ присуства вишеструко везаних атома кисеоника на њиховим површинама. Широки спектар потенцијалних примена ХПК произлази из њихове високе растворљивости у воденим

растворима [26]. ХПК су добро растворне у поларним растварачима, а слабије се растварају у неполарним растварачима. Њихова растворљивост може зависити од типа растварача или од контра катјона који улази у њихову структуру, као и експерименталних услова као што су температура и рН.

Променом киселости средине, ХПК дисосују преко својих лакунарних форми, до једноставних волфрамата (или молибдата/ванадата) и фосфата (или силиката). *McGarvey* и *Moffat* су пратили дисоцијацију вофрамофосфорне и молибдофосфорне киселине у функцији рН у опсегу вредности од 0–12, а резултати су потврдили формирање лакунарне форме *Keggin*-овог анјона, стабилне у уском опсегу рН, а која даље дисосује до фосфатних врста у алкалном раствору [27]. Истраживања [28] су показала да тип пуфера и рН вредност значајно утичу на равнотежу врста у раствору. НРВ задржава *Keggin*-ову структуру до рН 1,5 и даљим растом рН вредности не долази до директног формирања лакунарног облика већ се јављају структуре са 2 атома фосфора из *Dawson*-ове групе као интермедијарних врста: $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, $[P_2W_{20}O_{70}]^{10-}$ и $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. Монолакунарна форма *Keggin*-овог анјона волфрамфосфатне киселине $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ је доминантна у опсегу вредности рН 3,5–7,5. Дисоцијација *Keggin*-овог анјона до фосфата и волфрамата се дешава на рН вредности >7,5 [28].

ХПК се такође одликују добрим редокс својствима. Природа хетероатома утиче на укупну електронегативност полианјона и тиме на његова редокс својства. Редукциони потенцијали хетерополи анјона који у својој структури садрже Мо и V су високи, јер долази до лаке редукције ових јона. Редукциони потенцијали се смањују у низу $V > Mo > W$, из чега можемо закључити да су ванадати јаки оксиданти [29]. Утицај контра катјона на редукционе способности полианјона може бити значајан, па тако изменом контра катјона веће електронегативности у структури полианјона, долази до раста редукционог потенцијала у раствору [30], као и код ХПК у чврстом стању [31]. Изменом протона у $H_3PMo_{12}O_{40}$ јонима Su^{2+} који су електронегативнији, долази до опадања вредности активационе баријере за редукцију, док редукциони потенцијал расте, што указује да се редукциони потенцијали могу контролисати електронегативношћу катјона. Сличан тренд је уочен при измени хетероатома, тј. редукциони потенцијал расте са растом електронегативности измењеног хетероатома [31].

За разлику од минералних киселина, ХПК и њихова једињења су ниско токсични, немају испарљиве компоненте и мирис, такође су стабилне током чувања у дужем временском периоду. ХПК не представљају ризик за људе нити имају негативан утицај на животну средину, осим у случају присуства токсичних метала у њиховој структури [32].

Хемијске модификације могу прилагодити својства *Keggin*-ових јона као што су њихова величина, маса, термичка стабилност, јачина међуатомских веза, *Brønsted*-ова киселост, редокс потенцијали и растворљивост. Као резултат ове могућности прилагођавања својства, ХПК са *Keggin*-овом структуром налазе примену у многим областима, укључујући аналитичку хемију [33], биохемију [34], медицину [10], науку о материјалима [35] и катализу [36].

Упркос изванредним својствима које ова једињења поседују, њихова мала специфична површина, као и велика растворљивост у води и поларним растварачима ограничавају ова једињења у одређеним применама. Својства хетерополи једињења се могу модификовати и контролисати одговарајућим избором хетерополи анјона и њихових конституента, укључујући хетероатом, адендни атом и контра јон. Лакунарне форме и измена прелазним металима су се показале као ефикасне у дизајнирању и функционализацији у циљу специфичне примене. Модификацијом хетерополи киселина као што су: измена протона различитим металним катјонима или наношењем хетерополи киселина на чврсте носаче, ови недостаци се могу у одређеном степену превазићи [37, 38].

1.1.4. Соли хетерополи киселина

Парцијална или потпуна измена протона у ХПК металним јонима, могућа је без утицаја на примарну структуру [39], док ће физичка и хемијска својства добијених соли зависити од типа катјона који се измењује [40]. Својства соли хетерополи киселина као што су киселост, јачина, дистрибуција и тип активних центара су веома комплексна и осетљива на врсту контра јона у полианјону. Соли хетерополи киселина са катјонима мањег радијуса поседоваће особине сличне полазној хетерополи киселини, односно биће растворне у води, непорозне и мале специфичне површине. Соли катјона већег радијуса ће бити нерастворне у води, порозне и поседоваће већу специфичну површину. Мали катјони, као што је на пример Li имају велику, чврсто везану хидратациону сферу и не могу доћи у директни контакт са *Keggin*-овим анјоном чији пречник износи око 1,2 nm, тако да не долази до таложења изазваног спаривањем јона. С друге стране, катјони са великим радијусом, као што је Cs, се лако електростатички везују за *Keggin*-ов анјон и формирају нерастворне преципитате. Експериментално је показано [12] да је овај критичан радијус катјона око 130 pm. На основу овога, хетерополи соли се класификују према величини радијуса катјона у две групе, које се обично називају А и Б група. У групу А улазе соли чији су катјони са радијусом мањим од 130 pm (1,3 Å) због структурних ограничења код формирања соли. Соли групе А су растворљиве у води и имају мању специфичну површину. Катјони чији је радијус већи од 130 pm (1,3 Å) граде соли групе Б, нерастворне у води и са великом специфичном површином. Табела 2. приказује растворљивост и специфичну површину соли хетерополи киселина различитих катјона [12].

Табела 2. Физичкохемијска својства соли хетерополи киселина [12]

Катјон	Јонски радијус катјона (Å)	Растворљивост	Специфична површина (m ² g ⁻¹)
Li ⁺	0,68	Р	< 10
Na ⁺	0,97	Р	< 10
Ag ⁺	1,26	Р	< 10
Mg ⁺	0,66	Р	< 10
Ca ²⁺	0,99	Р	< 10
Cu ²⁺	0,72	Р	< 10
Zn ²⁺	0,74	Р	< 10
Al ³⁺	0,51	Р	< 10
Fe ³⁺	0,64	Р	< 10
La ³⁺	1,02	Р	< 10
Ce ³⁺	1,03	Р	< 10
K ⁺	1,33	Н	< 100
Rb ⁺	1,47	Н	< 100
Cs ⁺	1,67	Н	< 100
NH ₄ ⁺	1,43	Н	< 10

*Р-растворне, Н-нерастворне

Природа катјона, односно његова величина, утиче на дужину M–O_d везе унутар *Keggin*-овог анјона, што може бити праћено вибрационом спектроскопијом. *Deltcheff* и сарадници су закључили да су анјонско-анјонске интеракције електростатичког типа одговорне за повећање фреквенције истежуће M–O_d вибрације. С порастом радијуса катјона који се уводи у структуру повећава се растојање између полианјона, а самим тим слаби њихова међусобна електростатичка интеракција [41], па се овај ефекат губи. Као последица овога, у вибрационим спектрима се може приметити смањење таласног броја M–O_d истежуће вибрације са порастом радијуса катјона, мања фреквенција M–O_d истезања.

Контра јон у структури хетерополи једињења утиче и на порозност саме соли. Соли кобалта, амонијума и цезијума HPW поседују запремину микропора од 35×10^{-3} или већу, док соли натријума и сребра поседују занемарљиву запремину микропора [42]. Цезијум-волфрамофосфат (CsPW) једна је од највише испитиваних нерастворних соли, а својства ове соли су осетљиве на број протона који је супституисан са атомима цезијума [43].

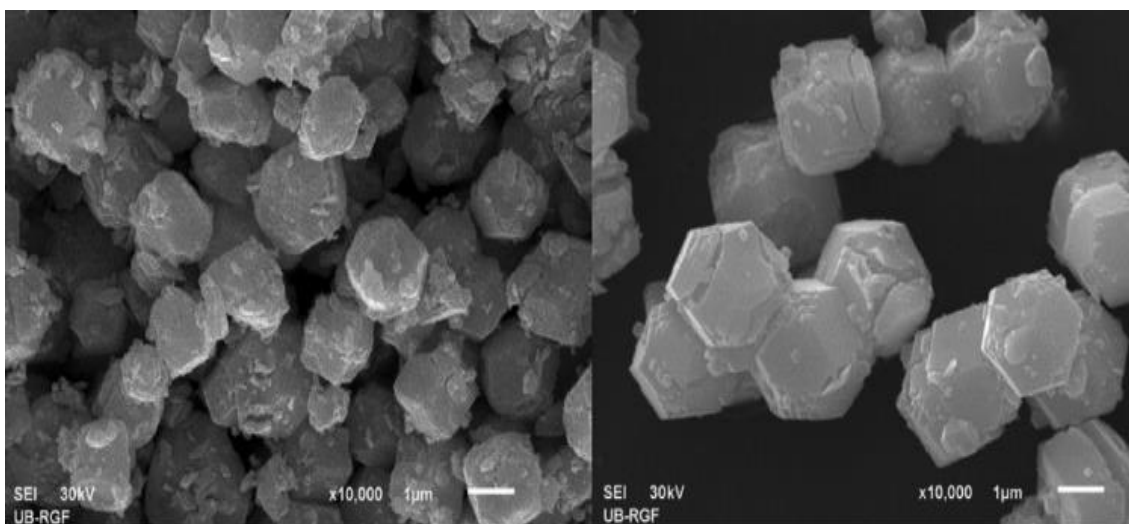
Термална стабилност хетерополи једињења зависи од врсте катјона као и броја протона који се измеђују и испитивана је од стране научника који су установили да постоји веза између структурне стабилности и врсте катјона у соли, односно да различите соли имају различиту стабилност. *Southward* и сарадници су показали да је KPW стабилнија од алуминујум-волфрамофосфата (AlPW) [44]. Соли хетерополи киселина имају већу термалну стабилност у поређењу са одговарајућим киселинама, на пример, кисела со Cs_{2.5}H_{0.5}PW почиње да губи протоне на 500 °C и термално је стабилнија од HPW [39, 45].

Okuhara и сарадници су такође испитивали киселост неутралне CsPW соли. Они су дошли до закључка да CsPW поседује већу специфичну површину од саме HPW, као и киселе центре на својој површини [39]. Према подацима добијеним температурски програмираном десорпцијом амонијака (ТПД-NH₃) јачине киселих центара код киселе Cs_{2.5}H_{0.5}PW и HPW су приближне [45]. Осим соли цезијума, соли бакра и гвожђа хетерополи киселина се такође испитују као катализатори у различитим хемијским процесима [45].

1.1.5. Сребро-волфрамофосфат

Са јонским радијусом од 0,126 nm катјон сребра је по величини близак катјону калијума (0,133 nm) који гради нерастворну со са HPW, али се према *Kozhevnikov*-у сврстава у растворне соли [12]. *Holclajner* и сарадници су показали да је растворљивост сребро-волфрамофосфата (AgPW) између растворљивости натријум-волфрамофосфата (NaPW) и калијум-волфрамофосфата (KPW) [46].

Специфична површина AgPW зависи од примењене процедуре припреме. Када се примени упаравање, без претходног одвајања супернатанта, добија се материјал мале специфичне површине 3–4,4 m²g⁻¹, док се када се супернатант пре сушења на 80 степени, одвоји филтрацијом добија узорак са површином већом и више од 16 пута [47]. Такође, узорци добијени испаравањем формирају агрегате неправилног облика и величине од 1 до 2,5 μm. Узорци добијени филтрацијом формирају агрегате симетричног додекаедарског облика, просечне величине око 2 μm. Исти додекаедарски агрегати се јављају код соли NH₄PW [48]. За разлику од AgPW и NH₄PW, нерастворне HPW имају текстуру састављену од сферних агрегата просечног пречника око 1 μm. Интересантно је да и упарени и филтрирани узорак AgPW показују сличну каталитичку активност у реакцији дехидратације етанола упркос различитој специфичној површини, што се објашњава сличном специфичном површином мезопора, као и њиховом запремином, измереном за ова два узорка [49] (Слика 7).



(a)

(б)

Слика 7. Микрографи (а) упареног и (б) филтрираног узорка $AgPW$ добијени скенирајућом електронском микроскопијом (СЕМ) [49]

Поред неутралне соли $AgPW$ испитиване су и киселе соли $Ag_xH_{3x}PW_{12}O_{40}$ ($x = 1,0; 2,0; 2,5$) добијене непотпуном заменом протона у киселини [46]. Инфрацрвеном и раманском спектроскопијом је потврђено да се *Keggin*-ова примарна структура не мења приликом увођења Ag јона у структуру хетерополи анјона, док је у раманским спектрима примећен пораст интензитета траке $M-O_d$ вибрације са растом броја измењених протона јонима сребра, што се може објаснити утицајем катјона сребра на секундарну и терцијарну структуру соли.

Термална својства сребро-волфрамофосфата су слична са HPW [46]. *Haber* и сарадници су упоређивали термалну стабилност KPW и $AgPW$. Имајући у виду сличне радијусе јона K^+ и Ag^+ очекивани су слични резултати, али ова студија је показала да је KPW стабилна на температурама и до $857\text{ }^\circ\text{C}$, док је $AgPW$ стабилна на температурама до $617\text{ }^\circ\text{C}$. Такође је примећено да термална стабилност соли расте са уделом Ag^+ [50], тј. највећа је код неутралне соли са потпуно замењеним протонима.

Рендгенска структурна анализа је показала да су сребро-волфрамофосфати са различитим бројем измењених протона, смеше две фазе: неутралне соли и HPW . Ако број измењених протона превазилази 2, добија се хомогени монофазни систем где је остатак киселине диспергован као моносој на кластерима неутралне соли [46].

Специфична површина сребро-волфрамофосфата је мала, мања од $< 10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Према истраживањима *Holclajtner-Antunović* и сарадника специфична површина киселих соли $Ag_xH_{3x}PW_{12}O_{40}$ ($x = 1,0; 2,0; 2,5$) износи 4,57, 5,10 и 5,85 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ [46].

1.1.6. Импрегнација хетерополи једињења на супстрате (носаче)

Мала специфична површина ХПЈ може бити модификована наношењем на носаче са великом специфичном површином. Избор погодног носача за хетерополи киселине или соли зависи од намене добијеног материјала. Као носачи за ХПК најчешће се користе кисели или неутрални носачи, који имају слабу интеракцију са ХПК, као што су SiO_2 [51–53], ZrO_2 [53–55], Nb_2O_5 [55, 56], TiO_2 [53, 57], МСМ-41 [58] и зеолити [51]. Амфотерни и базни

носачи као што су Al_2O_3 и MgO ређе користе јер доводе до смањења броја киселих центара, а могу и довести до нарушавања структуре хетерополи анјона, који су осетљиви на промену рН вредности [12, 59].

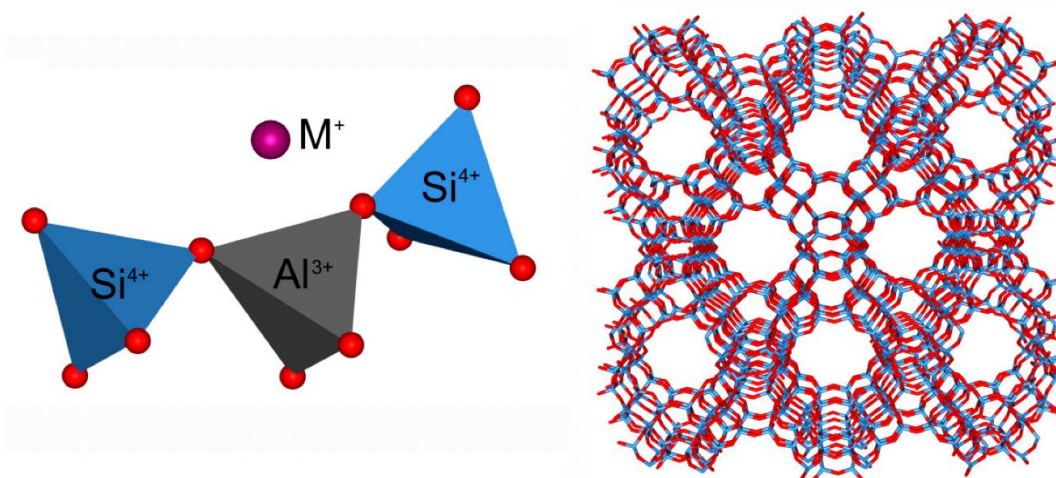
Познато је да су хетерополи киселине импрегниране на активном угљу ефикасни чврсти катализатори [60]. НРВ је растворна у води, те наношење на активни угаљ смањује њену растворљивост, међутим при томе се и њена киселост смањује [61]. Што је већа порозност угља, већа количина хетерополи киселина се може адсорбовати, што је праћено смањењем запремине микропора.

Својства добијених једињења ће зависити од природе носача, масеног удела хетерополи једињења и услова саме синтезе [62, 63]. Од врсте носача ће зависити који ће тип везе остварити са хетерополи једињењем. Водонична веза настаје када је носач метални оксид [64], а ако су у питању мезопорозни материјали, као што су зеолити, може доћи до инкапсулације [65] или јаке водоничне везе између терминалног кисеоника хетерополи једињења и хидроксилне групе мезопорозних материјала [66].

1.2. Зеолити

Кристални, хидратисани и порозни алуминосиликати карактеристичне тродимензионалне структуре називају се зеолити. Ови алуминосиликати се одликују карактеристичним својствима као што су високи адсорпциони капацитет за специфичне молекуле, својство да се понашају као јоно-измењивачи и захваљујући шупљинама које се формирају у њиховој структури могу имати функцију молекулског сита. Специфичне особине које поседује ова група једињења омогућиле су њихову широку примену у индустрији и областима животне средине у процесима адсорпције, сепарације и катализе. До данас је забележено око 40 врста природних зеолита и преко 150 синтетски добијених зеолита [67].

Основне градивне јединице зеолтских кристалних структура (енг., *primary building units* PBU) чине тетраедарске TO_4 јединице где Т представља атом Si или Al, који се налази у центру између четири атома кисеоника (угао $\text{T-O-T} = 130^\circ\text{--}180^\circ$). Тетраедри су међусобно повезани у простору дељењем кисеоника са суседним тетраедарским јединицама (тзв. кисеоничним мостовима) чинећи секундарне структурне јединице (енг., *secondary building units* SBU) и на тај начин развијају сложене зеолитске структуре различитих геометријских облика (Слика 8).



Слика 8. Тетраедри TO_4 ($\text{T} = \text{Al}$ и/или Si) повезани атомима кисеоника и ван мрежним катјоном M (лево) и сложена зеолитска структура (десно) [68]

Тетраедри се повезују формирајући јединице у облицима прстена или полиедра, док се сложенији облици добијају повезивањем на различите начине. Познате су 23 различите врсте SBU јединица, чијим повезивањем преко атома кисеоника, долази до развијања такозваног скелета зеолита, кога чине кавези, шупљине, канали и поре.

Зеолити у својој структури осим PBU и SBU јединица могу имати и друге компоненте које се називају композитне изграђивачке јединице (енг. *Composite Building Units*, CBU) које обично имају структуре двоструких прстенова, кавеза и алфа шупљина. Овакво повезивање градивних јединица може дати бесконачно много различитих кристалних структура зеолита.

Општа хемијска формула зеолита је $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \times mH_2O$, где M представља катјон валентности n помоћу којег се постиже електронеутралност, $x \geq 2$, док је m број молекула воде у каналима и шупљинама. Однос y/x , односно Si/Al увек је једнак или већи од 1, према *Lowenstein*-овом правилу које забрањује смештање AlO_4 тетраедра један поред другог, односно према ком Al у тетраедарској координацији не може да гради Al–O–Al везе [69].

Према молекулском односу Si/Al зеолите можемо поделити у четири групе:

1. Зеолити ниског садржаја SiO_2 са Si/Al = 1–1,5 (зеолити A и X)
2. Зеолити средњег садржаја SiO_2 са Si/Al = 2–5 (клиноптиолит, модеренит, зеолити L и Y)
3. Зеолити високог садржаја SiO_2 са Si/Al = 10–100 (BEA и ZSM-5 зеолити)
4. Порозни силикати са Si/Al >100

Атоми Al и Si се ковалентно везују за кисеоник, а изоморфна замена тро- и четворовалентног јона чини алуминосиликатну мрежу негативно наелектрисаном. Електронеутралност се постиже увођењем ванмрежног катјона алкалних и/или земноалкалних метала у канале и шупљине у којима су смештени и молекули воде. Електростатичке интеракције између алуминосиликатне решетке и присутних катјона су слабе чинећи катјоне покретљивим, а зеолите погодним за јонску измену. Молекули воде се могу реверзибилно уклонити, при чему не долази до измене структуре зеолита.

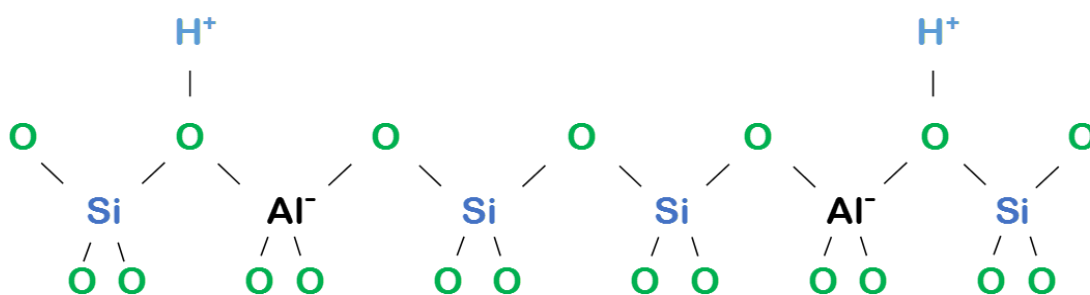
Специфичне структурне карактеристике зеолита одређују њихова најзначајнија својства, односно својства адсорпције, јонске измене и катализе. Просторним комбинацијама шупљина и призми креирају се отвори и поре различитих величина које са аспекта примене зеолита представљају важну карактеристику. Разлике у димензијама пора су од изузетног значаја за њихову примену у својству адсорбента или катализатора.

Као резултат разлике у структури и самом комбиновању SBU зеолита формирају се канали различитих попречних пресека и правца простирања. У односу на правац простирања канала у њиховој структури разликујемо три различите класе зеолита:

- једнодимензионалне (морденит, омега, ZSM-12 и други, код којих се канали простиру у само у једном правцу)
- дводимензионални (ZSM-5, ZSM-11, клиноптилолит, фериерит и други, чији се канали простиру у два правца у простору) и
- тродимензионалне (BEA, X, Y, ерионит и други, чији се канали простиру у три просторна правца).

Да би се добио зеолит за специфичне примене јавља се потреба за модификацијом зеолита. Третмани који се користе у циљу модификације зеолита су третмани загревања и/или хемијске модификације киселинама, базама и неорганским солима. Применом ових третмана може доћи до катјонске миграције и креирања пора. Порозност представља један од најважнијих својства зеолита. Поре можемо поделити према пречнику на микропоре (<2 nm), мезопоре (2–50 nm) и макропоре (>50 nm). Величина пора може варирати од 0,3 до 1,0 nm [70], док специфична површина зеолита може да износи и 700 m² g⁻¹ [71].

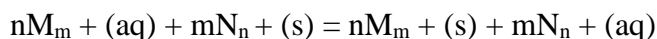
Сходно планираној намени, зеолити се могу модификовати при чему се добијају нове структуре специфичних својстава. Метални катјони у мрежи алуминосиликата могу бити измењени протонима, третманом слабим киселинама или јонском изменом са катјоном амонијума, уз накнадно загревање зеолита ради отпуштања амонијака. Како протони чине киселе центре, зеолит се може сматрати чврстом киселином. Тако изменом ванмрежног катјона протонима долази до формирања *Brønsted*-ових киселих центара у близини Si–O–Al кластера, Слика 9.



Слика 9. *Brønsted*-ови кисели центари у близини Si–O–Al кластера [72]

Ови кисели центри могу бити селективни активни центри за различите реакције, док дефекти кристалне решетке, као и присутна већа количина Al у кристалној решетки формира *Lewis*-ове активне центре. Ови активни центри се најчешће налазе у порима зеолита што омогућава широки спектар примене зеолита у каталитичким реакцијама [73, 74].

Током јонске измене, јони из раствора везују се на чврсти јонски измењивач са ког је отпуштена стехиометријски еквивалентна количина јона. Јонска измена је реверзибилна, а измењивачи се могу поделити на катјонске и ањонске, зависно од типа јона који се измењују. Јонска измена растворених јона (M) са јонима (N) везаним на скелет зеолитске структуре може се приказати једначином:



где *m* означава наелектрисање катјона M који се налази у раствору, док *n* представља наелектрисање покретног катјона у зеолитској структури.

Количина катјона која се може изменити на зеолиту катјонима из раствора назива се капацитет јонске измене или јоно-измењивачки капацитет. Вредност капацитета јонске измене зависи од врсте и концентрације катјона у систему зеолит/раствор, наелектрисања, температуре, као и од дужине међусобног контакта зеолита и раствора. Капацитет јонске измене ће зависити и од молског односа Si/Al у кристалној решетки, односно са нижим Si/Al односом неопходна је већа количина алкалних и/или земноалкалних метала који би надоместили негативно наелектрисање зеолитске кристалне решетке [70].

Од почетака истраживања јонске измене на зеолитима, користиле су се различите методе - депозиција из чврсте или течне фазе или хидротермална измена [75, 76]. У каснијој студији *Barrer*-а испитивана је јонска измена на NaY зеолиту, а резултати су показали да измена Na⁺ показује афинитет у низу за комплетну измену Ag⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺, и за парцијалну измену Ti⁺ > Cs⁺ > Rb⁺ > Ba²⁺ > Na⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ [77]. У општем случају зеолити показују већи афинитет за катјоне са већим наелектрисањем, а афинитет зеолита је већи за јоне са мањим радијусом хидратисаног јона и мањом енергијом хидратације [75, 77].

Зеолити прве групе са молским односом Si/Al: 1–1,5 имају хидрофилну решетку па тиме и већи афинитет према катјонима са већим хидратисаним јонским радијусом. Тако, ако се упореде Cs⁺, Li⁺ и Be²⁺-јони чији јонски радијуси износе 169, 60 и 31 pm, редом, док, зеолити друге и треће групе, молског односа Si/Al: 2–5 и зеолити богати силицијумом Si/Al: 10–100 имају хидрофобну решетку па тиме и већи афинитет према катјонима са мањим хидратисаним радијусом.

Правилна тродимензионална мрежа пора, карактеристична природа и количина ванмрежних катјона, однос Si/Al омогућавају примену зеолита у различитим процесима као што су адсорпције и сепарације. У систематичној студији из 2015. испитивана је адсорпција пестицида помоћу седам комерцијално доступних зеолита BEA, CHA, FAU, HEU, LTA, MFI и MOR где су се зеолити BEA и FAU показали најбоље резултате у адсорпцији пестицида [78].

Ferreira и сарадници су испитивали адсорпцију на AgLiLSX, добијеном јонском изменом Na⁺KLSX зеолита јонима Ag⁺. Резултати ове студије су показали да се захваљујући високој селективности AgLiLSX зеолита добија кисеоник велике чистоће, 95+ %, из смеше O/Ar [79].

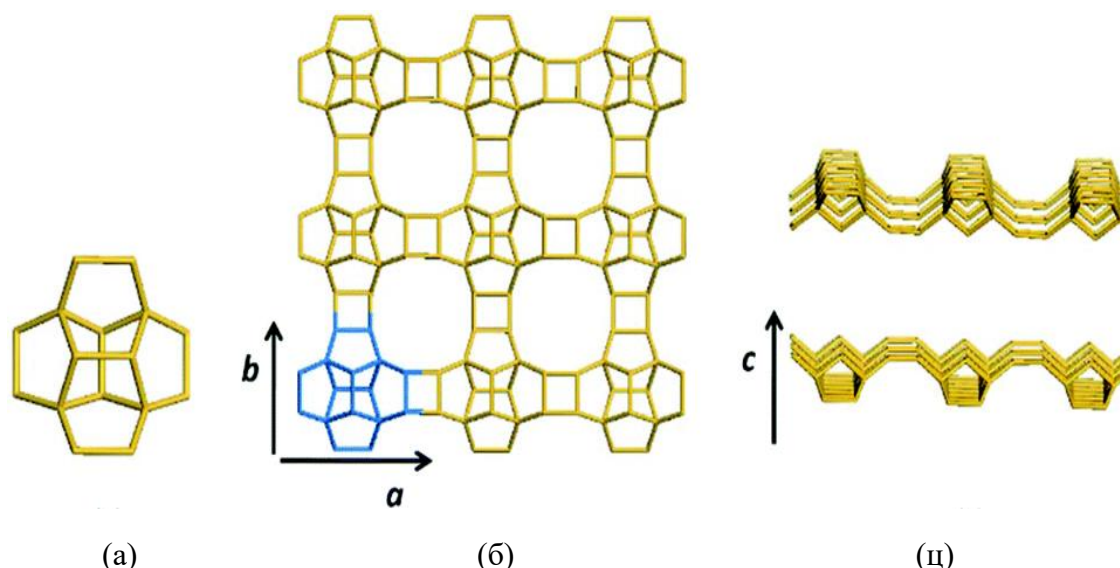
Зеолити налазе примену и као филтери за пречишћавање комуналних и индустријских вода [80] као и за уклањање радионуклида из контаминираних вода и земљишта [81]. Студије су такође показале да се метали Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ могу успешно уклонити из воде различитим зеолитима [82, 83].

Поседовање негативног наелектрисања мреже, као и присуство *Brønsted*-ових и *Lewis*-ових киселих центара чине зеолите одличним хетерогеним катализаторима [70]. Зеолити се такође користе као носачи активних компоненти (као што су пестициди или лекови), метала и једињења која испољавају каталитичка и/или адсорпциона својства [84, 85].

1.2.1. BEA зеолит

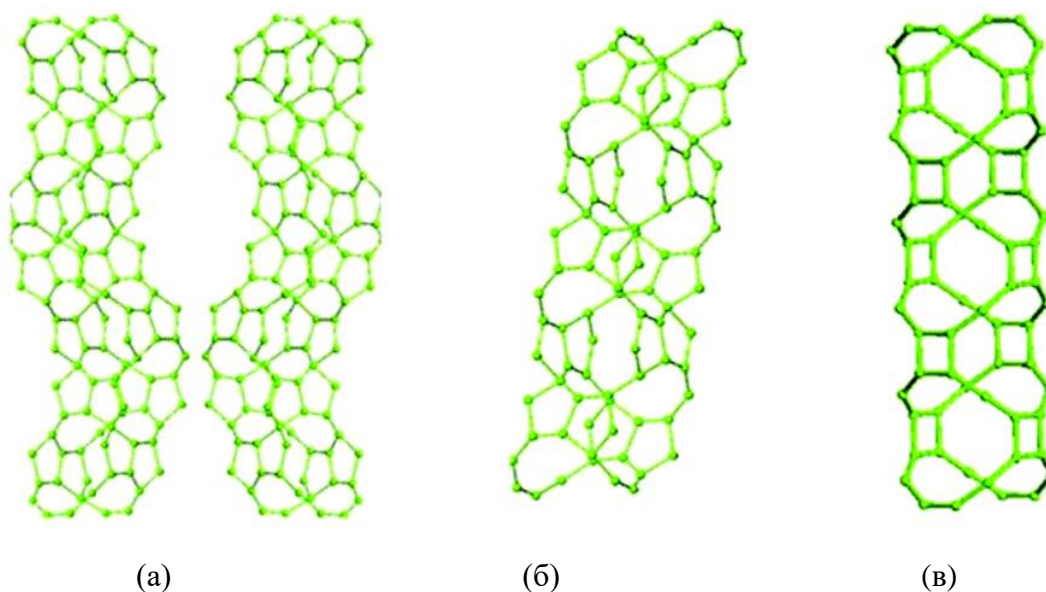
BEA (β) зеолит је синтетички алуминосиликат први пут синтетисан 1967. од стране *Wadlinger*-а, *Kerr*-а и *Roslaski* [86]. Он представља други по реду синтетски произведен зеолит, а први зеолит са високим уделом SiO₂. Припада трећој групи зеолита (Si/Al = 10–100). Делимично је аморфан, а идеални састав јединичне ћелије BEA зеолита је [Na₇⁺] [Al₇Si₅₇O₁₂₈].

Структура BEA зеолита се заснива на прожимању неколико полиморфних облика, ови полиморфни облици су изграђени од идентичних центросиметричних слојева користећи различите секвенце слагања. Центросиметрични слој се формира успостављањем веза између SBU јединица [87].



Слика 10. SBU јединица (а), центросиметрични слој ВЕА зеолита поглед из различитих углова (б) и (ц) [87]

Разликују се три полиморфна облика ВЕА зеолита, облици А, Б и Ц, који су одговорни за формирање дванаесточланог система пора које се међусобно прожимају, Слика 11.



Слика 11. Илустрациони приказ канала ВЕА зеолита, полиморфа А(а), полиморфа Б (б) и полиморфа Ц (в) [87]

Велики потенцијал ВЕА зеолита у процесима адсорпције и катализе долази из присуства система широких пора величине $\sim 7 \text{ \AA}$ и специфичне површине веће од $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ на којој су присутни јаки кисели центри. ВЕА зеолит се такође одликује високом термалном стабилношћу, а висок удео силицијума у његовом саставу чини овај зеолит хидрофобним [88]. У студији *Huddersman*-а и сарадника из 1996. испитивани су адсорпциони капацитети морденита и Na-ВЕА зеолита за узорке 2,3-диметилбутана и 3-метилпентана на собној температури. Узорци су модификовани методом јонске измене и добијени су ВЕА (Н, Ва), модернит (Na, К) и модернит (Na, Ва). Резултати су показали да адсорпциони капацитети зеолита опадају у низу ВЕА (Н, Ва) > морденит (Na, К) > морденит (Na, Ва). Резултати добијени овом студијом су потврдили да ВЕА зеолит поседује веће поре од модернита [89].

Адсорпциони капацитети зеолита су у вези са запремином микропора, односно зеолити са већом запремином микропора као што су FAU и BEA зеолит, показују веће адсорпционе капацитете за органске микрозагађиваче [90]. *Yonly* и сарадници су испитивали адсорпцију пестицида α -ендосулфана помоћу водоничних форми Y и BEA зеолита (HY и HBEA) и показали да је пестицид адсорбован у микропорама зеолита, при чему је добијена вредност адсорпционог капацитета $793,65 \text{ mg g}^{-1}$ за HBEA зеолит, док је претпостављен адсорпциони механизам физисорпција [91]. Адсорпција фенола из воденог раствора испитивана је на BEA и MFI зеолитима, а адсорпциона и микрокалориметријска мерења показала су да зеолити са већим односом Si/Al имају већи адсорпциони капацитет за фенол. BEA зеолит је показао већи афинитет ка адсорпцији фенола у односу на MFI [84].

HBEA зеолит се показао као погодан катализатор у разним индустријским реакцијама као што је алкиловање изобутана са n-бутаном [92], алкиловање и хидроалкиловање ароматичних једињења [93, 94], каталитичка редуција N_2O [95], каталитичка оксидација органских једињења [85] итд. Co_xSiBEA зеолит је коришћен као катализатор у селективној каталитичкој редуцији NO са амонијаком. Селективна каталитичка редуција довела је до високе конверзије NO при широком опсегу температура, са максимумом од 79% на $400 \text{ }^\circ\text{C}$ за $\text{Co}_{2.0}\text{SiBEA}$ [96].

1.3. Композитни материјали хетерополи једињења и зеолита

У креирању новог композитног материјала, важно је да сваки од прекурсора задржи своје пожељне особине, уз елиминацију оних мање пожељних у циљаној примени. Зеолити се користе као адсорбенси и као чврсти кисели катализатори у многим индустријски значајним реакцијама, захваљујући својим адсорпционим и јоноизмењивачким способностима, специфичној површини и ниској цени [97]. Са друге стране, хетерополи једињења, у које спадају волфрамофосфати, одликују изванредна редокс и кисела својства и термичка стабилност. Ова једињења у чистом стању или у комбинацији са различитим носачима су примењива у разним каталитичким реакцијама [98], могу поседовати антимикуробну активност [98], а такође се примењују у адсорпцији различитих загађивача [99]. Композити хетерополи киселина [100] или њихових соли са зеолитима [101] су се показали као добри адсорбенти пестицида. Погодним одабиром прекурсора ових композитних материјала отварају се могућности за вишеструке примене.

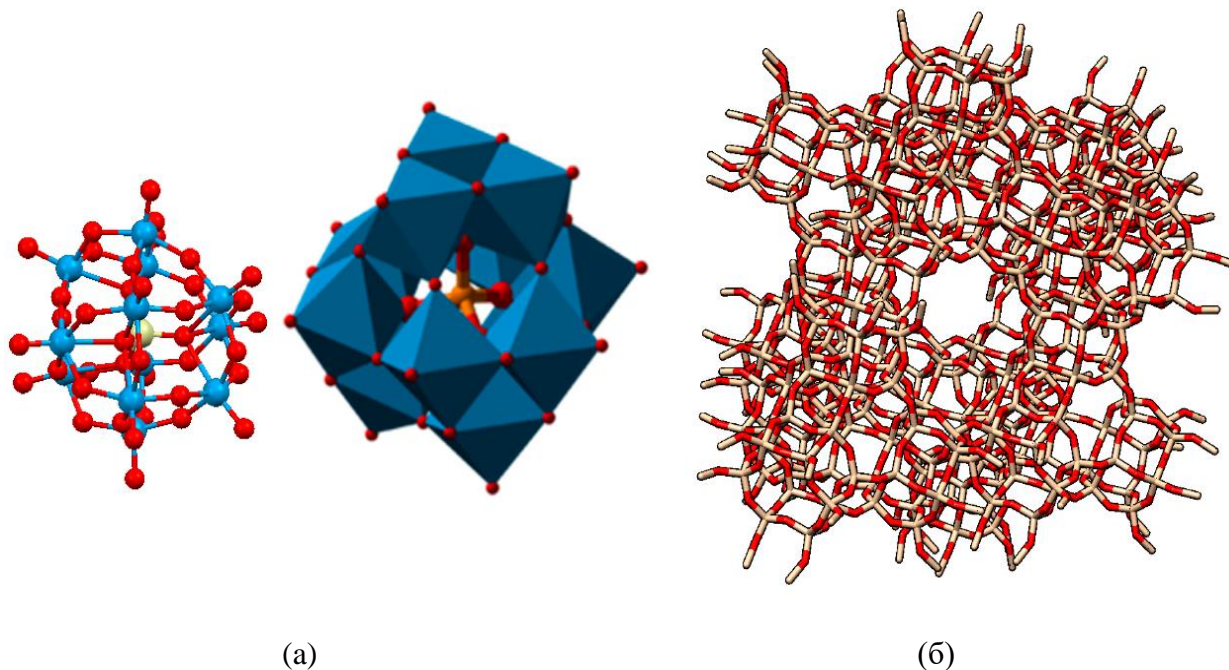
Композитни материјали често показују побољшана структурна и функционална својства у односу на прекурсоре, што је од великог значаја за специфичне примене. Развој нових начина синтезе хетерополи једињења и њихових композита захтева прецизно дизајнирање корака у припреми материјала, одабир прекурсора и услова припреме како би се постигла циљана структура и својства композита. Својства хетерополи једињења и зеолита отварају нове перспективе у различитим областима примене, као што су адсорпција загађујућих супстанци, каталисане реакције и биолошка примена. Развој композитних материјала који уводе мултифункционалност, представља област истраживања која користи предности удруженог деловања прекурсора у циљу стварања напредних материјала.

1.3.1. Припрема композитних материјала на бази зеолита и хетерополи једињења

Хетерополи једињења се могу импрегнирати на површину зеолита или инкапсулирати у њиховим порама. Дисперговање полианјона на површини зеолита и у његовим порама, додатно доприноси термалној стабилности полианјона. Примећено је да задржавају ову

стабилност и на температурама изнад 650 °C, наспрот чистој $H_3PW_{12}O_{40}$ која се разграђује при загревању на 610 °C [102].

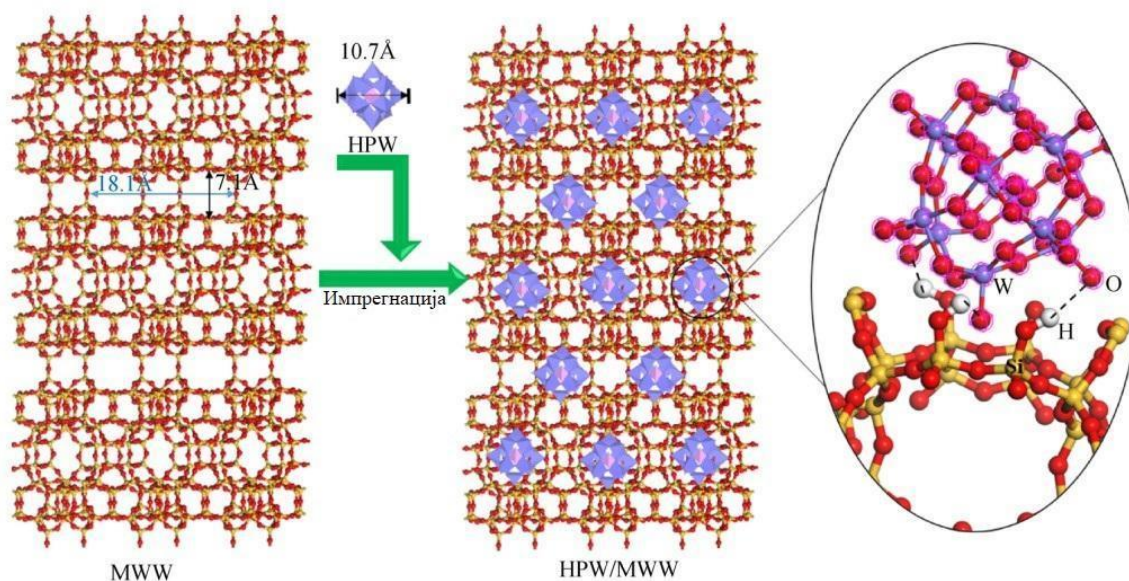
Lefebvre је у прегледном раду из 2016. описао различите процедуре синтеза композита хетерополи једињења и зеолита, укључујући процедуру енкапсулације, код које се синтеза хетерополи киселине одвија унутар пора и канала зеолита, као и методу депоновања хетерополи киселине на површини зеолита [103], шематски приказ полианјона и зеолитског кавеза приказан је на Слици 12.



Слика 12. Шематски приказ (а) Keggin-овог полианјона (боје припадају атомима: црвена: кисеоник; плава; волфрам; наранџаста: хетероатом) (б) Кавез Y зеолита (црвена: кисеоник; жута: Al или Si). Шеме нису у истој скали [103]

Esmi и сарадници су у својој студији из 2022. инкорпорирали HPW на мезопорозне алуминосиликатне носаче мокром импрегнацијом. BET анализа специфичне површине синтетисаних узорак је показала да специфична површина узорак опада након импрегнације HPW на носаче, тиме указујући на успешну импрегнацију HPW на површину и унутар пора мезопорозних носача [104].

Wang и сарадници су користили мокру импрегнацију HPW на MWW зеолит у циљу припреме катализатора у реакцији оксидативне десулфуризације горива. Претпостављени механизам формирања композита, у коме долази до трансфера електрона између прекурсора ($W=O_d$ из HPW има улогу електрон донора за Si-OH, Lewis-ова места на MWW) приказан је на Слици 13. Испитивани су узорци са различитим масеним уделом HPW, те је уочено да се са растом масеног удела HPW у композитима HPW/MWW, смањује специфична површина, запремина пора и просечна величина пора. Узорак који садржи 10% HPW има специфичну површину $307 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ и просечну величину пора од 12,6 nm, док за узорак који садржи 50% HPW, површина износи $163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ и просечна величина пора 8,1 nm. Узорак који је постигао највећу каталитичку активност је садржао 40% HPW [105].



Слика 13. Механизам формирања композита HPW/MWW мокром импрегнацијом [105]

1.4. Примене композита и прекурсора

1.4.1. Примене на бази биолошке активности

Прекомерна и недовољно контролисана употреба антибиотика узрокује да бактеријски сојеви брзо развијају отпорност на антибиотике, што намеће потребу за новим антимикуробним материјалима. Проналажење мултифункционалних материјала који би успешно уклонили пестициде из воде и при томе имали утицај на присутне бактерије је од изузетног значаја у заштити животне средине. Познато је да јони сребра представљају најстарији и најважнији антимикуробни агенс до открића антибиотика, па према томе, њихово увођење у структуру може бити кључ у добијању материјала са антимикуробним својствима.

Зеолити се такође испитују у овој области јер су исплативи и еколошки прихватљиви материјали. Они не испољавају антимикуробну активност, али увођењем јона метала као што су сребро [106], бакар и цинк [107] може се постићи антимикуробни ефекат. Истраживања су показала да зеолити AgX и AgY (X и Y зеолити модификовани јонима сребра) показују исте вредности антимикуробне активности према *E. coli* и *B. subtilis*, као и квасницама (*S. cerevisiae* и *C. albicans*) [108]. Активност која се изражава кроз минималну инхибиторну концентрацију била је 0,2–0,3 mg mL⁻¹ за бактерије и 1 mg mL⁻¹ за кваснице. Показано је да графен оксид као део композитног материјала уз Ag и зеолит доприноси додатно антибактеријској ефикасности за сојеве бактерија *E. coli* (>97%) и за *S. Aureus* (>92%) што је важно за потенцијалну примену ових материјала у изради коштаног импланта [109]. Комерцијално доступан Ag-зеолит који се користи као пунилац у полиестру, полиуретану и силиконској гуми, је испитиван као антимикуробни агенс за сојеве бактерија *S. aureus* и *P. aeruginosa* и на квасницу *Candida tropicalis* [110] и показано је да увођење сребра јонском изменом у решетку зеолита доприноси антимикуробној активности полиуретана и силиконске гуме, као и да антимикуробна активност материјала расте са порастом удела Ag-зеолита у материјалу.

Примена хетерополи једињења се опсежно испитује у медицини [10], као и њихова антимикуробна, антитуморна [111] и антивирална својства [9]. Антибактеријска активност полиоксоволфрамата и полиоксомолибдата испитивана је према грам негативној бактерији *Helicobacter pylori*, а резултати су показали да полиоксоволфрамати имају већи

антибактеријски капацитет у односу полиоксомолибдате, чак и при јако киселим условима [112].

Истраживање *Бијелић* и сарадника показало је да ПОМ показују антибактеријска својства према грам позитивним и грам негативним бактеријама. Ова једињења поседују антимикуробна својства као самосталне компоненте, али показују и изражен сингеријски ефекат када се примене са различитим антибактеријским агенсима [113]. Показали су антимикуробна својства и као компоненте у композитним материјалима као што су хитозан [114], аминокиселине [115], пептиди [116] и ПОМ једињења модификована јонима сребра [117] и злата [118].

Материјал на бази ПОМ са јонима Cu (II) и полимлечном киселином синтетисан је у виду филма. Антимикуробна активност филма, испитивана је агар дифузионим тестом, добијене су значајне вредности минималне инхибиторне концентрације (МИК) од $250 \mu\text{g mL}^{-1}$ према *E. coli*. Ови резултати указују на потенцијалну примену ових композита у здравству у виду медицинске опреме и као премаз површина [119].

1.4.2. Адсорпција пестицида

Пестициди представљају широко присутне и опасне загађујуће супстанце у водама. Под појмом пестициди се подразумевају сва једињења органског, неорганског и природног порекла која се примењују у шумарству, пољопривредној и прехрамбеној индустрији као и јавном здрављу, ради уништавања штетних организама, контроле популације инсеката и глодара, сузбијање корова и регулисање раста биљака. Могу се поделити према примени: инсектициди, хербициди, родентициди, фунгициди, алгициди и други. Према хемијској структури, разликујемо неорганске и органске, а могу бити деривати различитих једињења као што су нитрофеноли, органофосфати, карбамати итд.

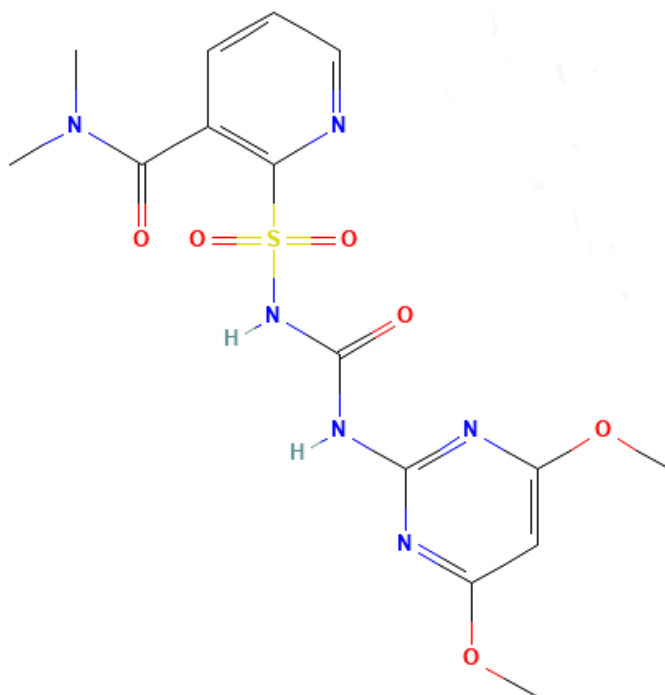
Осим адсорпцијом [120], која је захваљујући својој економичности, ефективности и погодности за животну средину најчешће применљивана, пестициди се могу уклањати и другим методама као што су фотокаталитичка деградација [121], оксидациони процеси [122], ензимска биоразградња [123]. Добијање нових функционалних композитних материјала велике специфичне површине, порозности, добре стабилности, са значајном количином/врстом активних центара, доприноси постизању веће ефикасности у уклањању загађујућих материја из воде процесима адсорпције.

Хетерополи једињења *Keggin*-овог типа су добри прекурсори композитних материјала за адсорпционе примене због њихових изванредних хемијских карактеристика, стабилности, комерцијалне доступности и економичности. С циљем унапређивања мале специфичне површине и растворљивости ових једињења све већи број студија се бави синтетисањем модификованих хетерополи једињења, инкорпорацијом катјона и одређених функционалних група и/или депоновањем на различите носаче. Зеолити су се показали као погодни носачи за хетерополи једињења, али и за различите пестициде. Модификовани зеолити се користе и као носачи различитих пестицида, чиме се пестициди отпуштају спорије, што утиче на њихову ефикасност и заостајање у земљишту, а тиме и на количину доспевања пестицида у подземне воде [124].

Ефикасност композитних материјала у адсорпцији пестицида, зависи осим састава материјала и његове структуре, од низа фактора као што су количина адсорбента, киселост раствора, почетна концентрација адсорбата и други експериментални услови, због чега је потребно њихово детаљно испитивање.

У литератури постоји велики број публикација које се односе на адсорпције различитих пестицида. У овој тези адсорпциона својстава су испитивана за два пестицида из групе хербицида, никосулфурон и глифосат.

Никосулфурон ($C_{15}H_{18}N_6O_6S$) је селективни хербицид класе пиримидинил-сулфонил-уреа. Структура сулфонил-уреа се заснива на арил-радикалу и хетероцикличном прстену, који су међусобно повезани сулфонил-уреа мостом. Никосулфурон се разликује се од осталих хербицида сулфонил-уреа групе према структури, наиме на левој страни сулфонил-уреа моста уместо бензена налази се пиридин, на којем је лоцирана карбоксамидна група [125]. Овај хербицид се апсорбује преко листа и корена биљке, а употребљава се за сузбијање једногодишњих и вишегодишњих травних корова. Никосулфурон је безбојни кристал велике молекулске масе ($M_r = 410,4$) и растворљивости $7,5 \text{ g L}^{-1}$. Хемијска структура никосулфурана приказана је на Слици 14.



Слика 14. Хемијска структура никосулфурана [126]

При третирању усева потрошња никосулфурана је релативно ниска и износи 35 до 70 g по хектару. Никосулфурон има низак потенцијал контаминације подземних вода, ниску токсичност и минималан утицај на животну средину.

Повећана употреба сулфонил-уреа чини групу ових пестицида потенцијалним загађујућим супстанцама у подземним и површинским водама. Деградацијом никосулфурана производи се пет различитих метаболита, који се не сматрају токсичним за сисаре. Међутим, сулфонил-уреа су фитотоксичне, и при хроничној изложености могу утицати на раст осетљивих усева, те је неопходно утврдити могућности њиховог уклањања из воде.

За уклањање никосулфурана из животне средине испитивани су различити материјали. Биоугаљ добијен од пољопривредног отпада активиран са KOH, је испитиван за потенцијалну примену у уклањању никосулфурана из земљишта и подземних вода [127]. Фотокаталитичка деградација никосулфурана испитивана помоћу TiO₂ као катализатора под УЛ светлости таласне дужине од 315 до 300 nm, експерименти су показали да присуство соли, односно катјона и анјона инхибира реакцију. Утицај катјона је опадао у низу Na⁺ > Ca²⁺ > Al³⁺, док је утицај анјона опадао у низу Cl⁻ > SO₄²⁻ > F⁻ > NO₃⁻ [128].

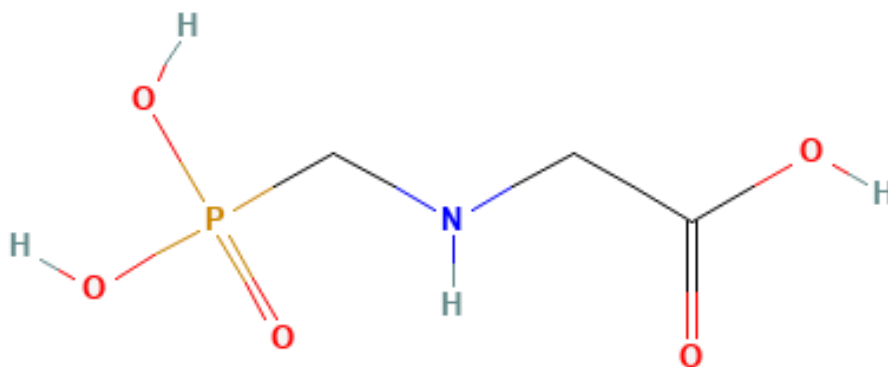
Показано је да се никосулфурон јако и иреверзибилно адсорбује на негативно наелектрисаној површини глине [129], као и да се за ефикасно уклањање може искористити калцинирани Mg–Al оксид (хидроталцит) уз могућност регенерисања адсорбенса [130].

Зеолити и материјали на њиховој бази, такође заузимају значајно место у овој намени. Никосулфурон се може ефикасно уклонити из водених раствора композитима полианилина и ВЕА зеолита. Измерени адсорпциони капацитети у испитивању Јевремовић и сарадника, варирали су у опсегу 5–25 mg никосулфурана по граму адсорбенса. Ова студија је показала да су хомогеност активних центара и састав композитног материјала одговорни за добре адсорпционе капацитете [131].

Композити ВЕА зеолита и HPW су испитивани као адсорбенси никосулфурана. Како се *Keggin*-ов анјон због своје величине не може инкорпорирати унутар пора ВЕА зеолита, он се депонује на површини алуминосиликатне мреже [105, 132]. Композитни узорци су ефикаснији у адсорпцији никосулфурана, у поређењу са прекурсорима, HPW и ВЕА зеолитом. Такође, адсорпциони капацитети су значајно већи у односу на активни угаљ, који је познат као одличан адсорбент. Показано је да су хомогено дисперговање полианјона на површини зеолита и дистрибуција активних места од суштинског значаја за адсорпцију никосулфурана [100].

Јевремовић и сарадници су испитивали композите K₃PW и ZSM-5 зеолита, за адсорпцију никосулфурана, али и њихову каталитичку активност. Примењене су различите методе синтезе узорка и уз коришћење зеолита са различитим односом Si/Al (30, 50 и 80) у циљу одређивања утицаја синтезе на формирање активних центара неопходних за адсорпцију и катализу. Рендгеноструктурна анализа је потврдила да је структура *Keggin*-овог анјона остаје неизмењена у композитима. Однос Si/Al у зеолиту као и третман након синтезе узорка има утицај на формирање активних центара на површини узорка. Показано је заједничко каталитичко дејство *Brønsted*-ових центара присутних у зеолиту и *Lewis*-ових и *Brønsted*-ових центара који припадају калијум-волфрамофосфату. Комбинација активних центара присутних у композитном материјалу има позитиван ефекат на њихову стабилност и реактивност у реакцији дехидратације етанола. Узорак који је показао најбоље резултате у конверзији и селективности за производњу етена, је такође постигао и најбољу адсорпцију никосулфурана од испитиваних узорка, потврђујући бифункционалност овог материјала [133].

Глифосат (C₃H₈NO₅P), дериват аминокиселине глицина је неселективни системски хербицид, класе орѓанофосфорних хербицида. Глифосат је бели прах без мириса, ниске молекулске масе (M_r = 169) и врло је растворан у води. Овај пестицид се примењује за сузбијање великог броја једногодишњих травних и широколисних корова, као и вишегодишњих корова с дубоким кореном, ризомима и кртолама, а најчешће се користи у форми изопропил-амино соли. Структура глифосата приказана је на Слици 15.



Слика 15. Структурна формула глифосата [134]

Америчка агенција за заштиту животне средине (ЕРА) класификовала је глифосат као ниско токсичан. Организација за храну и пољопривреду (FAO) је 2005. године је класификовала глифосат и аминотетилфосфонску киселину (АМРА), дериват глифосата, као потенцијално токсичне и опасне. Наиме глифосат се задржава у земљишту и може доспети у ланац исхране људи и животиња путем подземних вода.

Адсорпција глифосата испитивана је на разним материјалима као што су индустријске отпадне воде [135], графени допирани атомима Cu, O и Pd [136], модификоване угљеничне нанотубе [137], руде гвожђа [138], метални оксиди [139], глине [140] и мезопорозни силикати [141].

Резултати студије *Zavareh* и сарадника, који су испитивали адсорпцију глифосата на LTA зеолиту са јонски измењеним катјонима Cu^{2+} , су показали да модификовани зеолит има већу адсорпциону ефикасност од немодификованог зеолита, док су оба узорка показала боље адсорпционе способности у киселим растворима [142].

Теоријским моделовањем испитивана је адсорпција глифосата на *Lewis*-овим киселим центрима зеолита BEA, FAU, ZSM-5 и MOR модификованим металима. Резултати су показали да Hf-BEA има највећу енергију адсорпције у односу на претходно поменуте зеолите. Резултати ове студије указују на важност јачине *Lewis*-ових киселих центара зеолита у адсорпцији глифосата [143].

У примени композитних материјала као главни проблем се јавља испирање активне компоненте, сходно томе од значаја је синтетисати композите који су стабилни у води. Припрема нерастворне соли, калијум-волфрамофосфата на BEA зеолиту ($\text{K}_3\text{PW/BEA}$) рађена је *in situ* синтезом. Јони калијума су уведени у алуминосиликатну решетку BEA зеолита јонском изменом, након чега је додавана неопходна количина HPW у циљу добијања неутралне соли. Припремљени узорци испитивани су на адсорпцију пестицида глифосата из водених раствора. Вибрациона спектроскопија је потврдила да је структура *Keggin*-овог анјона остала неизмењена и да се везивање калијум-волфрамофосфата за зеолит одиграва преко терминалног O_d кисеоника. Испитивање адсорпционих својства ових композитних материјала је показало да процес припреме узорака има значајан утицај на адсорпцију глифосата, јер су калцинисани узорци показали далеко боље адсорпционе капацитете од само сушених композита [101].

1.4.3. Катализа

Примена хетерополи једињења у катализи је веома присутна због њихових изванредних особина као што су киселост, термална стабилност и редокс потенцијал. Хетерополи једињења могу ефикасно деловати како у хетерогеним тако и у хомогеним условима. Испирање вофрамофосфорне киселине у поларним растварачима у многоме отежава њихову примену као активне фазе, стога су соли волфрамофосфорне киселине које су нерастворне у води погодније за примену у катализи [144]. *Pizzio* и сарадници су синтетисали K^+ и Cs^+ парцијално супституисане соли HPW, и испитивали њихову каталитичку активност у реакцији естерификације сирћетне киселине и изоамил алкохола за добијање изоамил ацетата. Њихови резултати су показали да парцијално супституисане соли имају већу специфичну површину у поређењу са њиховим полазним једињењима, као и да калијум-волфрамофосфат поседује мању специфичну површину у односу на цезијум. Мања специфична површина калијума потиче од разлике у радијусу катјона, како је цезијумов катјон већег дијаметра то је и специфична површина већа, исти тренд прате и парцијално супституисане соли. Већа специфична површина у највећем уделу, по прорачуну аутора 80%, потиче од микропора формираних супституцијом протона волфрамофосфорне киселине

јонима K^+ или Cs^+ . Инфрацрвена спектроскопија је потврдила *Keggin*-ову структуру у синтетисаним солима, а примећено је цепање $W-O_d$ траке које се може приписати директним интеракцијама између полианјона и супституисаног катјона [145].

$Ag_3PW_{12}O_{40}$ је показала изузетну каталитичку активност, као потенцијални катализатор у реакцији дехидратације етанола и добијању етилена. Утицај релативне влажности ваздуха на каталитичку активност $Ag_3PW_{12}O_{40}$ и $Ag_3PMo_{12}O_{40}$ испитиван је у гасној фази дехидратације етанола. Реакција је испитивана при релативним влажностима од 2% и 9%, у температурском опсегу од 100 до 220 °C. Утицај релативне влажности ваздуха практично није имао утицај на $Ag_3PMo_{12}O_{40}$ док се разлика у постигнутој конверзији за $Ag_3PW_{12}O_{40}$ показала значајном у целом температурском опсегу. При релативној влажности од 2%, постигнута је конверзија од 26,5%, док је при релативној влажности од 9% постигнута конверзија од 87%. Селективност за производе добијене овом реакцијом зависи од адендног атома и релативне влажности ваздуха, па при релативној влажности од 9% реакција почиње на температури од 100 °C и селективност $Ag_3PW_{12}O_{40}$ за етилен расте и достиже 99,2%. Аутори су рендгенско дифракционим мерењима показали да $Ag_3PW_{12}O_{40}$ и $Ag_3PMo_{12}O_{40}$ могу постојати у две форме зависно од температуре, док су XPS мерења показала да је релативна влажност од 9% довољна да стабилизује површински састав $Ag_3PW_{12}O_{40}$. Претпостављено је да уклањање хидратисаног сребра са површине $Ag_3PW_{12}O_{40}$ умањује број доступних протона што резултује у нижој конверзији за етанол, али нема утицаја на селективност за етилен [146].

Matachowski и сарадници су такође учили ефекат који има релативна влажност ваздуха на катализатор $Ag_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$, у реакцији дехидратације етанола и потврдили постојање две различите форме $Ag_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$, зависно од температуре. При температурама већим од 200 °C сребро губи молекуле воде, и долази до промене структуре, такође је примећено да при хлађењу соли до 20 °C она успоставља своју пређашњу структуру [147].

Pamin и сарадници су испитивали импрегнацију HPW на Y зеолит из водене суспензије, а карактеризација узорака извршена је рендгенском дифракцијом, термогравиметријом, инфрацрвеном спектроскопијом и МАС-NMR спектроскопијом. Показано је да су два типа *Keggin*-ових јединица присутне на површини зеолита, оне које снажно интерагују са хидроксилним групама зеолита, чији је удео мањи, и оне које интерагују слабо са зеолитом, а које у већој мери прекривају површину зеолита. Праћена је реакција трансформације m-ксилена изомеризацијом, диспропорционацијом и деалкилацијом. Депозиција волфрамофосфорне киселине је резултовала у великом порасту селективности за диспропорционацију, која расте са покривеношћу површине. Закључено је да са повећањем удела хетерополи киселине на површини зеолита, генерише се и већи број активних центара [102].

Естерификација олеинске киселине метанолом, каталисана HPW на BEA зеолиту, испитивана је од стране *Patel-a* и сарадника. У циљу оптимизације експеримента испитивани су различити параметри као што су концентрација катализатора, однос киселина/алкохол и температура ради добијања што бољег степена конверзије. Добијене вредности конверзије износиле су 84%, истакнута је и потенцијална поновна употреба овог катализатора [148]. *Narkhede* и *Patel* су такође испитивали синтезу рециклираног катализатора монолакунарног $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ (SiW_{11}) на BEA зеолиту, у реакцији естерификације олеинске киселине метанолом. Ова студија је показала да катализатор може бити поновно употребљен без губитака каталитичке активности или испирања [149].

Holclajtner-Antunović и сарадници су испитивали синтезу и каталитичку примену композита сребро-волфрамофосфата (AgPW) на SBA-15 зеолиту и TiO₂, као и саме киселине (HPW) на поменутиим носачима. Успешна синтеза композита потврђена је раманском и инфрацрвеном спектроскопијом, док су СЕМ и метода рендгенске дифракције показале да су *Keggin*-ови анјони униформно дисперговани на носачу. Каталитичка студија је показала да композити AgPW и HPW на носачима SBA-15 и TiO₂ показују високу конверзију и селективност ка реакцији дехидратације етанола, али да су композити HPW имали тенденцију ка опадању активности због испирања активне фазе у поларном растварачу [150].

BEA зеолити су успешно примењени као носачи *Keggin*-овог анјона, а како овај анјон не може попунити шупљине зеолита због своје величине, он је диспергован на његовој површини. *Jović* и сарадници су током испитивања импрегнације HPW на BEA зеолиту уочили да при већем уделу HPW долази чешће до формирања агломерата на његовој површини, као и да су композитни узорци са мањим уделом киселине хомогени, односно да се са већим уделом волфрамофосфорне киселине мења морфологија површине композита. Каталитичка активност је испитивана за реакцију дехидратације етанола где је уочено да композити са мањим уделом волфрамофосфорне киселине показују бољу конверзију. Ови резултати се могу приписати бољој приступачности активних центара HPW и већој специфичној површини узорака са мањим уделом киселине. Аутори ове студије су претпоставили да при већем уделу киселине, њени молекули блокирају активне центре на зеолитској структури, и тиме умањују њихову приступачност за молекуле етанола [132].

2. Циљ докторске дисертације

Циљ докторске дисертације је припрема нових композитних материјала од прекурсора: катјона сребра, волфрамофосфатног ањона и ВЕА зеолита, применом различитих процедура припреме, а у циљу оптимизације експерименталних процедура за добијање материјала погодних за примене у адсорпцији и катализи и као антимикуробног и антиоксидативног агенса.

Специфични циљеви су:

- синтеза нових композита поступцима који укључују двостепену импрегнацију, јонску измену, као и физичко мешање прекурсора без присуства растварача;
- карактеризација добијених материјала методама вибрационе спектроскопије, термогравиметријске (ДТА-ТГ) анализе, температурски-програмиране десорпције амонијака (ТПД-NH₃) и микроскопијом атомских сила (АФМ);
- адсорпција пестицида из групе хербицида (никосулфурана и глифосата) из водених раствора на новосинтетисаним материјалима;
- испитивање антибактеријске и антиоксидативне активности прекурсора и синтетисаних композита, без и у присуству пестицида;
- испитивање могућности примене композита као катализатора у реакцији производње етилена.

3. Материјали и експерименталне методе

3.1. Прекурсори

Синтетички ВЕА зеолит (Zeolyst International-CP814E), са амонијум јоном као ванмрежним катјоном, коришћен је као један од полазних материјала за припрему композита. Молски однос $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ код ВЕА зеолита износи 25 док је његова специфична површина, према произвођачкој спецификацији $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Зеолит је термички третиран на $550 \text{ }^\circ\text{C}$ током 5 сати да би се превео у форму НВЕА [151].

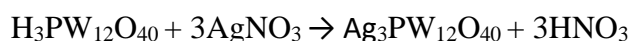
Затим је НВЕА зеолит преведен у AgВЕА облик методом јонске измене у раствору AgNO_3 (р.а. Centrohem). За потпуну измену H^+ јона, јонима Ag^+ , коришћена је стехиометријска количина AgNO_3 . Укупна запремина суспензије је била 1 L, а маса НВЕА зеолита, 5 g. Мешање је вршено на 1000 обрта по минути, током седам дана у одсуству светла. Затим је тако добијена суспензија AgВЕА филтрирана и испирана дејонизованом водом, а затим сушена на ваздуху три сата на $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Хидрат α -додекаволфрамфосфорне киселине, $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HPW) синтетисан је у складу са процедуром *Rosenheim*-а и *Janicke*-а [152]. 50 g $\text{Na}_2\text{WO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) је растворено у 50 mL млаке дестиловане воде. У овај раствор, уз непрестано мешање, полако је додата смеша 5 mL 80% H_3PO_4 (Merck) и 40 mL концентроване HCl (Merck). Раствор је потом остављен док се није слегао талог, који је затим одвојен од раствора декантовањем. Одвојеном талогу је додато 60 mL млаке воде. Растворени талог је пренешен у левак за одвајање (екстракцију) и додато му је 20 mL HCl и 25 mL етра (Merck). Након снажног мућкања, уз повремено отварање славине, левак је одложен да се раздвоје слојеви. Горња фаза је етар засићен водом, средња фаза је водени слој и доња фаза је вода засићена етром и поликиселином. Доњи слој је одвојен и остављен да искристалише. Транспарентни, безбојни кристали су извађени из матичног раствора, а затим још једном рекристалисани након растварања у минималној количини дестиловане воде.

Да би се добио хексахидрат $\text{HPW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, који је стабилан и погодан за одмеравање, кристали су извађени из матичног раствора, просушени на ваздуху, а затим одгревани на $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, током 2 сата [152]. Након тога је добијени хексахидрат чуван у ексикатору.

3.1.1. Синтеза $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Сребро-волфрамфосфат ($\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) синтетисан је стандардном титрационом методом према реакцији:



Реакција је извођена у одсуству светла на собној температури. Водени раствор AgNO_3 (0,04 M) укупне запремине 25,1 mL, додаван је брзином од око 1 mL min^{-1} у 3,35 mL воденог раствора HPW (0,1 M). Добијени раствор мешан је током 2 сата на магнетној мешалици при брзини од 600 обртаја по минути. Формиран је бели колоидни раствор, чијим је упаравањем на температури од $110 \text{ }^\circ\text{C}$ добијен сребро-волфрамфосфат (AgPW).

3.2. Припрема композита

Композитни узорци су припремани у складу са три различите процедуре: двостепена импрегнација, јонска измена и припрема меше, мешањем прекурсора без присуства

растварача. Све процедуре су спроведене на начин да однос AgPW и HBEA у добијеним композитима буде 1:10; 1:4 или 1:2, односно да маса AgPW у односу на масу зеолита буде 10, 25 или 50%, што одговара уделима AgPW у композиту 9, 20 или 33%, тим редоследом.

3.2.1. Двостепена импрегнација

Три суспензије са различитим масеним односима HBEA и AgNO₃ припремљене су уз минимално излагање узорака светлости, на собној температури. Мешано је по 1 g HBEA зеолита, одговарајућа количина AgNO₃ (Табела 3.) и по 40 mL дестиловане воде. Суспензије су мешане уз помоћ магнетне мешалице на 600 обрта по минути, током 2 сата, након чега су одложене да старе 24 сата. Након 24 сата, у сваку суспензију је додата одговарајућа количина HPW (Табела 3.) да би се добили масени односи AgPW/BEA, 1:10; 1:4 и 1:2. Суспензије су потом мешане на магнетној мешалици током 2 сата, одложене да старе 24 сата, након чега су упарене у сушници на 110 °C. Узорци припремљени по овој процедури означени су као VAgPW-D.

Табела 3. Масе HBEA, AgNO₃ и HPW коришћене за припрему узорака добијених двостепеном импрегнацијом

Маса (g)	AgPW/BEA		
	1:10	1:4	1:2
HBEA	1,0	1,0	1,0
AgNO ₃	0,0154	0,0385	0,0770
HPW	0,0903	0,2258	0,4515

3.2.2. Јонска измена

Узорак AgBEA, претходно добијен јонском изменом, је импрегниран са одговарајућом запремином 0,1 M раствора HPW у циљу добијања одређеног масеног односа AgPW/BEA (1:10; 1:4 и 1:2), према Табели 4. Процедура је изведена у одсуству светлости при собној температури након чега су добијене суспензије мешане на магнетној мешалици током 2 сата, одложене да старе током 24 сата, након чега су упарене у сушници на 110 °C. Узорци припремљени по овој процедури означени су као VAgPW-J.

Табела 4. Масе AgBEA и HPW коришћене за припрему узорака добијених јонском изменом

Маса (g)	AgPW/BEA		
	1:10	1:4	1:2
AgBEA	1,0	1,0	1,0
HPW	0,0903	0,2258	0,4515

3.2.3. Механичке смеше AgPW и HBEA зеолита

Одговарајуће масе AgPW соли и HBEA зеолита (у Табели 5. приказане су масе коришћене за припрему циљаног масеног односа AgPW/BEA) хомогенизоване су у авану, без додавања растварача. Узорци припремљени по овој процедури су означени BAgPW-M.

Табела 5 Маса HBEA и AgPW коришћене за припрему механичких смеша узорака

Маса (g)	AgPW/BEA		
	1:10	1:4	1:2
HBEA	0,65	0,65	0,65
AgPW	0,0650	0,1625	0,3250

Сви узорци су до коришћења чувани у ексикатору над силика-гелом у условима константне влажности.

3.2.4. Систематизација узорака

У Табели 6 приказан је преглед полазних компоненти и синтетисаних узорака са њиховим ознакама и методама припреме који су испитиване у тези.

Табела 6. Списак узорака са њиховим скраћеним називима и методама припреме

Скраћеница	Узорак	Метода
НВЕА	НВЕА зеолит	термички третман амонијачне форме
AgBEA	AgBEA зеолит	јонска измена водоничне форме
HPW	$H_3PW_{12}O_{40}$	синтеза
AgPW	$Ag_3PW_{12}O_{40}$	синтеза
BAgPW-D/l	Композит AgPW:BEA / 1:10	двостепена импрегнација
BAgPW-D/m	Композит AgPW:BEA / 1:4	двостепена импрегнација
BAgPW-D/h	Композит AgPW:BEA / 1:2	двостепена импрегнација
BAgPW-J/l	Композит HPW:AgBEA / 1:10	јонска измена / импрегнација
BAgPW-J/m	Композит HPW:AgBEA / 1:4	јонска измена / импрегнација
BAgPW-J/h	Композит HPW:AgBEA / 1:2	јонска измена / импрегнација
BAgPW-M/l	AgPW:BEA / 1:10	механичко мешање прекурсора
BAgPW-M/m	AgPW:BEA / 1:4	механичко мешање прекурсора
BAgPW-M/h	AgPW:BEA / 1:2	механичко мешање прекурсора

l- (eng. low content) низак удео AgPW; m- (eng. medium content) средњи удео AgPW; h – (eng. high content) висок удео AgPW.

Узорци који су накнадно и термички третирани (калцинисани) на 300 °C обележени су звездом (*) на крају ознаке узорка.

3.3. Методе за карактеризацију узорака

3.3.1. Микроскопија атомских сила

Промене у морфологији свих припремљених узорака испитиване су микроскопијом атомских сила (АФМ) на NTEGRA Prima микроскопу (NT-MDT Spectrum Instruments). Ова метода се користи за карактеризацију и структурну анализу, при којој се добија слика и 3D профил површине испитиваног узорка на нанометарском нивоу. Мерења се врше од тачке до тачке након чега се формира снимак површине. Вредности измерених интензитета силе се користе ради реконструкције микрогеометријских неправилности испупчења и удубљења на површини узорка, подаци свих испитиваних тачака се преводе у снимак испитиване површине. Ова метода се може применити за добијање информација о величини, облику, структури и агломерацији узорака.

Узорци су првобитно дисперговани у води на собној температури и остављени да се суше на ваздуху да би се добио танак филм за снимање. Сви узорци снимани су у наизменичном (енг., *tapping*) моду, а за снимање је коришћена је алуминијумом превучена силицијумска сонда, са константом еластичности од $3,5 \text{ N m}^{-1}$ и резонантном фреквенцијом 74 kHz.

Слике су добијене помоћу програма Nova Pх са интегрисаним ScanT модулом. За анализу слика је коришћен Image Analysis P9 softver.

3.3.2. Инфрацрвена спектроскопија

Композитни материјали синтетисани различитим методама, као и њихови прекурсори испитивани су коришћењем инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (ФТИР). Узорци су чувани у ексикатору пре снимања на ИЦ спектрометру (*Avatar, 370, Thermo Nicolet*). Коришћене су две технике припреме узорка. Узорци су пресовани у KBr пастиле уз вакумирање калупа, од 150 mg стопљеног и спрашеног KBr и 1 mg чврстог узорка. Овако припремљени узорци снимани су у опсегу од 1500 до 400 cm^{-1} , са резолуцијом од 2 cm^{-1} и са 64 снимка. Техника суспензије је коришћена за снимање спектра у опсегу од 4000 до 1500 cm^{-1} коришћењем пасте од флуоролуба (флуороугљеника) са узорком која је распоређена у облику танког филма између KBr прозора.

3.3.3. Раманска спектроскопија

Рамански спектри испитиваних узорака су снимани на инструменту DXR Raman Microscope (*Thermo Scientific*). Спектри су снимани са експозицијом 10 s, бројем понављања 10/60, решетком са 900 прореза по mm и спектрографском апертуром од 50 μm . Снага ласера таласне дужине 532 nm на узорку је била константна, 10 mW. Коришћен је Thermo Scientific OMNIC софтверски пакет за сакупљање и обраду спектра.

3.4. Адсорпција пестицида

3.4.1. Адсорпција никосулфурона

Припремљен је полазни раствор никосулфурона концентрације 100 mg L^{-1} , а рН вредност раствора је подешена на 5 помоћу хлороводоничне киселине (HCl) и натријум хидроксида (NaOH). Припремљена је серија раствора од 75, 50, 30, 20 и 10 mg L^{-1} , разблажењем полазног раствора. Мерења су изведена у 6 одвојених серија. Прве три серије рађене су са запремином суспензије од 2 mL, док су друге три серије рађене са запремином суспензије од 10 mL. У сваки раствор је суспендовано 0,02 g испитиваног узорка. Припремљени узорци за адсорпциони тест мешани су током 20 сата на мешалици (OLS200 Grant Instruments) при брзини од 110 обрта по минути на температури од $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Узорци су након тога центрифугирани на 13400 обрта по минути (Minispin, Eppendorf) и филтрирани кроз $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ најлонске филтере (Phenomenex).

Течном хроматографијом високих перформанси, HPLC, (Bichoff) испитивана је концентрација никосулфурона у растворима. Инјектовано је $50 \text{ }\mu\text{L}$ раствора, а мерење апсорбације је вршено на таласној дужини од 254 nm коришћењем UV/VIS Lambda детектора. Стационарну фазу је чинила колона ProntoSil C18 AQ plus (Whatman, Inc). Као елуент је коришћена смеша вода/ацетонитрил (у запреминском односу 60:40, рН = 2,5) са протоком од $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Количина никосулфурона која је адсорбована на испитиваним узорцима, је рачуната из разлике између почетне концентрације и измерене концентрације у филтрату, и изражена по граму испитиваног адсорбенса, према једначини (1):

$$q [\%] = \frac{(C_i - C_f)[\text{mg L}^{-1}] \cdot 100 [\%]}{C_i [\text{mg L}^{-1}]} \quad (1)$$

где C_i представља експериментално добијене концентрације никосулфурона у стандардним растворима, док C_f представља експериментално добијене концентрације никосулфурона у филтратима.

3.4.2. Адсорпција глифосата

Стандардни раствори глифосата су припремљени у опсегу концентрација од $100\text{--}4000 \text{ mg L}^{-1}$. Експерименти адсорпције глифосата на узорцима композита су укључивали дисперговање 5 mg узорка у 5 mL стандарда. Суспензије су мешане током 20 сати на мешалици (OLS200 Grant Instruments) при брзини од 110 обрта по минути на $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Након успостављања равнотеже суспензије су центрифугиране на 13400 обрта по минути (Minispin, Eppendorf), затим филтриране кроз $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ најлонске филтере (Phenomenex).

Течном хроматографијом високих перформанси (Bichoff уређај), испитивана је концентрација глифосата у узорцима. Инјектовано је $50 \text{ }\mu\text{L}$ раствора у хроматограф и детекција елуиране компоненте спроведена је помоћу UV-VIS Lambda детектора на таласној дужини од 200 nm. Као стационарна фаза коришћена је колона PartiSil SAX (Whatman, Inc), а као мобилна фаза је коришћена смеша фосфатни пуфер/метанол (у запреминском односу 94:4, рН = 1,9) при брзини протока $2,3 \text{ mL min}^{-1}$. Адсорбована количина глифосата рачуната је из разлике почетне и концентрације измерене у филтрату, према једначини (1).

Композитни узорци засићени глифосатом су припремљени суспендовањем композита у раствору глифосата концентрације 4000 mg L^{-1} током 20 сати. Након успостављања равнотеже узорци су одвојени из раствора центрифугирањем и остављени на филтер папиру да се суше на ваздуху пре спектралне анализе. Ови узорци су обележени додавањем слова G испред ознаке одговарајућег узорка.

Langmuir-ов, *Freundlich*-ов и *Langmuir–Freundlich*-ов модел изотерми се обично користе за фитовање података о равнотежној сорпцији [153]. Међутим, у случају адсорпције загађујућих супстанци, јавља се потреба да се узму у обзир изотерме у облику слова S [154]. Моделовање адсорпционих података, стога захтева једначине са флексибилним параметрима, као што су оригинална и модификована *Krishnamurti* изотерма [154]. Модификована *Krishnamurti* изотерма, заправо одговара широко коришћеној *Sips (Langmuir–Freundlich)* изотерми. Оригинална *Krishnamurti* изотерма [155] је дата као једначина (2) са три параметра:

$$q = \frac{N_0}{1 + k_1 \exp(-k_2 C)} \quad (2)$$

где је q концентрација адсорбоване фазе, N_0 укупна количина молекула која се може адсорбовати по јединици масе адсорбента, док је C равнотежна концентрација, а k_1 и k_2 су одговарајући параметри. Добијени подаци о адсорпцији су процењени у смислу резултата фитовања за *Langmuir*-ову, *Freundlich*-ову и *Sips*-ову изотерму. Нелинеарно фитовање експериментално добијених адсорпционих изотерми вршено је програмским језиком Python 3.9 [156] и у програму Origin 8.0.

3.5. Испитивање антиоксидативне активности

Одређивање антиоксидансног, слободно-радикалског капацитета испитиваних узорка према 2,2-дефенил-1-пикрилхидразил (DPPH) радикалу, рађено је DPPH методом [157]. DPPH• (2,2-дифенил-1-пикрилхидразил радикал) је стабилан слободни радикал због делокализације неспареног електрона у целом молекулу, тако да молекули не димеризују, као што би то био случај са осталим врстама слободних радикала. DPPH• је молекул тамнољубичасте боје, која се карактерише апсорбанцијом у етанолном раствору на 515–517 nm. При реакцији антиоксиданса са DPPH•, уз присуство водоника као донора електрона, овај радикал се редукује у DPPH, као последица ове редукције апсорпција се одиграва на нижим таласним дужинама него што је случај са DPPH•, при чему долази до обезбојавања и јављања бледо жуте боје која потиче од пикрил групе. Већи степен обезбојавања указује на веће редукционе способности.

DPPH• раствор у метанолу је припремљен у концентрацији од 0,004%. За одређивање антиоксидансног капацитета, 5 mg композитног узорка је додато у 5 mL раствора DPPH•, постепено разблаживано метанолом до 10 mL. Суспензија је снажно промућкана и остављена да се инкубира у одсуству светлости на собној температури. Иста процедура је примењена за количину узорка од 10 mg. Након 60 минута, апсорбанција је снимана на таласној дужини од 514 nm, помоћу Beckman DU 650 спектрофотометра. Сва мерења су рађена у три понављања.

Резултати су изражени као проценти инхибиције DPPH радикала, %INH, односно неутрализације слободних DPPH радикала у односу на контролни узорак. Проценти инхибиције су рачунати према једначини (3):

$$\%INH = \frac{A_{DPPH\bullet} - A_{uzorak}}{A_{DPPH\bullet}} \cdot 100 \quad (3)$$

где $A_{DPPH\bullet}$ представља апсорбанцију DPPH• раствора (5 mL DPPH стандарда помешаног са 5 mL метанола), а A_{uzorak} представља апсорбанцију узорка, након реакционог времена од 60 мин.

Ради утврђивање утицаја пестицида на антиоксидативни капацитет узорака исти експеримент је извршен у присуству глифосата у концентрацији од 100 mg L^{-1} уз коришћење 5 mg узорка.

Trolox (6-хидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоксилна киселина) је коришћен као стандардни антиоксиданс у циљу валидације методе. Установљена је линеарна зависност између концентрације Trolox стандарда и процената инхибиције ($\%INH = -0,27 + 19,79 C_{\text{Trolox}}$). Trolox еквивалент (TE) антиоксидативне способности ($(\text{mg}) \text{ Trolox стандард}/(\text{g})$ испитиваног узорка) је израчунат из дате зависности према измереним процентима инхибиције.

3.6. Припрема узорака за испитивање антимикуробне активности

За испитивање антимикуробне активности композита као и њихових полазних компоненти коришћено је осам различитих сојева микроорганизама, приказаних у Табели 7.

Табела 7. Испитивани сојеви бактерија и квасница

Грам-позитивне бактерије
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)
<i>Bacillus subtilis</i> (ATCC 6633)
<i>Enterococcus faecalis</i> (ATCC 29212)
Грам-негативне бактерије
<i>Escherichia coli</i> (ATCC 10536)
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ATCC 13883)
<i>Salmonella typhimurium</i> (ATCC 14028)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 9027)
Квасница
<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)

3.6.1. Бујон микродилуциона метода

Антимикуробна активност синтетисаних узорака и њихових прекурсора одређивана је бујон-микродилуционом методом [158]. Овом методом добијају се квантитативни резултати минималне инхибиторне концентрације (МИК). МИК представља најнижу концентрацију тестираног једињења која може да доведе до инхибиције раста микроорганизама.

Микродилуциона метода је извођена на микротитрационим плочама коју чине 96 базенчића запремине $300 \mu\text{L}$. Свака концентрација испитиваних узорака је испитивана у дубликату, уз позитивну контролу раста испитиваног соја бактерије/кваснице, односно последње две колоне у које се не додају испитивани узорци.

Узорци су суспендовани у $0,5 \text{ mL}$ дестиловане воде, хомогенизовани и дисперговани у Muller-Hinton-овом бујону, након чега су наносени на микротитрациону плочу у

вредностима од 1000,0 до 31,2 mg mL⁻¹. Бактерије су инокулисане користећи *Muller-Hinton*-ов бујон и *Sabourad dextrose* бујон (HiMedia Laboratories Pvt Ltd.) за *Candida albicans*. Микродилуциони тест извођен је уз присуство индикатора бактеријског раста, трифенилтетразолијум–хлорида (ТТС), редокс индикатора који је безбојан, а под утицајем ензимске редукције у ћелији прелази у црвени 1,3,5 трифенилформазан.

Одређивање концентрације сребра у течной фази суспензија

Филтрати за анализу су припремљени суспендовањем по 30 mg узорка у 15 mL дејонизоване воде, држањем 5 мин у ултразвучном купатилу и коначно филтрирањем кроз 0,45 µm најлонске филтере (Phenomenex) након 24 сата. Удео Ag⁺ у филтратима одређен је пламеним атомским апсорпционим спектрометром (ААС) (Perkin-Elmer AAnalyst 700) [159]. Аналитичка линија од 328,1 nm је генерисана помоћу лампе са шупљом катодом са улазном струјом од 3,5 mA и пропуштеним спектралним интервалом од 0,7 nm. Узорци су уведени високо прецизним распршивачем у распршивачку комору.

3.7. Температурски програмирана десорпција амонијака

Температурски програмирана десорпција амонијака (ТПД-NH₃) је метода карактеризације материјала која се користи за проучавање површинских својстава катализатора, адсорбента и других материјала. Ова техника се заснива на адсорпцији једне или више молекулских врста у површинском слоју узорка при различитим температурским опсезима или на контролисаном линеарном загревању узорка и праћењу гасних врста које се ослобађају у вакуум и симултано одводе до масеног анализатора. Сигнал представља промена притиска ослобођене врсте у функцији времена или температуре. Добијени подаци, односно пикови, су такви да је површина испод пика пропорционална количини десорбоване врсте, док је положај пика у вези са енталпијом десорпције, односно јачином везе између десорбоване врсте и површине узорка.

Температурски програмирана десорпција амонијака (ТПД-NH₃) изведена је на инструменту за термалну анализу Mattler TGA/SDTA 851/LF/1100 у опсегу температуре од 100 до 600 °C. Систем за термалну анализу комбинован је са Pfeiffer-Vacuum-Thermo Star масеним спектрометром, са радном температуром 200 °C. Око 20 mg узорка је коришћено за мерења у посудама од нерђајућег челика запремине 150 µL.

Експеримент је обухватао четири корака – предтретман, адсорпцију амонијака, десорпцију физисорбованог амонијака и температурски програмирану десорпцију амонијака. Узорци су пре ТПД анализе, третиран на температури од 300 °C током 15 минута у протоку чистог ваздуха, да би се уклонила адсорбована вода и друге испарљиве материје, а затим хлађени у протоку азота до 100 °C. Након предтретмана узорци су били изложени протоку смеше (азота и водене паре) од 50 mL min⁻¹, до успостављања константне масе (~75 min). Затим је узорак испиран азотом током 45 min, без промене температуре да би се уклонио физисорбовани амонијак. Температурски програмирана десорпција амонијака је спроведена постепеним загревањем од 100 °C до 600 °C (10 °C min⁻¹) у протоку азота (50 mL min⁻¹). Рађена су два експеримента, први у коме је одређен губитак масе који потиче од десорпције воде и амонијака, и други, који одговара само десорпцији воде. На основу разлике вредности ових губитака масе, добијена је маса која стехиометријски одговара количини киселих центара. Јачина киселих центара узорка је изражена у милимоловима киселих центара по граму узорка, према једначини (4):

$$\text{киселост} = W [\text{mg}] \cdot \frac{\left(\frac{1}{17 [\text{g mol}^{-1}]}\right)}{m_{\text{pretr.}} [\text{g}]} \quad (4)$$

где W представља стехиометријску вредност киселости узорка, док $m_{\text{pretr.}}$ представља масу узорка након предтретмана.

3.8. Каталитички тест

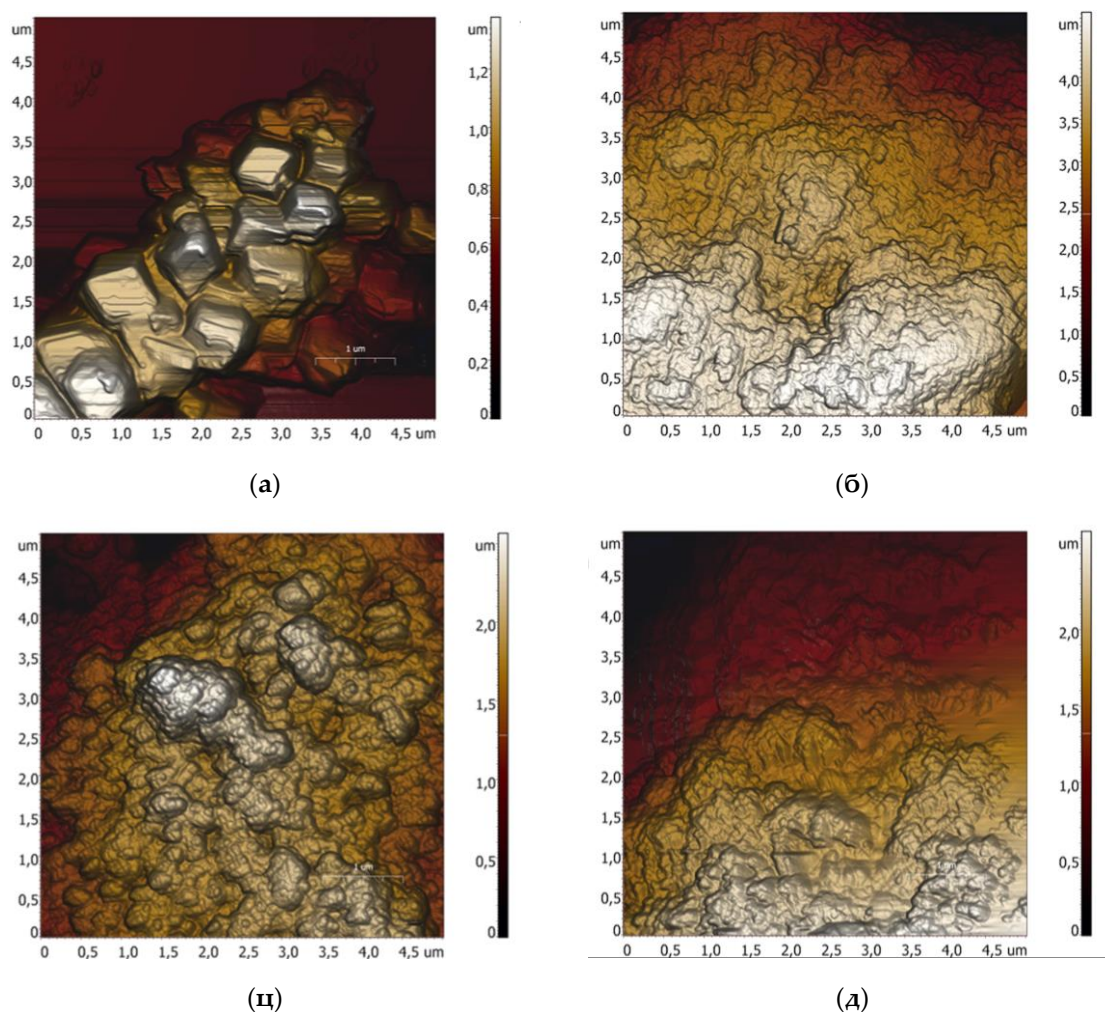
Каталитичка активност узорака је тестирана у гасној фази, при атмосферском притиску и температури од 300 °C за реакцију дехидратације етанола. Реакција је изведена у диференцијалном проточном реактору, који је смештен у тубуларној пећи. Узорак масе 100 g смештен је у средњи део реактора, а течни етанол је увођен шприцем, при протоку од 1,2 mL h⁻¹, у испаривач (претходно загрејан на 150 °C) где је мешан са азотом и ваздухом при односу EtOH:N₂:O₂ = 1:3,5:0,4. Брзина протока гасне фазе је одржавана константном и износила је 30 mL min⁻¹. Продукти реакције су анализирани коришћењем Hewlett Packard 5890 гасног хроматографа опремљеног са пламено-јонизујућим детектором (FID) и Porapac QS колоном.

4. Резултати и дискусија

4.1. Карактеризација узорака

4.1.1. Микроскопија атомских сила (АФМ)

Промене у површинској морфологији синтетисаних узорака испитиване су микроскопијом атомских сила (АФМ) [160]. Микрографије узорка AgPW, AgBEA, VAgPW-D/m и VAgPW-M/m приказане су на Слици 15. Величина *Keggin*-овог ањона, односно његове примарне структуре износи 1,2 nm. Секундарна и терцијарна структура хетерополи једињења, организоване су тако да осим *Keggin*-овог ањона садрже и контра-јон, воду и друге молекуле. Морфологија честица AgPW соли зависи од контра-јона, температуре, старења као и других експерименталних параметара и процедура које су примењене током синтезе [161]. Микрографије AgPW снимане АФМ-ом показују да ова со формира агрегате кубичних облика (не потпуно идеалне), који су просечне величине од око 500 nm. AgBEA зеолит са друге стране има површину која се састоји од неравних слојева. Добијени резултати указују да сви припремљени композитни узорци имају површинске карактеристике сличне AgBEA. Код узорака припремљених двостепеном импрегнацијом и јонском изменом нису уочени велики агломерати соли, док се код механичких смеша они уочавају. Равномерна дистрибуција активне фазе AgPW у композитним узорцима која је добијена у случају узорака припремљених двостепеном импрегнацијом и јонском изменом, је значајна за приступачност активних центара у адсорпцији и катализи.



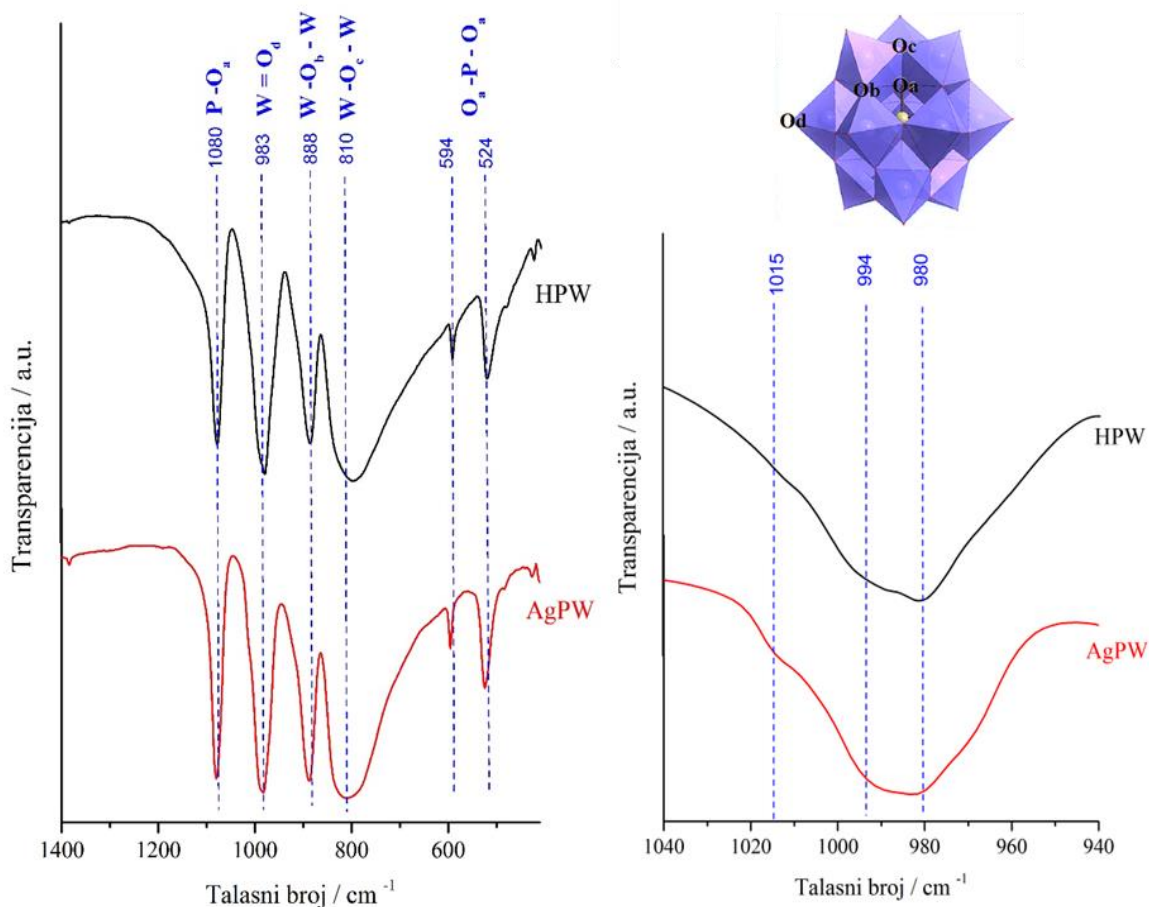
Слика 16. АФМ слике површинске морфологије (а) AgPW, (б) AgBEA, (в) VAgPW-D/m и (д) VAgPW-M/m

4.1.2. Инфрацрвена спектроскопија

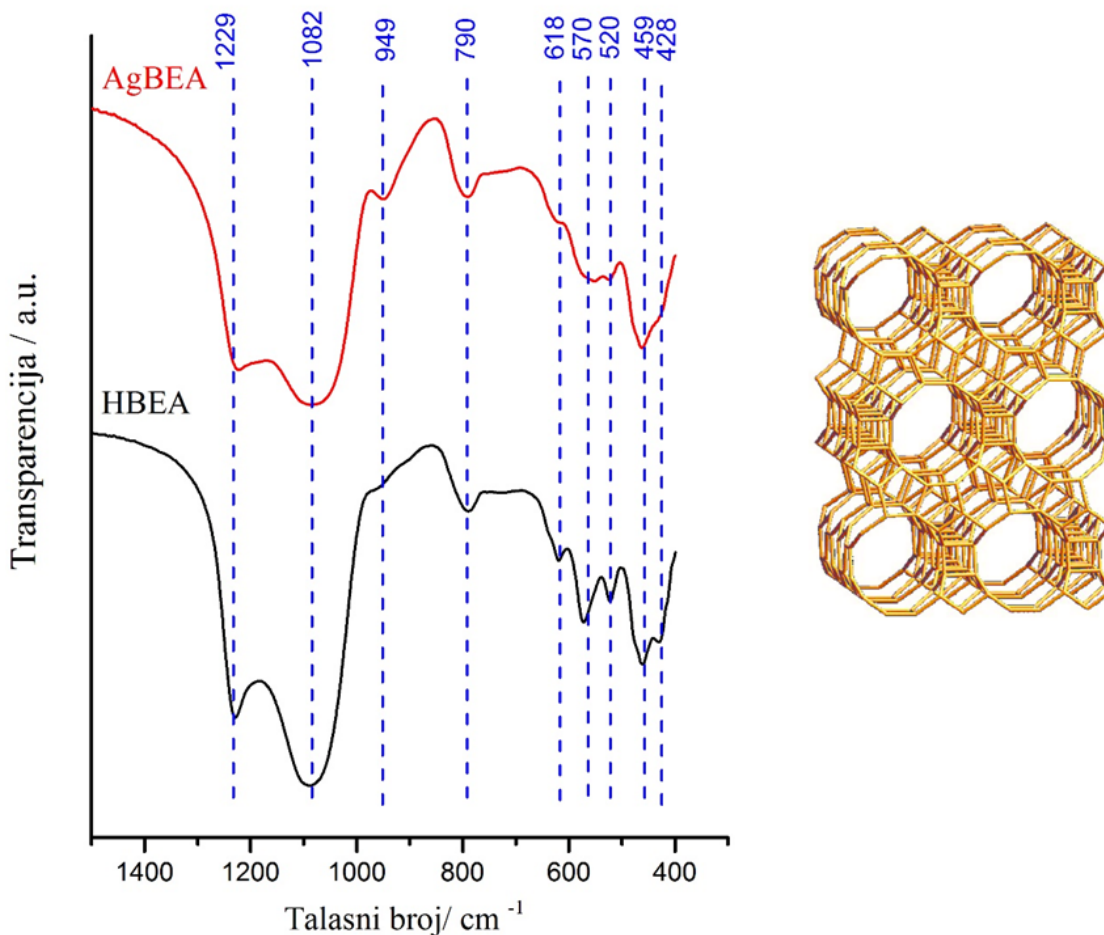
У инфрацрвеним спектрима хетерополи једињења *Keggin*-овог типа се услед високог степена симетрије јавља релативно мали број добро раздвојених трака које одговарају вибрацијама круте мреже *Keggin*-овог ањона, у региону од 1200–400 cm^{-1} , док се изнад ових вредности јављају траке које потичу од вибрација воде, као и осталих (хидратисаних) протонских врста, гј. секундарној структури [41, 161].

Регион 1500–400 cm^{-1}

У спектру ХПЈ у региону од 1500 до 400 cm^{-1} очекује се појава трака које потичу од метал-кисеоничних веза, односно примарне структуре *Keggin*-овог ањона. У спектру HPW, Слика 17, могу се уочити траке на 1080, 983, 888 и 810 cm^{-1} које одговарају асиметричним истежућим вибрацијама, и то (P–O_a), (W=O_d), (W–O_b–W) и (W–O_c–W), док траке на 594 и 524 cm^{-1} потичу од деформационих O_a–P–O_a вибрација [41, 161] (Ознаке кисеоникових атома a, b, c и d одговарају ознакама датим на Слици 4.). Ове траке у спектру AgPW соли су на истим таласним бројевима, као и у киселини, што указује да је примарна структура *Keggin*-овог ањона у соли остала очувана. Међутим, у спектру AgPW се може уочити мала разлика у облику сложене траке W=O_d вибрације (промена односа интензитета две компоненте траке: на 993 cm^{-1} и на 981 cm^{-1}), што указује на успешну инкорпорацију јона сребра између *Keggin*-ових ањона. Према раду *Mucha* и сарадника, на температури од 200 °C комплекс [Ag(H₂O)]⁺ је центриран у октаедарском простору између *Keggin*-ових ањона [163]. Сваки јон сребра је везан за два терминална кисеоника (O_d) суседних полианјона, док молекули воде формирају водоничне везе са друга два полианјона [162].



Слика 17. Инфрацрвени спектри AgPW и HPW

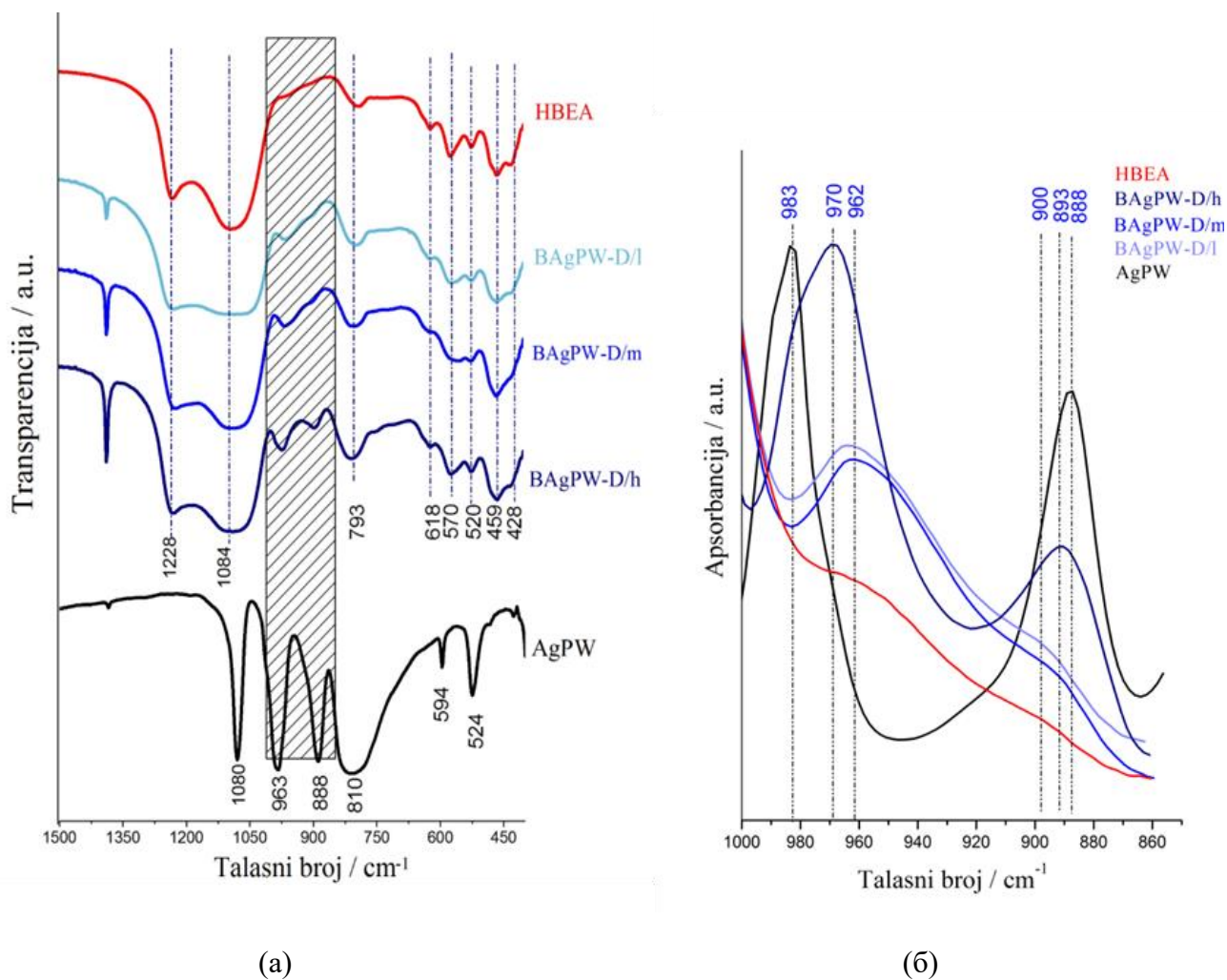


Слика 18. Инфрацрвени спектри HBEA и AgBEA

У инфрацрвеним спектрима зеолита HBEA и AgBEA, Слика 18, јављају се вибрације које потичу од унутрашњих вибрација примарних изграђивачких јединица зеолита у алуминосликатној решетци, односно TO_4 јединица, и вибрације које потичу од екстерних веза између тетраедра, као што су двоструки прстенови и велике поре. У региону од 1500 до 400 cm^{-1} у спектру HBEA зеолита могу се запазити вибрационе траке на 1228 и 1024 cm^{-1} које потичу од асиметричне истежуће вибрације тетраедра у зеолитској решетци, комплексна трака симетричне истежуће вибрације тетраедара на око 793 cm^{-1} , и траке на 618 , 570 и 520 cm^{-1} које се приписују спољним вибрацијама двоструких прстенова, као и траке на 459 и 428 cm^{-1} које припадају савијајућој вибрацији T–O (T = Si или Al) у унутрашњој структури тетраедра [164]. Јонском изменом јонима сребра се не мења структура HBEA зеолита, тако да траке на 1228 , 1084 и 793 cm^{-1} остају на истим вредностима. Међутим, поређењем спектра HBEA и AgBEA може се приметити промена у региону од 650 до 500 cm^{-1} у којем се јављају вибрације двоструког прстена, што се може објаснити променом степена деформације двоструких прстенова услед измене јона у алумосиликатној решетци [164, 165]. Такође, може се уочити и додатна трака на 947 cm^{-1} од асиметричне истежуће вибрације Si–O која припада некуплованом SiO_4 тетраедру [167], а која је претурбована присуством Ag јона у суседној позицији [168]. Спектри потврђују измену H^+ јона у HBEA зеолиту јонима Ag^+ .

У циљу испитивања потенцијалне интеракције између компонената у композитном систему, упоређени су спектри узорака добијених двостепеном импрегнацијом, јонском изменом и механичким мешањем, као и полазних компоненти.

Слика 19а приказује поређење спектра композита серије VAgPW-D и њихових прекурсора. Очекивано траке оба прекурсора се могу уочити у спектрима композита, али широка и јака трака HBEA зеолита која се простире у интервалу од 1300–1000 cm^{-1} преклапа траке *Keggin*-овог аниона у овој области. Такође, до преклапања трака прекурсора долази и у области од 850 до 400 cm^{-1} . Међутим, у области од 1000 до 850 cm^{-1} HBEA и AgBEA не показују интензивне траке, док се јаке траке HPW и AgPW јављају на 983 ($\text{W}=\text{O}_d$) и 888 cm^{-1} ($\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$), те је ова област погодна за посматрање евентуалних промена у положају и интензитету ових вибрација. Да би се лакше уочиле промене у спектрима, приказани су инфрацрвени спектри композита у области од 1000 до 850 cm^{-1} , и то са апсорбацијом на ординати, Слика 19б.



Слика 19. Инфрацрвени спектар композита VAgPW-D у (а) региону од 1500 до 400 cm^{-1} и (б) региону од 1000 до 850 cm^{-1}

Положаји, интензитети и асигнација трака у спектрима појединих узорака дати су у Табели 8.

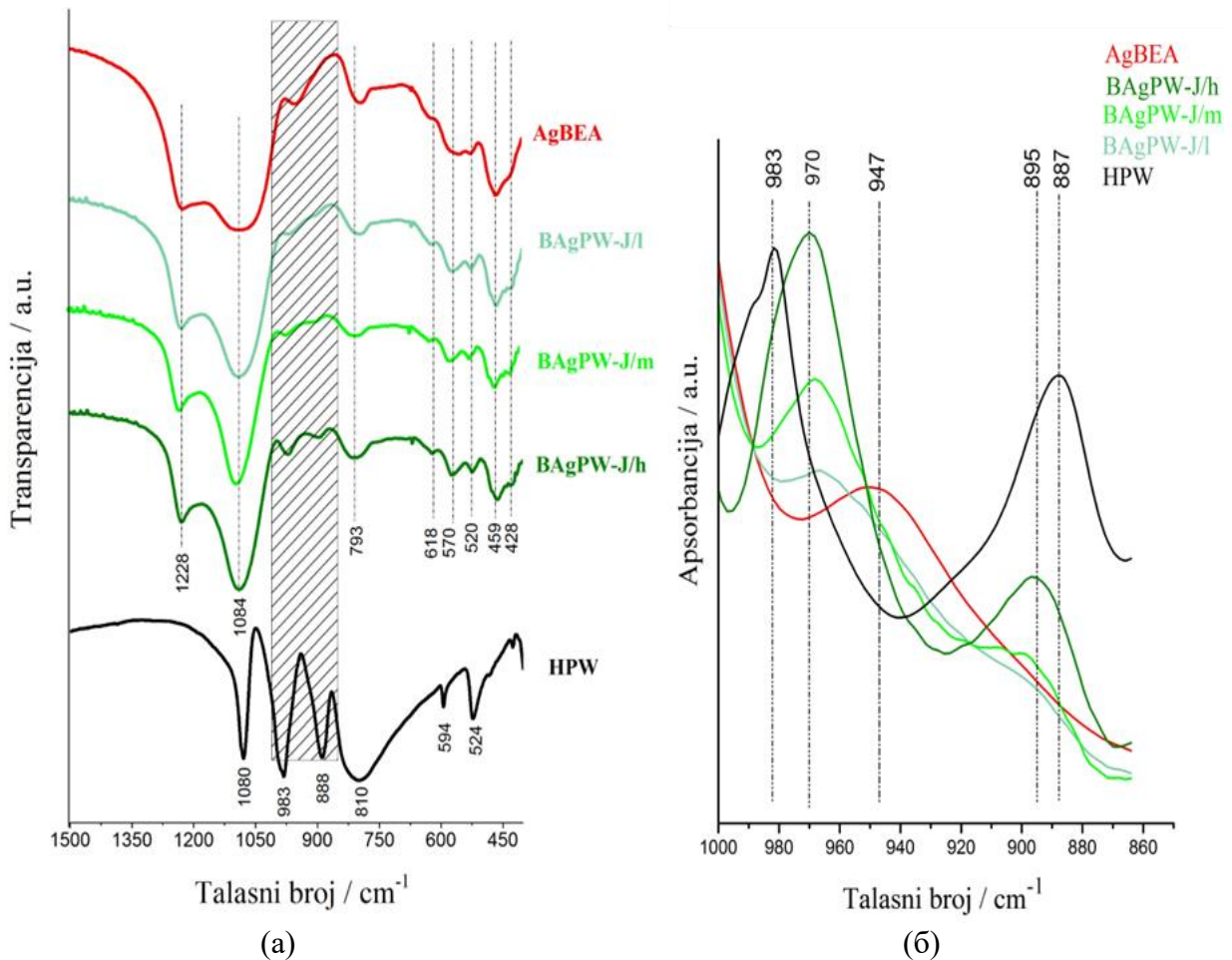
Табела 8. Положаји вибрационих трака у инфрацрвеним спектрима композита

	$\nu_{as} (W=O_d)$	$\nu_{as} (W-O_b-W)$
HPW	983 вј	888 ј
AgPW	983 вј	888 ј
BAgPW-D/l	962 ср	900 всл
BAgPW-D/m	962 ср	900 всл
BAgPW-D/h	970 ј	893 ср
BAgPW-J/l	970 сл	895 всл
BAgPW-J/m	970 ср	895 всл
BAgPW-J/h	970 ј	895 ср
BAgPW-M/l	983 сл	888 сл
BAgPW-M/m	983 ср	888 ср
BAgPW-M/h	983 ј	888 ср

вј-врло јака, ј-јака, ср-средња, сл-слаба, всл- врло слаба.

На спектрима композита добијених двостепеном импрегнацијом може се уочити да су спектри узорка BAgPW-D/l и BAgPW-D/m изузетно слични и да оба спектра поседују широку вибрациону траку на 962 cm^{-1} са раменом на 947 cm^{-1} , као и веома слабу траку на 900 cm^{-1} . У поређењу са спектром AgPW узорка, уочава се ширење траке $W=O_d$ вибрације као и црвени померај (ка нижим таласним бројевима) од 21 cm^{-1} , док је трака $W-O_b-W$ вибрације нижег интензитета и уочава се плави померај (ка вишим таласним бројевима) од 12 cm^{-1} . Ове промене указују на слабљење $W=O_d$ везе, а јачање $W-O_b-W$ везе услед интеракције прекурсора у композитним узорцима. Ови резултати такође индицирају да долази до дисторзије *Keggin*-овог анјона као последице интеракције између његових атома кисеоника и јона водоника и/или јона сребра на површини зеолита.

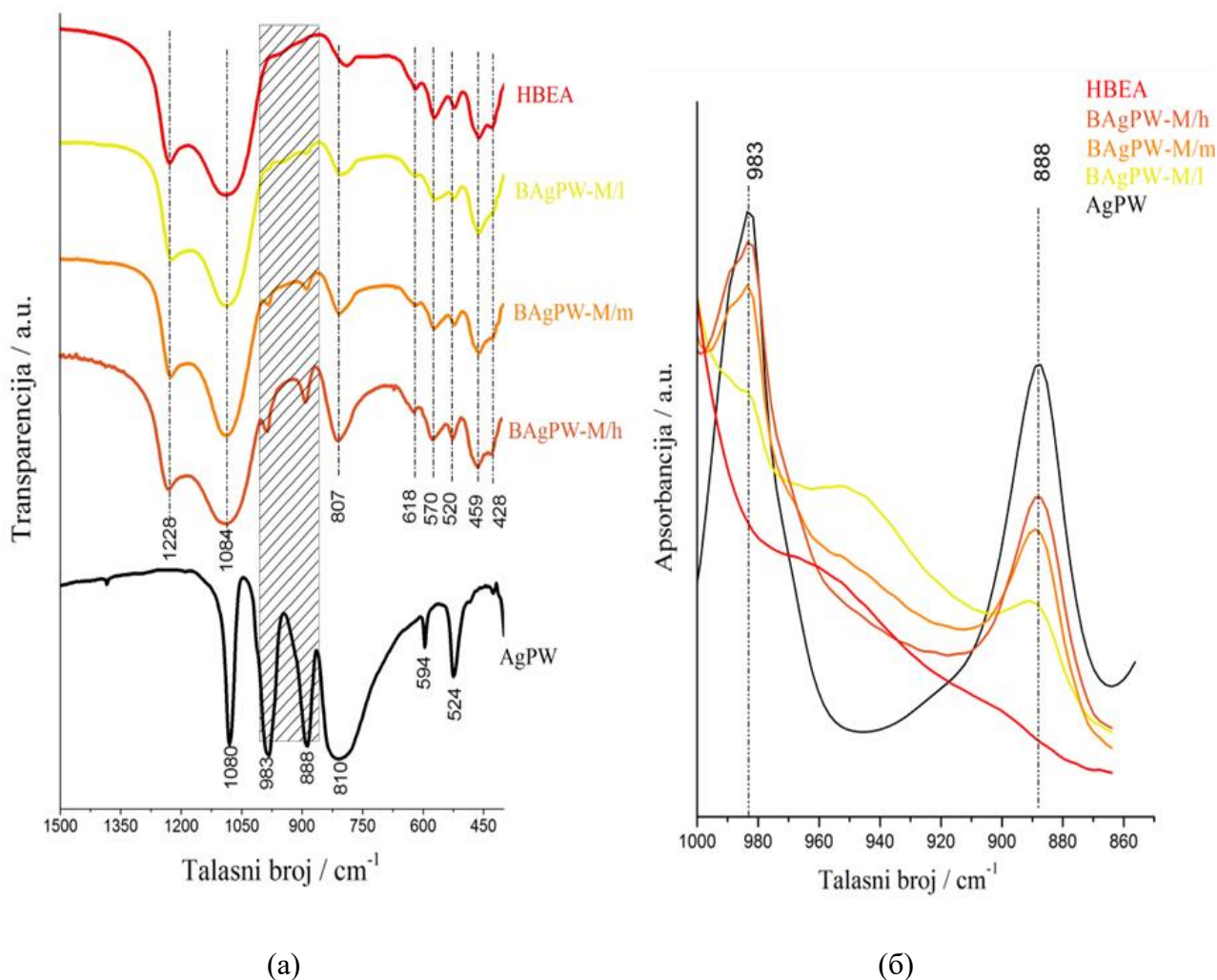
Спектар узорка BAgPW-D/h са највећим уделом соли, разликује се од спектара друга два композита ове серије, јер се уочавају интензивније траке у овом региону, што је и очекивано са обзиром на висок удео соли AgPW. Траке $W-O_b-W$ на 893 cm^{-1} и $W=O_d$ вибрације су комплексне са максимумом на 970 cm^{-1} и раменом на 983 cm^{-1} . Појава рамена које одговара $W=O_d$ вибрацији *Keggin*-ових анјона повезаних међусобно водоничним везама указује на постојање агрегација анјона који нису у директном контакту са површином зеолита.



Слика 20. Инфрацрвени спектри узорака добијених јонском изменом и њихових прекурсора BAgPW-J (а) региону од 1500 до 400 cm^{-1} и (б) региону од 1000 до 850 cm^{-1}

Спектри композитних узорака добијених јонском изменом и њихових прекурсора HPW и AgBEA приказани су на Слици 20. Уочава се црвени померај $\text{W}=\text{O}_a$ вибрације од 23 cm^{-1} у спектрима свих композита, као и плави померај $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ вибрације од 7 cm^{-1} . Такође се може приметити тренд у порасту интензитета трака са растом масеног удела *Keggin*-овог анјона у узорцима. Овај тренд указује на хомогеност добијених композита у смислу униформног распореда *Keggin*-овог анјона на површини зеолитске мреже, што је у складу са резултатима АФМ. Трака на 947 cm^{-1} , која је карактеристична за БЕА зеолит са Ag^+ у ванмрежним позицијама, нестаје у спектрима узорака са високим масеним уделом *Keggin*-овог анјона, док се јавља као слаба трака у спектру BAgPW-J/l. Ови резултати представљају недвосмислену потврду *in situ* синтезе AgPW соли на HBEA зеолиту.

Инфрацрвени спектри механичких смеша AgPW и HBEA зеолита у различитим масеним односима су приказани на Слици 21. Спектри јасно указују да током ове процедуре не долази до интеракција између полазних компоненти и да је структура *Keggin*-овог анјона остала непромењена, јер се позиције трака на 983 и 888 cm^{-1} не мењају током ове синтезе.



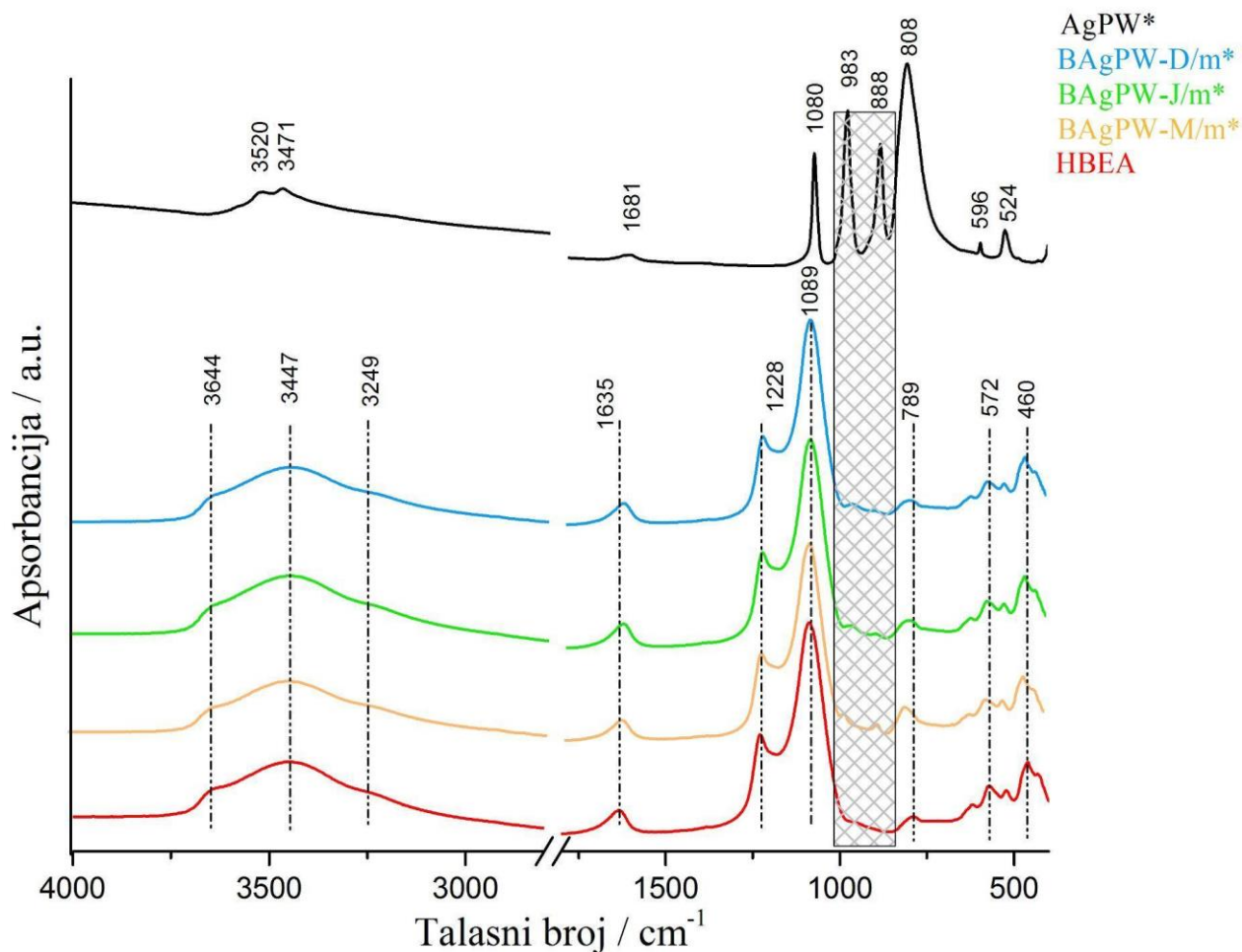
Слика 21. Инфрацрвени спектри узорака припремљених као механичке смеше и њихових прекурсора BAgPW-M (а) региону од 1500 до 400 cm^{-1} и (б) региону од 1000 до 850 cm^{-1}

Спектри калцинисаних узорака

Калцинација је процес загревања супстанце на контролисаној температури и у контролисаној атмосфери. Познато је да се калцинацијом ХПЈ побољшавају њихова одређена својства, као што су специфична површина и специфична протонска проводљивост. У овом процесу долази до потпуне редистрибуције протона и катјона [169].

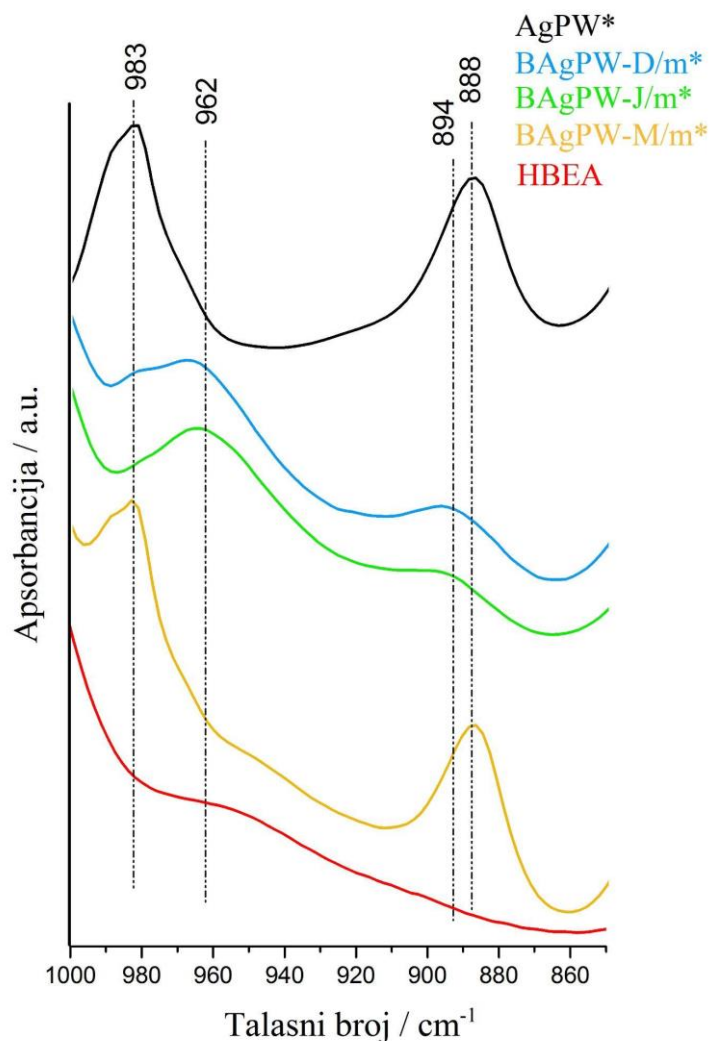
На Слици 22 приказани су ФТИР спектри калцинисаних узорака HBEA (третиран на 550 °C у току превођења у водоничну форму), AgPW* и композити из све три серије са масеним односом соли и BEA зеолита 1:4, BAgPW-D/m*, BAgPW-J/m*, BAgPW-M/m*, у опсегу од 4000 до 400 cm^{-1} . Може се уочити да се у спектру AgPW* уочавају траке у опсегу од 1080 до 524 cm^{-1} које припадају *Keggin*-овом ањону. Траке на 1080, 983, 888 и 808 cm^{-1} припадају асиметричним истежућим вибрацијама (P–O_a), (W=O_d), (W–O_b–W) и (W–O_c–W), док траке на 594 и 524 cm^{-1} потичу од деформационе асиметричне (O_a–P–O_a) вибрације [41, 161]. Све траке су неизмењене у односу на узорак који није калцинисан. Траке на 3520 и 3471 cm^{-1} у региону истежуће (O–H) вибрације, као и деформациона (савијајућа) трака на 1618 cm^{-1} су слабе у складу са ниским степеном хидратисаности калцинисаног узорака.

У ФТИР спектру НВЕА зеолита (Слика 22) може се уочити карактеристична трака хидроксилне групе (Si–O(H)–Al) која представља *Brønsted*-ово активно место на 3644 cm^{-1} и траке које одговарају физички адсорбованој води на 3447 cm^{-1} са раменом на 3212 cm^{-1} и трака на 1635 cm^{-1} [170]. Траке вибрационих фреквенција унутрашњих тетраедара зеолитске решетке се јављају на 1228 и 1089 cm^{-1} асиметричне истежуће вибрације и трака симетричне истежуће вибрације на 789 cm^{-1} . Могу се уочити и траке на 618 , 572 и 520 cm^{-1} које припадају двоструком прстену као и траке на 460 и 428 cm^{-1} које придају савијајућој T–O вибрацији [164]. Траке ВЕА зеолита се уочавају у спектрима композита BAgPW-m*, док су траке AgPW* слабо видљиве јер се преклапају са тракама масено доминантнијег зеолита.



Слика 22. Инфрацрвени спектри узорака који су калцинисани и њихових прекурсора у региону од 4000 до 400 cm^{-1}

На Слици 23 приказани су спектри у опсегу од 1000 до 850 cm^{-1} , са којих се може приметити да у овом региону НВЕА нема изражене траке, док се траке AgPW запажају на 983 (W=O_d) и 888 (W–O_b–W) cm^{-1} .



Слика 23. Инфрацрвени спектри узорка који су калцинисани и њихових прекурсора у региону од 1000 до 850 cm^{-1}

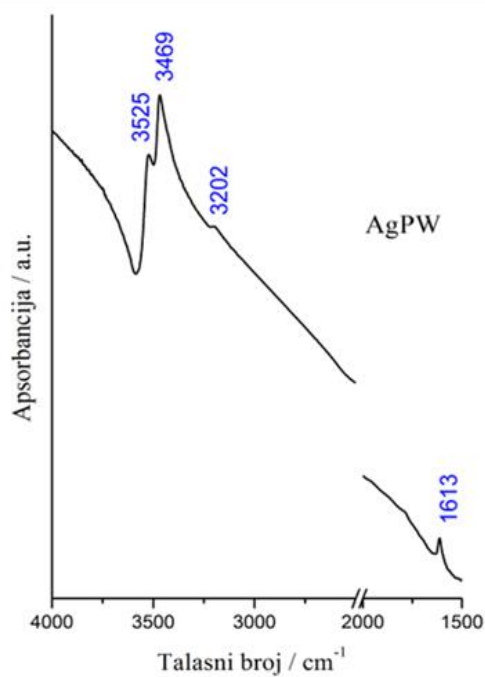
Спектар калцинисаног композитног узорка BAgPW-D/m* слично као на спектру некалцинисаног узорка на Слици 196, у поређењу са спектром AgPW* узорка, запажа се ширење траке W=O_d вибрације уз црвени померај од 21 cm^{-1} , који је индикација слабљења W=O_d у композитним узорцима. Појава рамена на 983 cm^{-1} (која одговара вибрацији (W=O_d) у спектру AgPW*, где су *Keggin*-ове јединице међусобно повезане водоничном везом, указује на присуство *Keggin*-ових анјона који нису у директној вези са зеолитом. Трака W–O_b–W вибрације је нижег интензитета и уочава се плави померај од 6 cm^{-1} , док се у спектрима некалцинисаних спектра (Слика 196) уочава плави померај (ка вишим таласним бројевима) од 12 cm^{-1} у односу на AgPW.

Спектар BAgPW-J/m* (Слика 23) композита је сличан спектру BAgPW-D/m* (Слика 206), уз разлику да трака рамена на 983 cm^{-1} није присутна. Одсуство траке указује да су *Keggin*-ови анјони једнако дистрибуирани на површини зеолита без формирања агломерата.

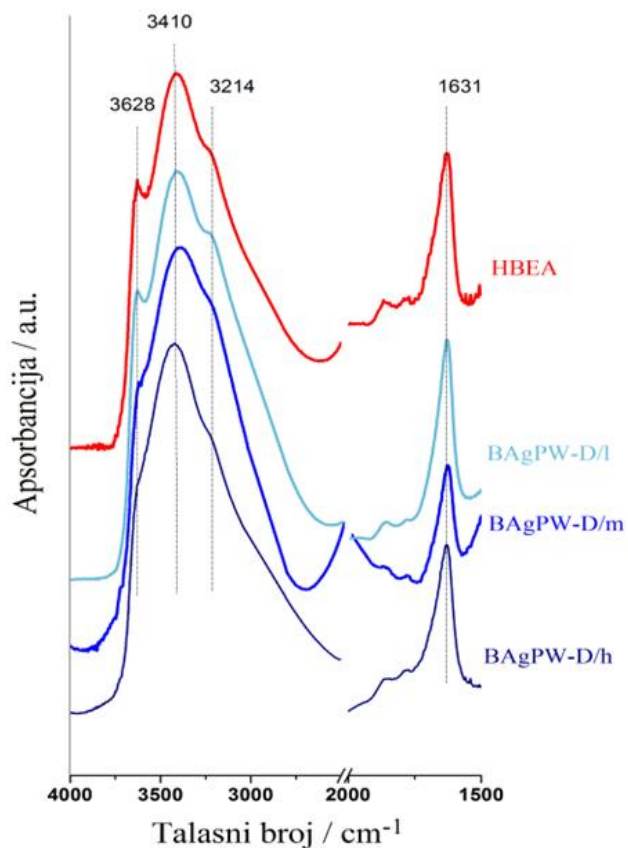
Спектар BAgPW-M/m* (Слика 23) се разликује од спектра композита добијених двостепеном импрегнацијом и јонском изменом, са тракама јачих интензитета и без запаженог помераја. Одсуство промена у спектру BAgPW-M/m* као и код некалцинисаног узорка (Слика 216) је индикација да примењена процедура припреме оставља *Keggin*-ов анјон нетакнут и да нема интеракција у одсуству растварача у реакционој смеси.

Регион 4000–1500 cm^{-1}

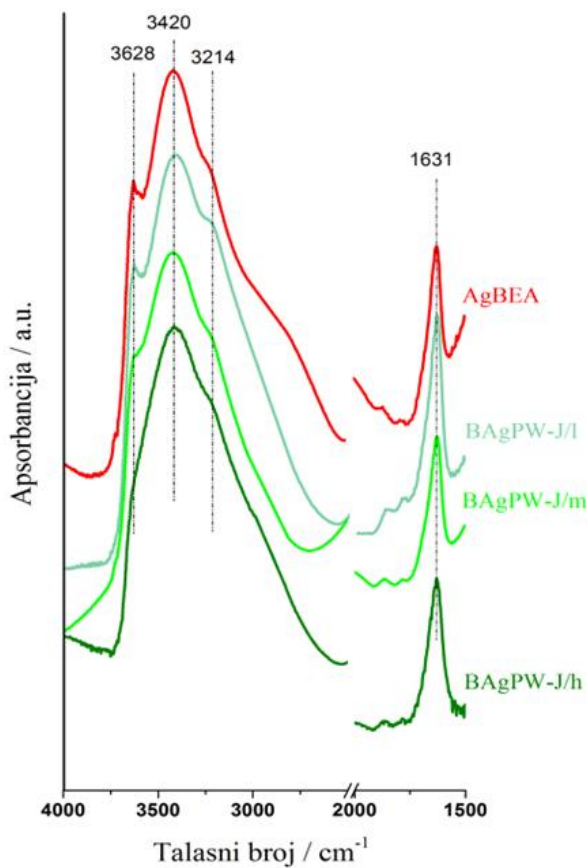
У региону од 4000–1500 cm^{-1} примењена је тзв. техника суспензије у флуоролубу. Ова техника је нарочито погодна за испитивање региона ОН истежућих вибрација и водоничне везе, јер њеном применом не долази до интерференције за водом која је евентуално адсорбована из атмосфере у току припреме узорка када се примењује техника КВr пастиле. Инфрацрвени спектри композитних узорка и њихових прекурсора снимани уз помоћ флуоролуба приказани су на Слици 24.



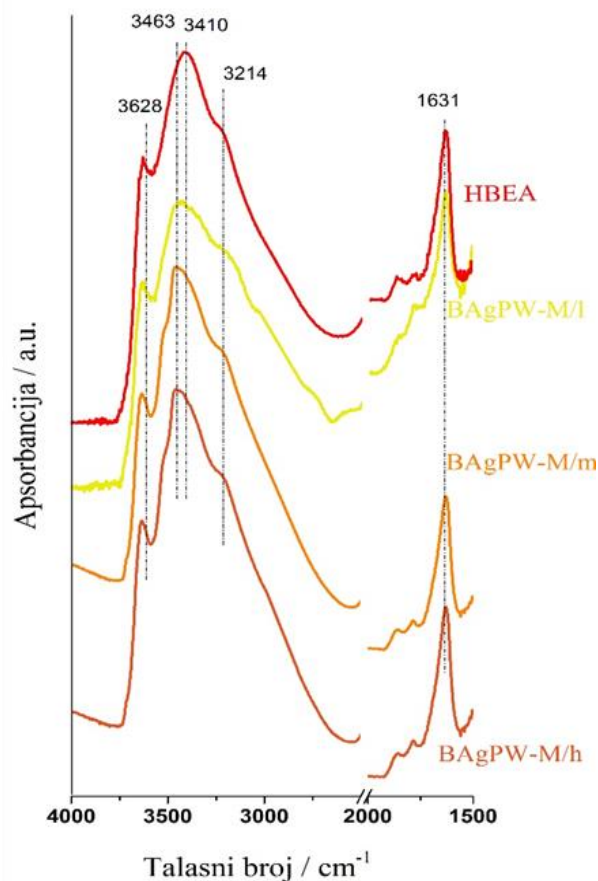
(a)



(б)



(b)



(g)

Слика 24. Инфрацрвени спектри композитних узорака и њихових прекурсора снимани уз помоћ флуоролуба. AgPW (a) и узорци добијени двостепеном импрегнацијом (б), јонском изменом (в) и механичке смеше (г)

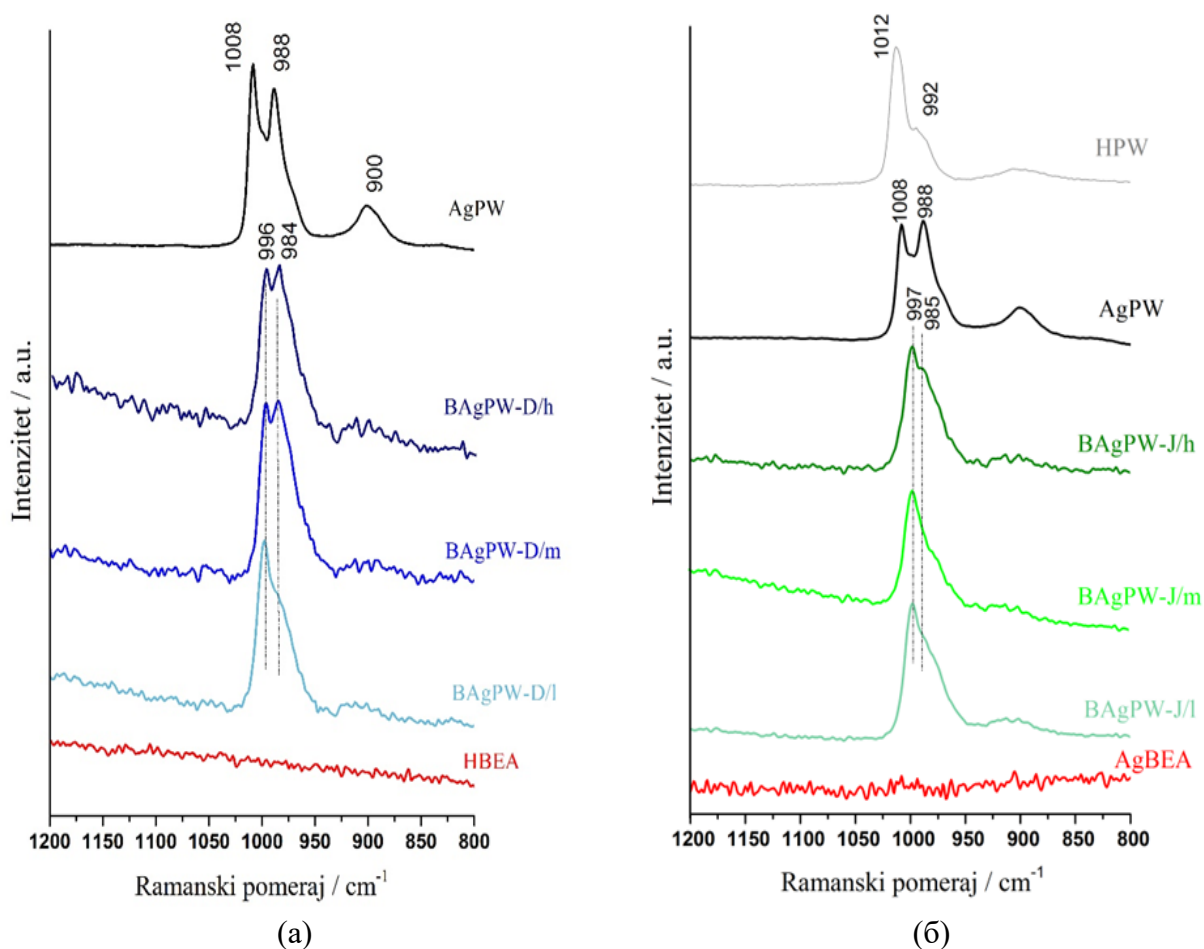
Карактеристичне траке хетерополи соли у овом региону потичу од кристалне воде и хидратисаних протонских врста. Трака AgPW у региону истежуће ОН вибрације је сложена, и могу се јасно видети два рамена са обе стране траке центриране око 3410 (3420) на 3525, 3469 и 3202 cm^{-1} . Трака савијајуће ОН вибрације је на 1613 cm^{-1} . У инфрацрвеним спектрима HBEA и AgBEA (Слика 24) се могу приметити траке које припадају физисорбованој води на 3410 и 1613 cm^{-1} . Трака на 3410 cm^{-1} је широка и интензивна са раменом на 3212 cm^{-1} . Такође, уочава се и трака на 3628 cm^{-1} која се може приписати изолованој хидроксилној групи хидроксилног моста у зеолиту (Si–OH–Al, Brønsted-ов кисели центар) [170].

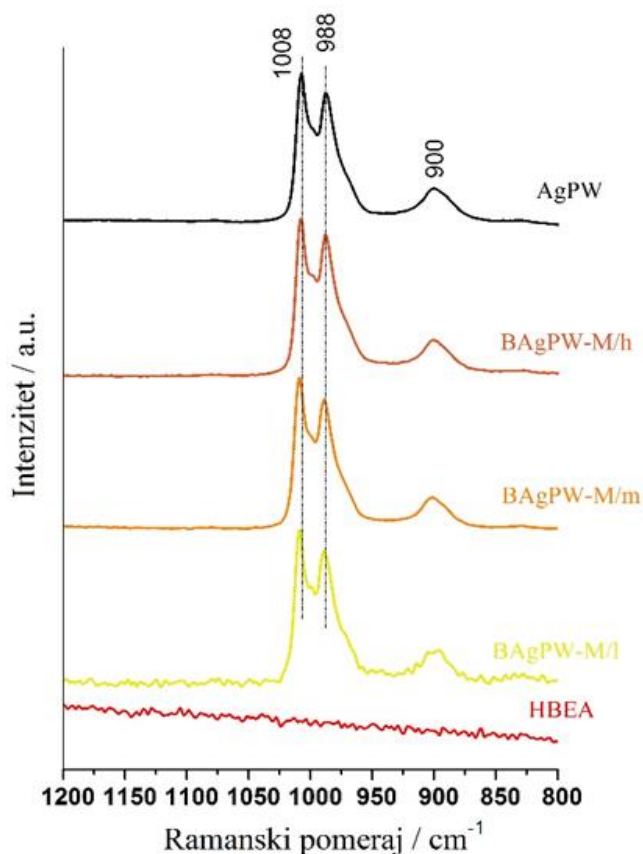
У спектрима композитних узорака добијених двостепеном импрегнацијом (Слика 24б) и јонском изменом (Слика 24в) може се приметити да ова трака постепено нестаје са порастом масеног удела *Keggin*-овог анјона у узорцима, док се у механичким смешама ове промене не уочавају (Слика 24г). Добијени резултати указују да се интеракција између *Keggin*-овог анјона и површине зеолита одвија преко водоничних веза између атома кисеоника *Keggin*-овог анјона и водоника из О–Н групе ВЕА зеолита. У спектрима механичких смеша, трака на 3410 cm^{-1} се помера постепено ка већим таласним бројевима, као последица водоничне везе између *Keggin*-ових анјона, а не као последица интеракције са HBEA зеолитом, јер је у самој AgPW ова веза јача од веза овог типа у зеолиту. Ова трака је на истом таласном броју код полазног зеолита и у спектрима свих композитних узорака добијених двостепеном импрегнацијом и јонском изменом, осим у случају BAgPW-D/h где

је благо померена ка већим таласним бројевима (3420 cm^{-1}), што је вероватно последица агрегације соли.

4.1.3. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија се успешно примењује у карактеризацији *Keggin*-ове структуре хетерополи једињења, било чистих супстанци или диспергованих по површини носача. Метода је комплементарна инфрацрвеној спектроскопији, али у случају композита ВЕА зеолита и хетерополи једињења раманска спектроскопија је погоднија за испитивање региона од 1200 до 800 cm^{-1} који се само делимично може анализирати код инфрацрвених спектра због преклапања трака HPW са асиметричном истежућим вибрацијама унутрашњих тетраедара НВЕА зеолита. Рамански спектри композита добијених двостепеном импрегнацијом као и њихових прекурсора приказани су на Слици 25.





(b)

Слика 25. Рамански спектри композита добијених двостепеном импрегнацијом (а), јонском изменом (б) и као механичке смеси (в) као и њихових прекурсора

HPW (Слика 25б) има траку на 1012 cm^{-1} која се може приписати симетричној истежућој $W=O_d$ вибрацији, затим траку на 992 cm^{-1} која потиче од заједничког доприноса асиметричне истежуће $W=O_d$ вибрације и симетричне истежуће вибрације $P-O_a$, а уочава се и једна веома слаба трака на 900 cm^{-1} од асиметричне истежуће $W-O_b-W$ вибрације [162]. Ове траке се јављају и у спектру соли AgPW (Слика 25), али се не мења однос интензитета вибрација $\nu_s (M=O_d)$ и $\nu_{as} (M=O_d)$ у односу на спектар HPW, док трака на 900 cm^{-1} постаје интензивнија као последица интеракције сребра и кисеоника у *Keggin*-овом ањону [49]. У спектрима свих композита серије BAgPW-D јављају се карактеристичне траке $W=O_d$ вибрација које потврђују да је примарна структура AgPW неизмењена. Међутим, обе траке померене су ка нижим таласним бројевима, 996 и 984 cm^{-1} што указује на слабљење $W=O_d$ везе.

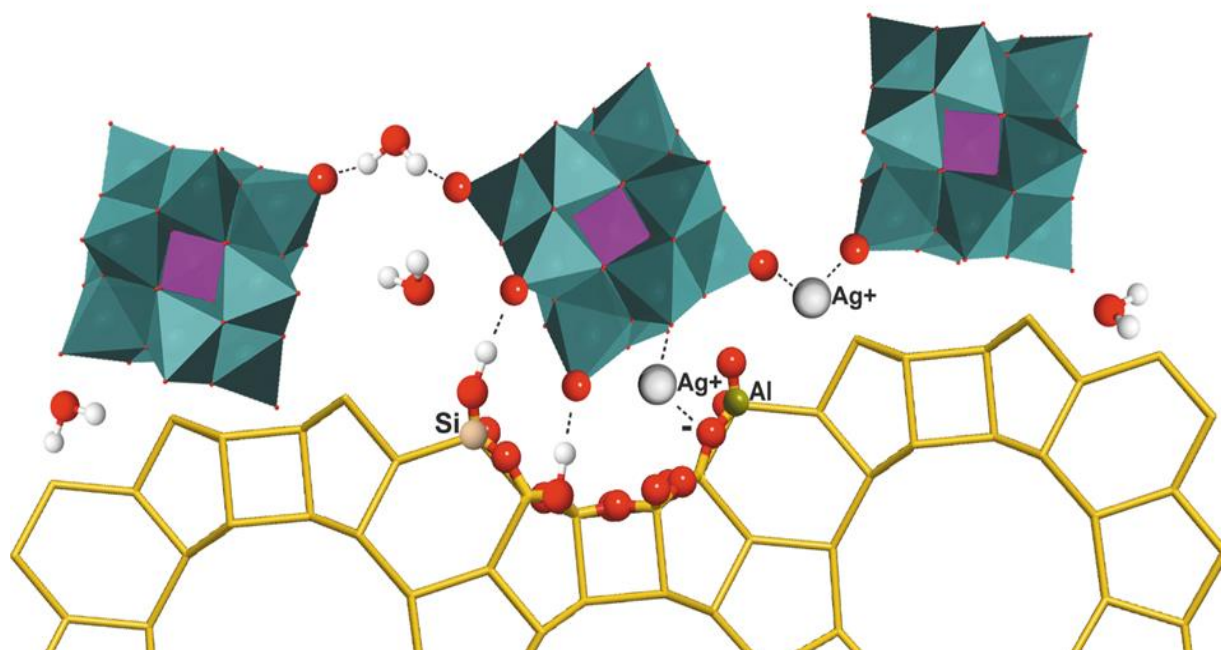
Ове разлике између спектра композитних узорка и спектра AgPW указују да се со *in situ* синтетисана методом двостепене импрегнације налази у интеракцији са површином зеолита. Сличан резултат је добијен, у ранијем испитивању композита HPW и BEA зеолита, где је уочена трака на 995 cm^{-1} са раменом на 980 cm^{-1} [100]. Са порастом удела соли у композиту, трака на 984 cm^{-1} постаје интензивнија, највероватније због присуства агломерата соли.

Ова промена је мање изражена у спектрима композита добијених јонском изменом (слика 25б), док је мали раст интензитета примећен само у спектрима BAgPW-J/h композита. Ови резултати су у сагласности са анализом инфрацрвених спектра и већом степеном хомогености узорка добијених методом јонске измене.

Код механичких смеша (Слика 25в), рамански спектри потврђују да примењена процедура не утиче на структуру *Keggin*-овог ањона, односно да се траке прекурсора налазе на истим положајима и са истим односом интензитета и у композитима. Ови резултати указују да не долази до интеракције између соли AgPW и HBEA зеолита механичким мешањем прекурсора.

Вибрациона анализа је показала да највећи степен хомогености имају узорци добијени јонском изменом, због саме процедуре припреме узорака. Процедура јонске измена укључује претходну припрему AgBEA, праћену испирањем, чиме се постиже уклањање нитратних јона и вишка јона сребра, као и уклањањем воде током сушења, те накнадно додавање HPW. Униформност ових узорака се заснива на равномерној расподели јона сребра, а додавањем HPW, со се гради *in situ* чиме се обезбеђује равномерна дистрибуција AgPW по површини зеолита.

На основу анализе вибрационих спектра, може се претпоставити механизам молекулских интеракција између Ag јона, *Keggin*-овог ањона и површине BEA зеолита. представљен на Слици 26.



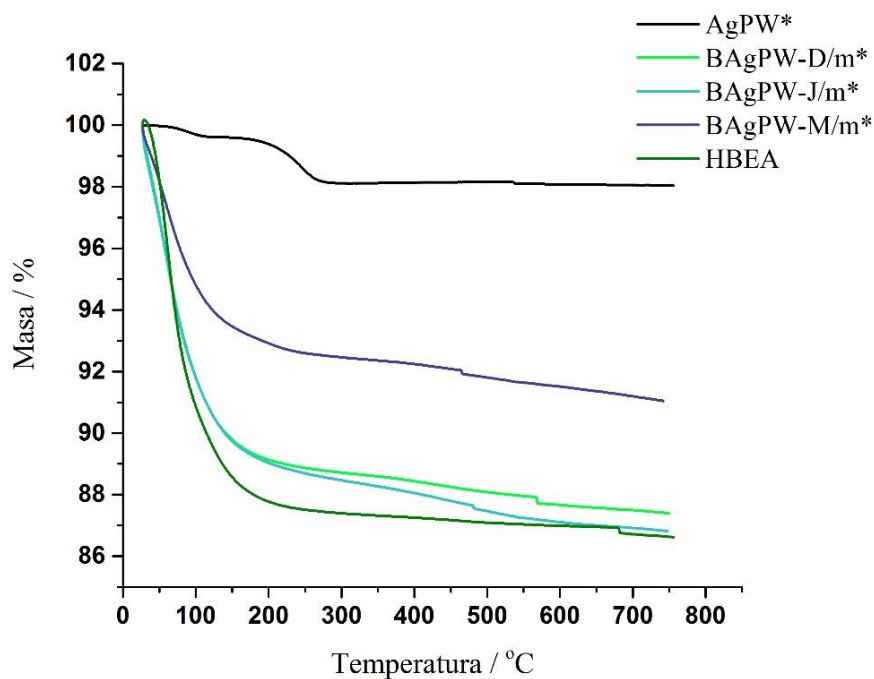
Слика 26. Илустрациони приказ предложеног механизма молекулских интеракција унутар VAgPW композитних узорака [171]

4.1.4. Термална анализа

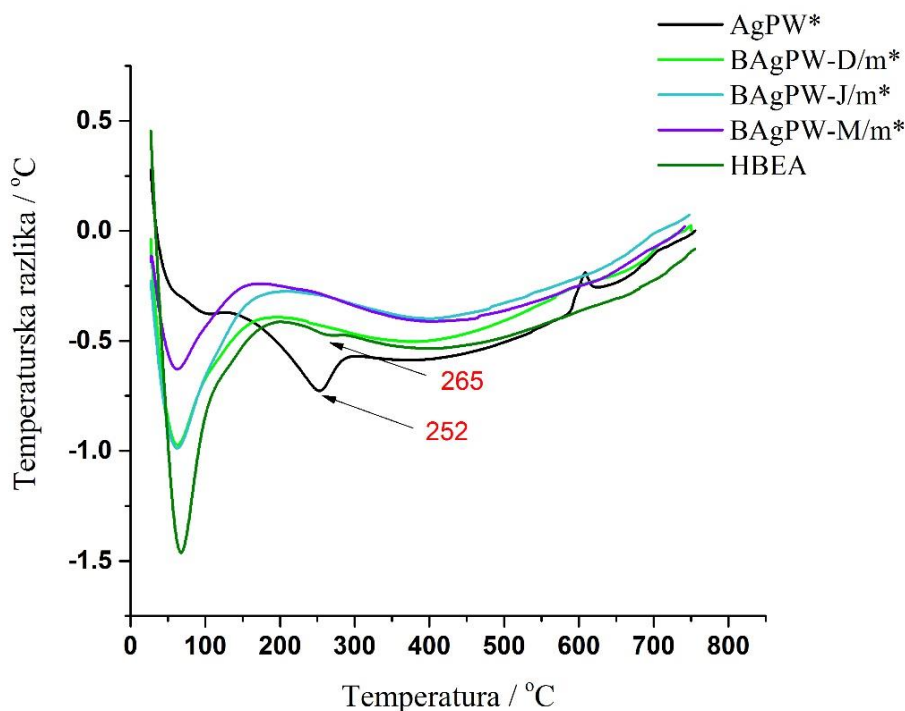
Термогравиметријска анализа ТГ и диференцијална термална анализа ДТА

Калцинисани композитни узорци са масеним односом соли и HBEA зеолита 1:4, припремљени према три процедуре синтезе (VAgPW-D/m*, VAgPW-J/m*, VAgPW-M/m*) су испитивани методама термогравиметријске ТГ и диференцијалне термалне анализе ДТА.

ТГ и ДТА криве калцинисаних узорака и њихових прекурсора приказане су на Слици 27. Са ТГ криве се може видети да је губитак масе до 300 °C, који одговара десорпцији воде, највећи код чистог зеолита, а најмањи код чисте соли. Генерално, ови губици нису велики и крећу се од 2 до 12% укупне масе, јер је реч о узорцима који су претходно термички третирани.



(a)



(б)

Слика 27. ТГ (а) и ДТА (б) профил за калциниране композите и прекурсоре

Најкомплекснији термални профил је примећен за узорак AgPW*, где се могу уочити два ендо- и један егзотермни пик. Ендотермни пикови, који се јављају на 100 и 253 °C, се могу приписати губитку физисорбоване ($\Delta m = 0,4$ мас.%) и структурне воде ($\Delta m \sim 1,5$ мас.%), тим редоследом. Ови подаци су у сагласности са подацима из литературе, где је забележен постепен губитак адсорбоване и структурне воде узорака HPW и њених соли на температурама до 250 °C [100, 101]. Познато је да је AgPW стабилнија од саме HPW, која

отпушта структурну воду на 196 °C [49]. Егзотермни пик који се може приметити на 608 °C одговара трансформацији кристалне фазе у волфрам/фосфатну бронзу [172]. За HPW је из литературе познато [49] да се на ТГ кривој региструје губитак масе између 400 и 600 °C који је последица депротонације, односно губитка воде која се формира од ванмрежног катјона на зеолиту и кисеоника из саме *Keggin*-ове структуре. Са слике 26 је очигледно да овог корака код AgPW* нема, што указује да код соли нема заосталих протона, односно да је формирана неутрална *Keggin*-ова AgPW со.

Термални профили композитних узорака налазе се између оних добијених за HBEA зеолит и AgPW*. Узорак VAgPW-M/m* задржао је најнижи проценат влаге (~7 мас.%), док су узорци VAgPW-D/m* и VAgPW-J/m* имали већи проценат воде пре ТГ анализе, односно 12,6 и 13,2 мас.%. Сличан удео воде је добијен и за HBEA зеолита (~13 мас.%), иако поређењем са термалним профилима композита уочавамо неравномерно ослобађање молекула воде код зеолита. Одсуство егзотермног пика на 600 °C у композитима може бити резултат веће термалне стабилности *Keggin*-овог ањона у композитним материјалима VAgPW*.

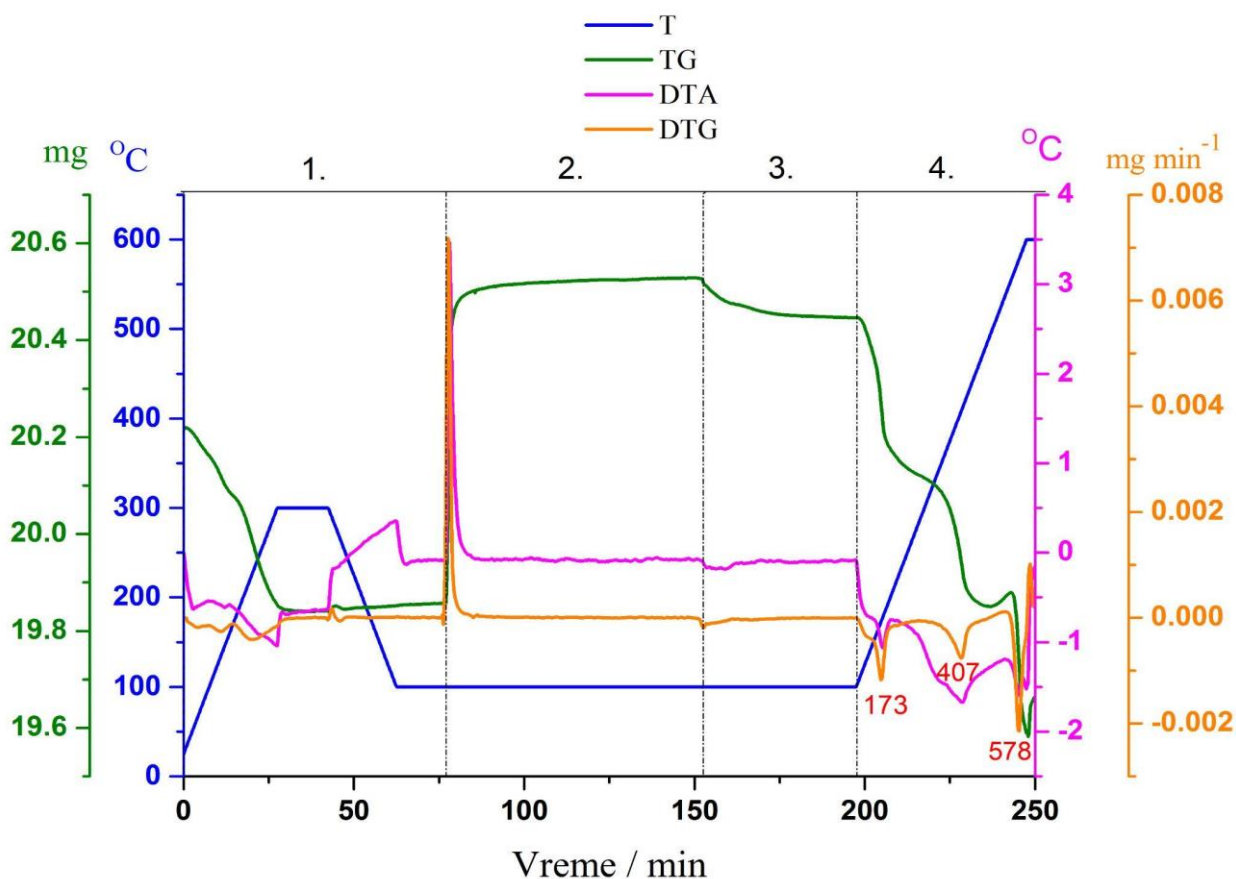
Може се приметити да дистрибуција AgPW* активне фазе на површини зеолита у узорцима VAgPW-D/m* и VAgPW-J/m* није имала значајан утицај на хидрофилну природу зеолита. С друге стране, значајна разлика се може уочити за узорак добијен механичким мешањем VAgPW-M/m*, где термални профил указује на постојање AgPW фазе невезане за зеолит.

Интересантно је да ДТА пикови на 252 °C код AgPW и 265 °C код HBEA зеолита, који потичу од отпуштања кристалне воде, нису уочени у термалним профилима композита. Десорпција воде са ових активних центара код AgPW* и HBEA зеолита захтева више температуре у поређењу са десорпцијом физисорбоване воде са површине. Након припреме композита, кристална воде се не може ослободити, јер је површина зеолита униформно прекривена са AgPW која блокира отворе пора у зеолиту.

ТПД-NH₃

Температурски програмирана десорпција амонијака, је примењена за одређивање броја и јачине активних центара у синтетисаним узорцима.

Испитивани су узорци са масеним односом AgPW соли и HBEA зеолита 1:4 (VAgPW-D/m*, VAgPW-J/m* и VAgPW-M/m*), као и њихови прекурсори. ТПД-NH₃ резултати су дати као ТГ/ДТГ и ДТА криве. Различити кораци који су спроведени током ТГА-ТПД експеримента за AgPW, приказани су на Слици 28.



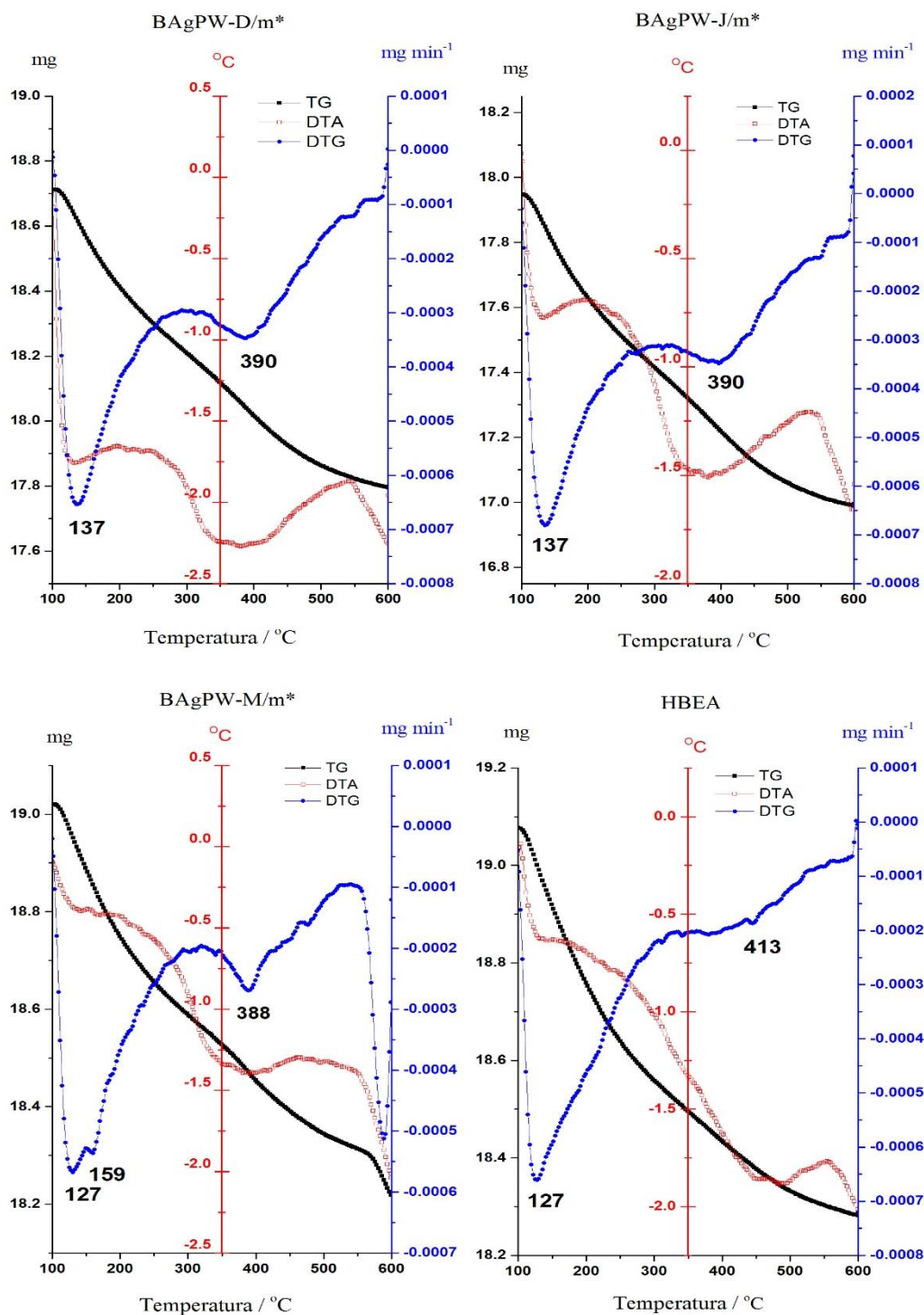
Слика 28. Графички приказ ТГА-ТПД експеримента за AgPW: 1. Предтретман, 2. Адсорпција амонијака, 3. Десорпција физисорбованог амонијака и 4. Температурски програмирана десорпција амонијака.

Ова метода је претходно коришћена од стране Sasca и сарадника за испитивање киселости 12-волфрамофосфорне киселине и цезијум-волфрамофосфата, користећи ТПД етанола и ТПД n-бутил-амина [172, 173] као и ТПД амонијака за испитивање киселости цезијум-молибденофосфата на SBA-15 или кобалт-молибденофосфата на мезопорозном силицијуму [174, 175].

Јачина киселих центара је у директној вези са одговарајућом температуром десорпције амонијака, тако да јачина и расподела киселих центара може бити одређена помоћу ТПД анализе. Најчешће се кисели центри са којих се амонијак десорбује на температурама од 150–300 °C дефинишу као слаби кисели центри, на температурама од 300–450 °C као средње кисели центри, а на температурама од 450–600 °C као јако кисели центри [177]. Ови подаци нису стандардизовани у литератури, те су тако Sundarmuthy и сарадници [178] класификовали као слабе центре (≤ 200 °C), средње (200–300 °C) и јако киселе центре (≥ 350 °C). У наставку дискусије, десорпција амонијака на температурама испод (260 ± 30) °C је повезана са slabим киселим центрима, док је десорпција амонијака изнад ове температуре коришћена као одредница за јако киселе центаре.

Код чистог AgPW, Слика 28, корак 4, можемо приметити два десорпциона корака који се могу приписати киселим активним центрима и трећи који се јавља услед декомпозиције AgPW. Према ДТГ кривој, десорпција амонијака се дешава на 173 °C (слаби кисели центри) и на 407 °C (јако кисели центри). Овим променама одговарају два ендотермна пика на ДТА кривој, док се трећи пик може запазити на 578 °C и приписује се разлагању AgPW соли.

Криве ТГ, ДТГ и ДТА у ТПД- NH_3 региону 100–600 °C за НВЕА зеолит и композитне материјале су приказане на Слици 29. Посматрајући термални профил НВЕА зеолита уочавају се два десорпциона пика на 127 °C и 413 °C који се могу приписати slabим и јако киселим центрима, и трећи мањи десорпциони пик који може бити у вези са киселим центрима који се формирају на површини хидроксилних група везаних за Si и Al (Слика 29д). Са Сликe 29 је очигледно да VAgPW-D/m^* и VAgPW-J/m^* имају слично термално и адсорпционо-десорпционо понашање као НВЕА зеолит, док се у термалном профилу VAgPW-M/m^* могу разликовати пикови оба прекурсора, AgPW^* и НВЕА зеолита.



Слика 29. Криве ТГ, ДТГ и ДТА у ТПД- NH_3 региону, VAgPW-D/m^* , VAgPW-J/m^* , VAgPW-M/m^* и НВЕА зеолита

Разлика између губитка масе код ТПД воде и губитка масе код ТПД амонијака у води, даје количину NH_3 , W (mg), која стехиометријски одговара киселости узорка. Киселост узорка у јединицама mmol киселих центара по граму узорка рачуната је по једначини (4). Израчунати резултати дати су у Табели 9.

Табела 9. Вредности губитака масе испитиваних узорка, количина киселих центара и укупна киселост

Узорак	Губитак масе I (mg)	Губитак масе II (mg)	Присутност слабих киселих центара (mmol g^{-1})	Присутност јаких киселих центара (mmol g^{-1})	Укупна киселост (mmol g^{-1})
НВЕА	0,44	0,33	1,4	1,0	2,5
AgPW*	0,33	0,27	1,0	0,8	1,8
ВAgPW-D/m*	0,40	0,48	1,3	1,6	2,9
ВAgPW-J/m*	0,40	0,52	1,3	1,8	3,1
ВAgPW-M/m*	0,38	0,31	1,2	1,0	2,2

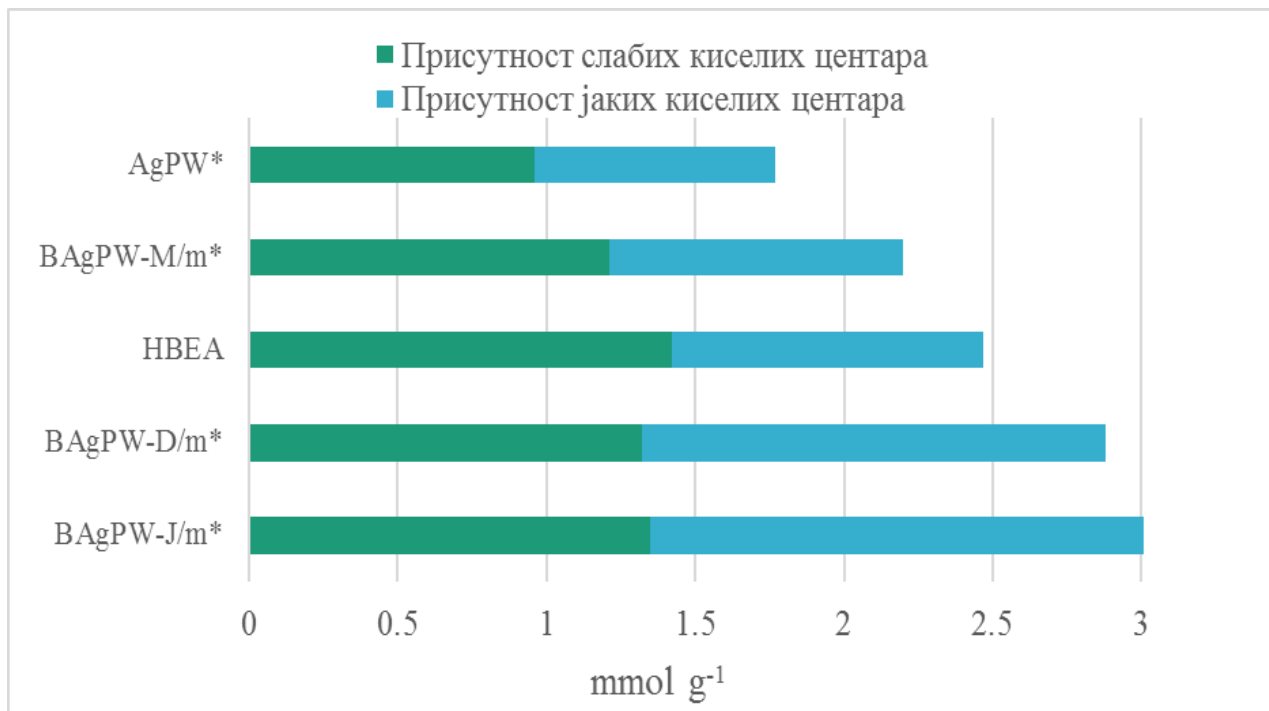
Укупна киселост чистог AgPW* износи $1,8 \text{ mmol g}^{-1}$ и код свих композита је већа од те вредности, односно расте при наношењу соли на НВЕА зеолит. Чист НВЕА зеолит поседује највећи број слабих киселих центара и укупну киселост $2,5 \text{ mmol g}^{-1}$, тако да на број и расподелу киселих центара као и њихову јачину у композитима ВAgPW значајно утичу кисела својства НВЕА зеолита. Сви композитни узорци имају већу број јаких киселих центара као и већу укупну киселост од чистог AgPW. Код узорка ВAgPW-D/m* и ВAgPW-J/m*, број јаких киселих центара је већи него код самог НВЕА зеолита, а укупна киселост је $2,9$ и $3,1 \text{ mmol g}^{-1}$. Овај кумулативни ефекат потиче од доприноса јаких киселих центара добро диспергованог *Keggin*-овог ањона на површини зеолитске мреже. У литератури је раније показано да је дисперзија хетерополи киселина на површини зеолита ефикасан начин да се побољша доступност њихових киселих центара [65]. Може се закључити да је равномерна дистрибуција AgPW соли на површини зеолитске мреже кључан фактор за постизање веће укупне киселости композитног материјала.

Изузетак се може запазити код ВAgPW-M/m* који поседује мањи број киселих центара и нижу укупну киселост у односу на НВЕА зеолит, што је у корелацији са претходним резултатима добијеним за механичке смеше, а који указују на постојање AgPW фазе која није везана за сам зеолит.

Део изолованих протона који потичу од HPW у узорцима добијеним јонском изменом доприноси повећању јаких киселих центара у ВAgPW-J/m* у већој мери него што је то случај у ВAgPW-D/m* композитима. Већи број јаких киселих центара код ВAgPW-J/m* узорка у односу на ВAgPW-D/m* узорке, потиче од протона из HPW која није изреаговала са прекурсором Ag јона. У процедури јонске измене јони сребра се измењују у одређеном степену и на позицијама унутар пора зеолита које нису доступне великом *Keggin*-овом ањону, па се тако онемогућава њихова интеракција. На тај начин део додате киселине остаје

неизреагован. Слично се вероватно дешава и код процедуре импрегнације, али у мањем степену, јер овде долази до агрегације Ag прекурсора на површини зеолита што делимично блокира његове поре.

Према томе, начин припреме композитних материјала не утиче значајно на слабе киселе центре, али је значајан утицај на јаке киселе центре, што повећава укупну киселост композита у односу на AgPW. На Слици 30. је дат графички приказ броја, односно густине киселих центара композитних узорака.



Слика 30. Графички приказ густине слабих и јаких киселих центара узорака и њихових прекурсора

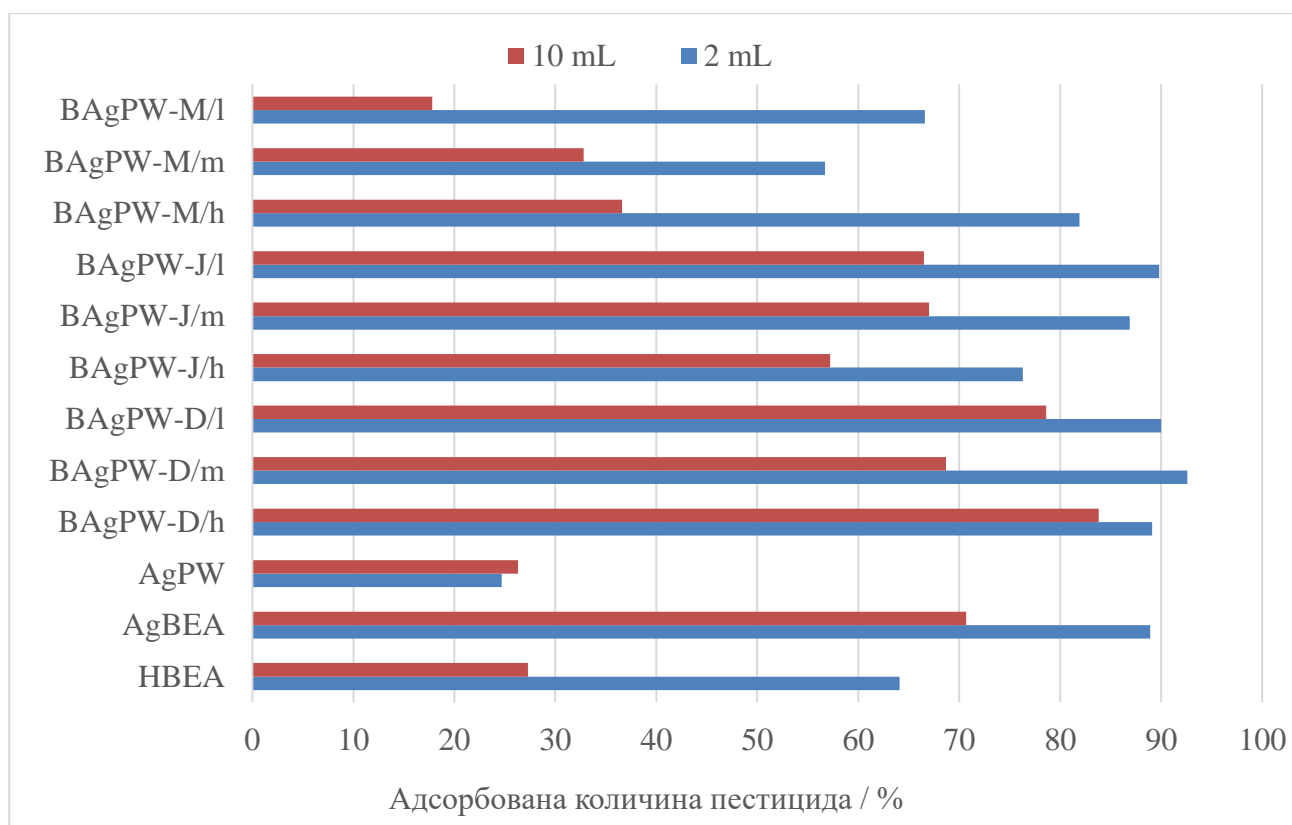
4.2. Адсорпција

4.2.1. Адсорпција никосулфурана

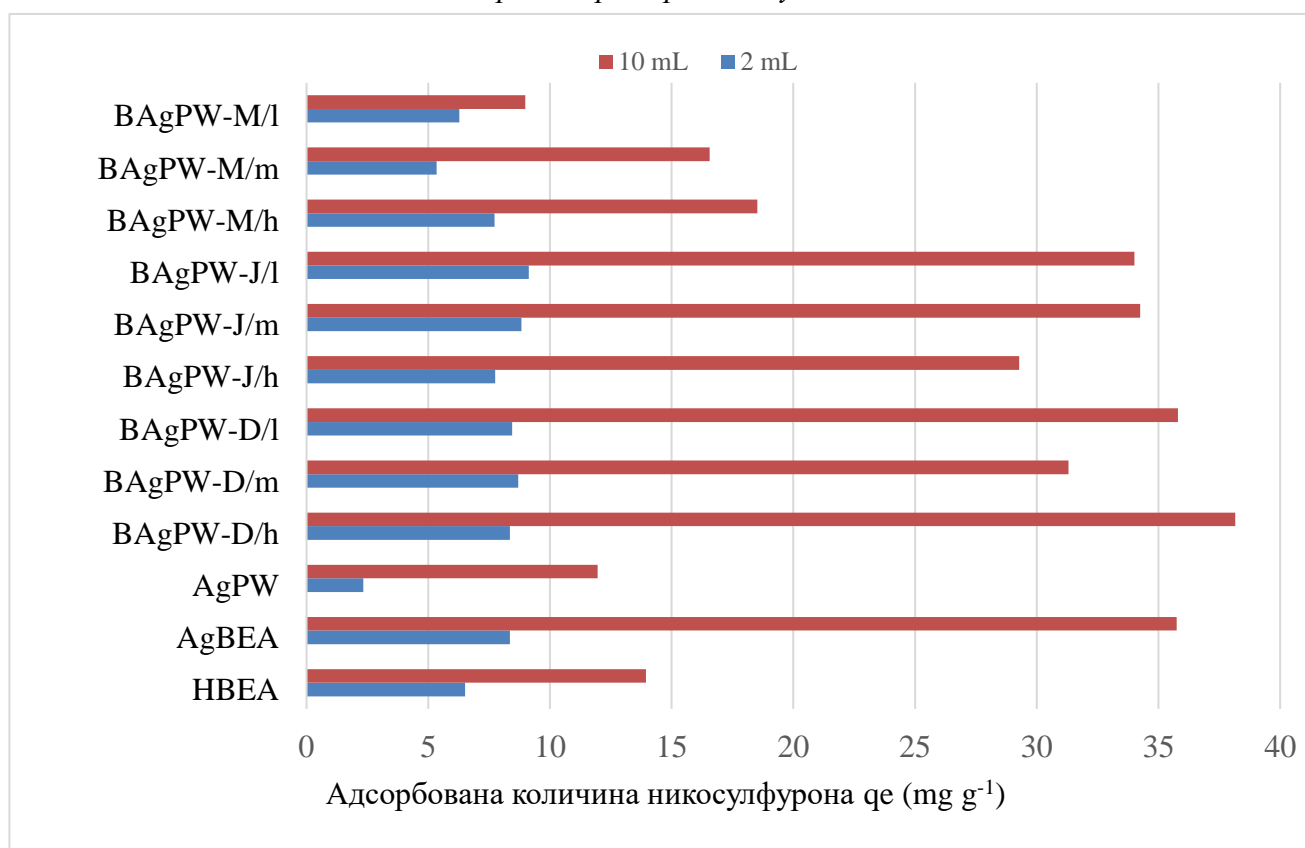
Према ранијем истраживању композити ВЕА зеолита и НРВ [100] су показали добре адсорпционе капацитете за никосулфурон, и то 26 mg g^{-1} при примењеним експерименталним условима (30 mL раствора никосулфурана концентрације у опсегу $10\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ и 50 mg композита ВЕА зеолита и НРВ).

У циљу оптимизације експерименталних услова испитан је утицај односа чврстотечно у суспензији раствора пестицида и узорака (10 и 2 mg mL^{-1}) на адсорпционе капацитете испитиваних материјала. Рађене су две серије мерења са укупним запреминама суспензија од 2 и 10 mL . Суспензије су чинили стандардни раствори одговарајуће концентрације никосулфурана и 20 mg узорка, односно 10 и 2 mg mL^{-1} . Адсорбоване количине никосулфурана у прекурсорима и композитима рачунате су према Једначини (1).

Адсорбоване количине никосулфурана у реакционим запреминама 2 и 10 mL изражене у процентима су графички приказане на Слици 31, док су на Слици 32. изражене преко q_e у mg g^{-1} .



Слика 31. Графички приказ адсорбоване количине никосулфурана из 2 и 10 mL стандардног раствора изражена у %



Слика 32. Графички приказ израчунате адсорбоване количине никосулфурана из 2 и 10 mL стандардног раствора изражене у q_e у mg g^{-1}

У суспензијама мање запремине, сви испитивани узорци показују добре адсорпционе капацитете за никосулфурон, али је важно истаћи да композитни материјали показују боља адсорпциона својства у односу на оба прекурсора. Према томе адсорпциони капацитети узорака испитивани у мањој запремини су последица велике специфичне површине зеолита, а практично не зависе од удела AgPW у композитним материјалима.

Разлике међу адсорпционим капацитетима појединих узорака долазе до изражаја кад се користе суспензије запремине 10 mL при истој маси адсорбенса. Из експерименталних резултата приказаних на Слици 31 може се уочити да се са повећањем запремине суспензије за узорке добијене двостепеном импрегнацијом и јонском изменом добијају већи адсорпциони капацитети. У случају композита добијених механичким мешањем прекурсора добијени су нижи адсорпциони капацитети, те се може закључити да је процедура припреме значајна за добијање композита који су ефикасни за адсорпцију пестицида.

Када се прати удео AgPW у композитним материјалима, узорци припремани процедуром двостепене импрегнације показали су правилан тренд - адсорпциона ефикасност расте са порастом удела AgPW у узорку, те је највеће вредности адсорпционог капацитета, у овој серији показао је узорак VAgPW-D/h. Количина адсорбованог никосулфурана из воденог раствора износила је 38,2 mg по граму композита.

Насупрот томе, код узорака добијених јонском изменом, композитни материјали са већим уделом зеолита показали су најбоље резултате у адсорпцији. Сви резултати су у складу са добрим адсорпционим капацитетима који су добијени за узорак AgBEA, где јони сребра представљају *Lewis*-ове киселе центре за везивање никосулфурана.

При примењеним експерименталним условима, на pH = 5 никосулфурон се налази у анјонској форми јер је $pH > pK = 4,3$. Интеракција између јона никосулфурана и *Keggin*-овог анјона се одвија преко атома азота (у протонаном облику секундарног амина никосулфурана) водоничном везом са кисеоником из *Keggin*-ове структуре [100]. У случају чистог HBEA зеолита, водонична веза је доминантна интеракција између пестицида и хидроксилних мостова у зеолитској мрежи [100]. Увођењем јона сребра у композитни материјал, долази до стварања додатних активних центара за везивање пестицида. Велика адсорпциона ефикасност материјала синтетисаних у оквиру тезе лежи у чињеници да обе компоненте формирају активне центре. Може се закључити да су VAgPW композитни материјали, посебно узорци добијени процедуром двостепене импрегнације, ефикасни адсорбенси никосулфурана.

Адсорпција глифосата

Резултати адсорпције глифосата на VAgPW композитима и њиховим прекурсорима дати су на Слици 33 и Табели 11. Можемо уочити да композитни узорци показују боља адсорпциона својства у поређењу са чистим HBEA (114 mg g^{-1}) и AgBEA зеолитом (102 mg g^{-1}). Ако узмемо у обзир утицај AgPW фазе на адсорпционе капацитете, већу ефикасност у уклањању пестицида су показали композити са већим уделом AgPW, док су најнижи адсорпциони капацитети забележени за чист AgPW. Може се закључити да присуство већих количина AgPW индукује засићење у адсорпцији глифосата, док сам зеолит и композити са доминантним уделом зеолита нису достигли ниво сатурације иако су коришћене изузетно велике концентрације пестицида (до 4000 mg L^{-1}). Изнад ове границе, не само да аналитичка метода губи своју валидност, већ и више концентрације нису еколошки прихватљиве [179].

Највећу адсорпциону ефикасност за глифосат постигао је узорак VAgPW-D/h, адсорбујући 378 mg пестицида по граму узорка. Посматрајући две серије узорака добијених различитим методама припреме, евидентно је да метода двостепене импрегнације омогућава бољу доступност и дистрибуцију активних центара за интеракцију са глифосатом, у поређењу са процедуром јонске измене.

Упоредна анализа резултата у литератури који се тичу адсорпције глифосата дата је Табели 10. где се може видети да поређење није једноставно јер се примењују различите почетне концентрације глифосата.

Мерени адсорпциони капацитети VAgPW композита указују да је на површини композита присутан већи број активних места, што потенцијално омогућава неколико циклуса адсорпције.

Табела 10. Преглед литературе на адсорпцију глифосата

Адсорбент	Почетна концентрација глифосата (mg mL ⁻¹)	Максимални адсорпциони капацитет (mg g ⁻¹)	Референца
Биополимерне мембране Алигнит / хитозан	30	10,88	[180]
MnFe ₂ O ₄ @Целулоза/Активни угаљ	200	167,2	[181]
Функционална метал-органска решетка	100	64,3	[182]
Метал-органска решетка / графен оксид композити	60	482,69	[183]
Активни угаљ / Biochar	0,2	0,0173	[184]
Ферихидрит	1000	55	[185]

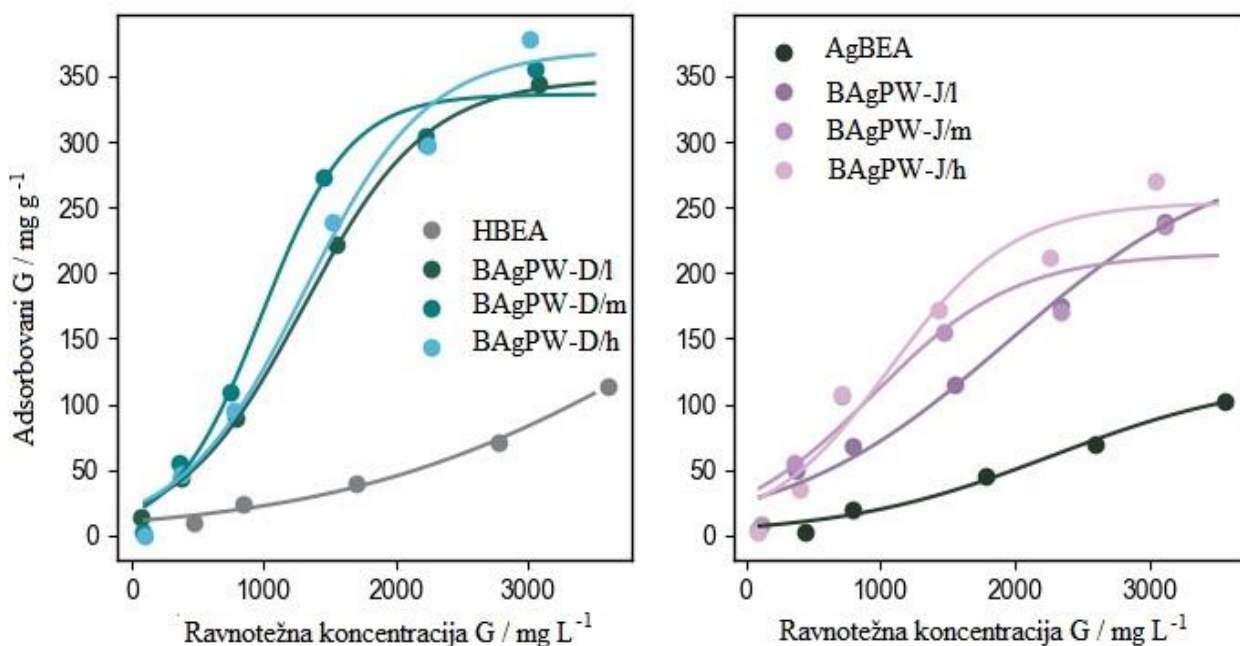
У литератури, адсорпција глифосата испитивана је на различитим материјалима, на мембранама од хитозана и алгинита (11 mg mL⁻¹) [180], MnFe₂O₄ @целулоза/активни угаљ (167,2 mg mL⁻¹) [181], Cr-метал-органској структури (64 mg mL⁻¹) [182] итд. Yang и сарадници су такође изводили експерименте на метал-органској структури и композитима графен-оксида за који су добили да процењена вредност Langmuir-овог монослоја може бити чак 483 mg g⁻¹ [183], али је експериментално добијена количина око 370 mg g⁻¹, слично вредностима добијеним за композите испитиване у овој дисертацији. Важно је нагласити да

су цена и једноставна синтеза важни фактори приликом испитивања потенцијалних адсорбента, а BAgPW композитни материјали су одлични кандидати због економичних прекурсора и једноставности припреме. С друге стране, иако приступачни, угљенични материјали понекад могу дати релативно ниске капацитет адсорпције, испод 1 mg g^{-1} [184], слично модификованом SBA-15 зеолиту који је адсорбовао свега 2 mg g^{-1} глифосата [186]. Адсорбенти који садрже гвожђе су познати као веома ефикасни у уклањању глифосата [187], и могу се наћи различите студије адсорпције пестицида на ферихидрит [185], као и на хибридне материјале, на пример Fe_3O_4 и MnFe_2O_4 магнетни прах активног угља [188].

Адсорпционе изотерме

За адсорпцију глифосата испитивана је оригинална *Krishnamurti* изотерма са флексибилним параметрима Једначина (2). Добијени подаци о адсорпцији процењени су у смислу фитовања резултата на *Langmuir*-ову, *Freundlich*-ову и *Ships*-ову изотерму. Предвиђа се да је везивање молекула адсорбата за носач засновано на кооперативном моделу адсорпције, када већ адсорбовани молекули олакшавају узастопно везивање нових молекула у суседним позицијама [154].

Очигледно је, према параметарима корелације, да су знатно већа стандардна одступања у односу на стварне вредности за фитоване параметре K и b добијена из *Sips* модела, и да је оригинална *Krishnamurti* изотерма добар избор за приказане резултате. Примена оригиналне *Krishnamurti* изотерме на моделовање адсорпционих податка, приказана је на Слици 33.



Слика 33. Адсорпционе изотерме BAgPW композита и њихових прекурсора фитоване *Krishnamurti* једначином

Резултати фитовања имају добре коефицијенте корелације, где су вредности R^2 у опсегу 0,924–0,999. Експериментално одређени адсорпциони капацитети су у доброј сагласности са фитованим вредностима N_0 , Табела 11.

Табела 11. Експериментално добијени капацитети и резултати фитовања применом *Krishnamurti* изотерме за испитивање адсорпције глифосата на испитиваним материјалима

Узорак	Адсорпциони капацитет (mg g ⁻¹)	No (mg g ⁻¹)	k1	k2 (1· 10 ⁻⁴ mg ⁻¹)	R ²	R ² _{adj}	RRMSE
BAgPW-D/l	344	348 ± 8	17 ± 3	22 ± 2	0,998	0,996	0,016
BAgPW-D/m	355	345 ± 9	19 ± 6	29 ± 3	0,994	0,988	0,031
BAgPW-D/h	378	380 ± 20	18 ± 5	22 ± 3	0,992	0,984	0,033
AgBEA	102	113 ± 9	25 ± 8	15 ± 2	0,991	0,982	0,029
BAgPW-J/l	239	280 ± 40	11 ± 3	13 ± 3	0,974	0,949	0,059
BAgPW-J/m	236	220 ± 30	2 ± 1	40 ± 10	0,924	0,849	0,085
BAgPW-J/h	270	260 ± 20	11 ± 5	22 ± 6	0,955	0,910	0,056
HBEA	114	300 ± 200	30 ± 20	8 ± 2	0,990	0,979	0,119

R²- determinacioni koeficijent, R²_{adj} – modifikovani deternicioni koeficijent, RRMSE-Relative root Square error

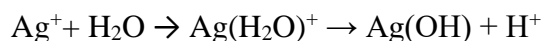
Приказани резултати сугеришу да адсорбовани молекули глифосата на површини композитних материјала позитивно утичу на даљу адсорпцију молекула глифосата присутних у раствору.

Механизам интеракције BAgPW композита са глифосатом

Објашњење потенцијалних интеракција глифосата са површином адсорбента углавном се анализира путем компјутерског моделовања и праћења доприноса водоничне везе укупним интеракцијама, диполне оријентације и енергије интеракције [189]. Водонична веза се сматра кључним механизмом везивања глифосата за површину глине у моноанјонском и цвтерјонском облику [189]. Киселост суспензије измерена након адсорпције при почетној концентрацији глифосата од 4000 mg L⁻¹, показала је да сви испитивани узорци имају рН у опсегу од 2,06–2,10. Узимајући у обзир рН вредност, већина глифосатних врста је у цвтерјонском облику, пошто рК_{2d} износи 2,29 [190].

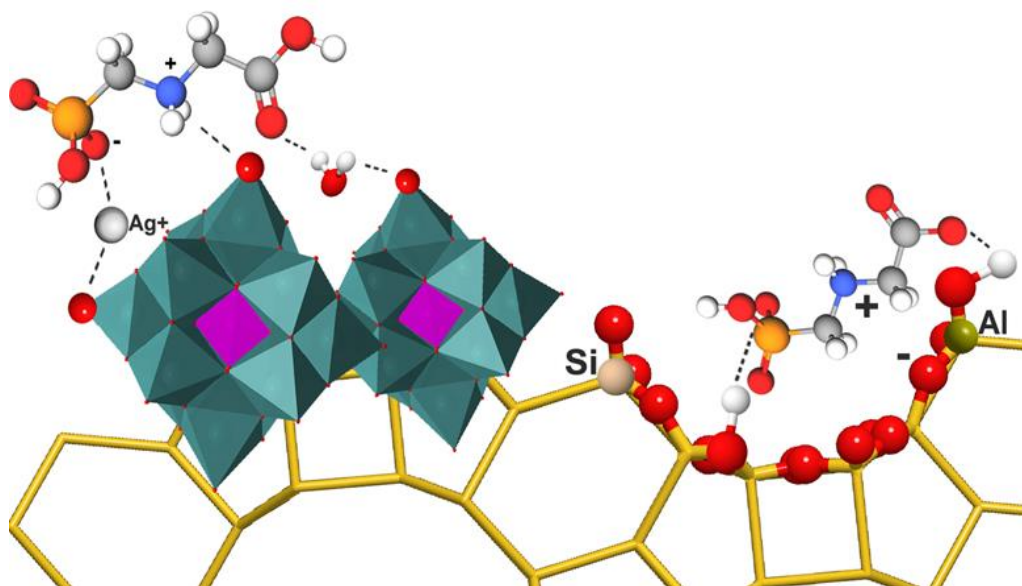
Да би се постигла висока ефикасност оваквог типа функционалних материјала, обе компоненте би требало да имају центре који су активни у адсорпцији. *Guo* и сарадници су потврдили да су аминок, фосфонилне и карбоксилне групе кључне за остваривање водоничне везе глифосата са адсорпционим центрима, док молекулска динамика предлаже паралелну оријентацију пестицида на површини каолинита [191]. Слично каолиниту, на површини HBEA зеолита, због присуства хидроксилних и силанолних група, се може остварити водонична веза са функционалним групама глифосата. Увођење AgPW повећава афинитет HBEA зеолита за функционалне групе глифосата, односно јавља се електростатичка интеракција између Ag⁺ јона из AgPW и негативног јона кисеоника у цвтерјону глифосата. Такође, у образовању водоничне везе може учествовати водоник из аминок-групе глифосата и *Keggin*-ов терминални кисеоник, O_d, док карбонилне групе глифосата могу деловати као

акцептори водоничне везе при интеракцији са хидратисаним Ag^+ јонима. За AgPW , реакција би се могла представити као:



у овом случају со има функцију донора водоничне везе у AgPW и остварује везу са молекулом глифосата.

Ови резултати потврдили да припрема композитних материјала са равномерном дисперзијом AgPW по површини зеолита доводи до боље доступности и $\text{W}=\text{O}_d$ групе и Ag^+ јона при везивању глифосата за композит, у поређењу са узорком AgPW . Предложени механизам везивања глифосата са AgPW приказан је на Слици 34.



Слика 34. Илустрациони приказ предложеног начина везивања глифосата у цвтерјонском и моноанјонском облику са VAgPW композитним узорцима [171]

4.2.2. Адсорпција глифосата (GP)

Утицај адсорбованог глифосата на зеолитску мрежу

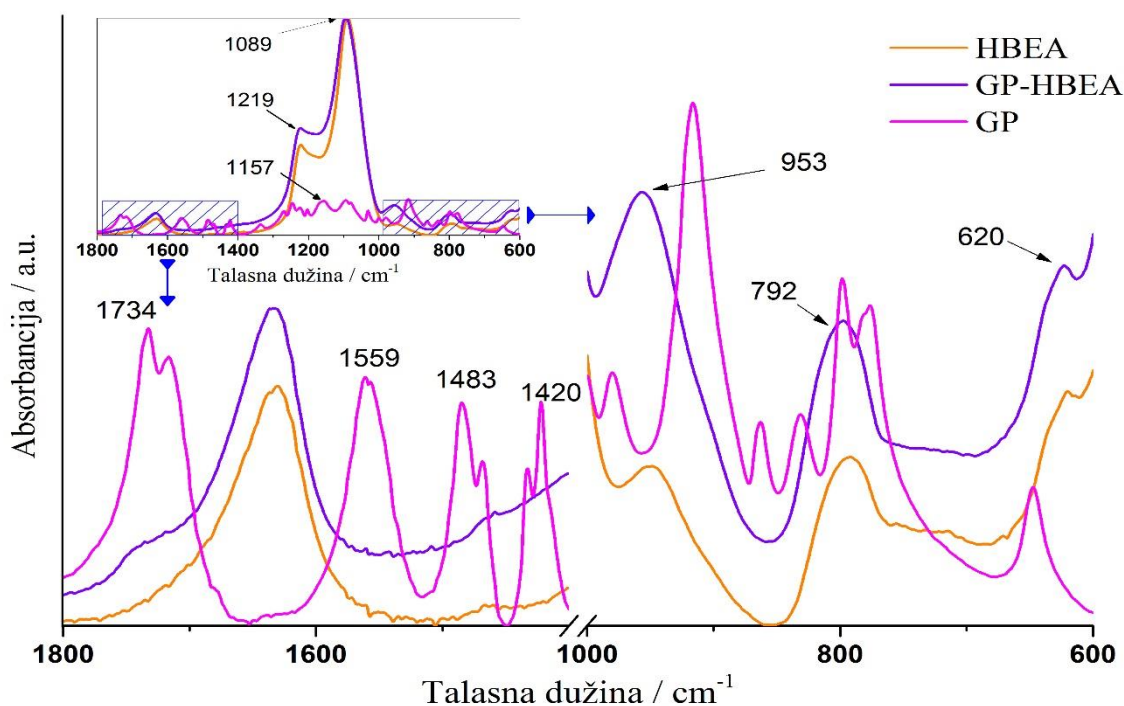
Две *in situ* процедуре припреме композитних материјала VAgPW у присуству растварача, иако суштински сличне, разликују се у првом кораку, односно увођењу јона сребра. Код двостепене импрегнације одређена количина Ag^+ јона је додата тако да формира жељен удео соли у композиту, док у случају процедуре јонске измене, додата је количина Ag^+ потребног за потпуну измену ванмрежног катјона, након чега је испирањем уклоњен евентуални вишак.

Карактеризација испитиваних материјала након адсорпције глифосата извршена је ФТИР спектроскопијом. Спектар зеолита НВЕА (Слика 35а) показује интензивну траку на 1219 cm^{-1} и веома интензивну траку на 1089 cm^{-1} , које потичу од асиметрично истежуће вибрације унутрашњих тетраедара, траку на 792 cm^{-1} која припада симетричној истежућој вибрацији спољашњих веза, као и траку на 620 cm^{-1} која се приписује спољашњој вези двоструких прстенова [164].

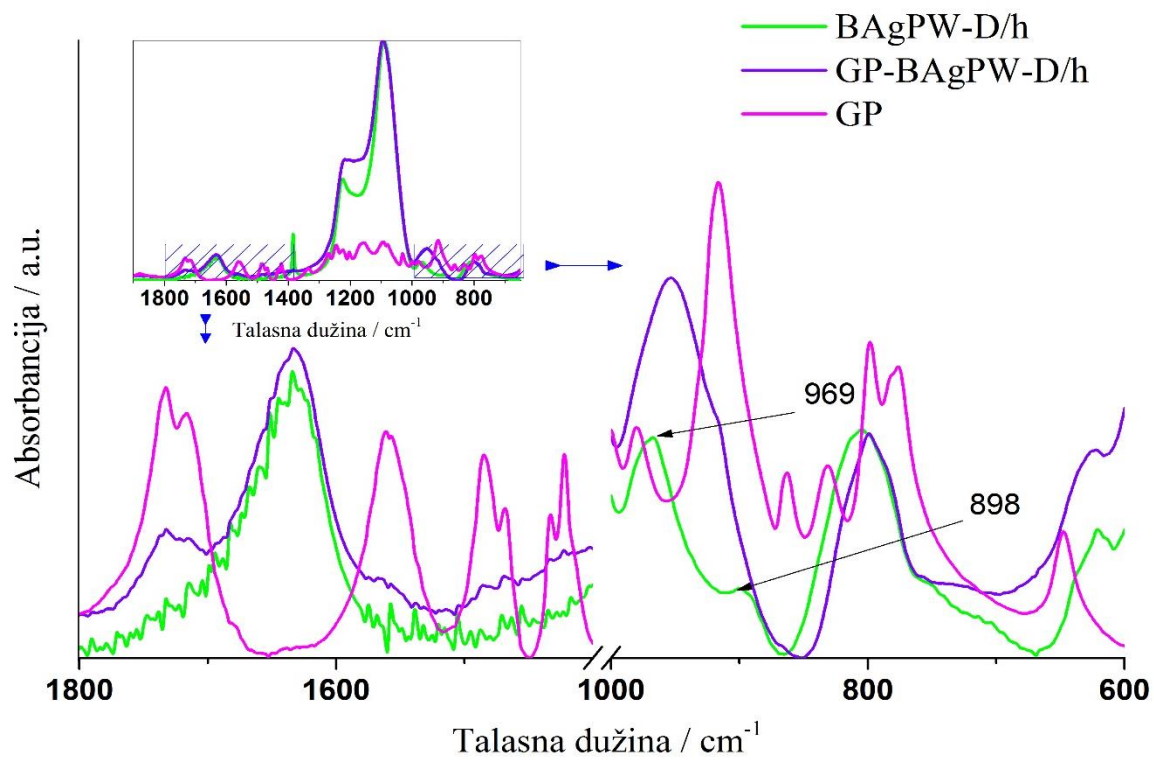
Спектар AgPW соли карактеришу метал-кисеоник скелетни модови вибрације *Keggin*-овог анјона на 1080, 983, 888 и 810 cm^{-1} који припадају асиметричним истежућим вибрацијама (P-O_a), (W=O_d), ($\text{W-O}_b\text{-W}$) и ($\text{W-O}_c\text{-W}$), док траке на 594 и 524 cm^{-1} потичу од деформационе асиметричне $\text{O}_a\text{-P-O}_a$ вибрације.

У спектрима адсорбента засићених глифосатом (GP) не уочава се значајан утицај пестицида на вибрационе траке испитиваних узорака, Слика 35 и 36. Након адсорпције глифосата све вибрационе траке HBEA остају непромењене, са појавом најинтензивнијих трака које припадају глифосату на 1734, 1559, 1483 cm^{-1} , што указује да је зеолитска структура остала неизмењена и након адсорпције. За разлику од калицинисаних узорака, у спектру HBEA зеолита који је био изложен води јавља се пик на око 950 cm^{-1} [192]. С тим у вези, јака трака на 953 cm^{-1} у спектрима GP узорака је приписана Si-O истежућој вибрацији.

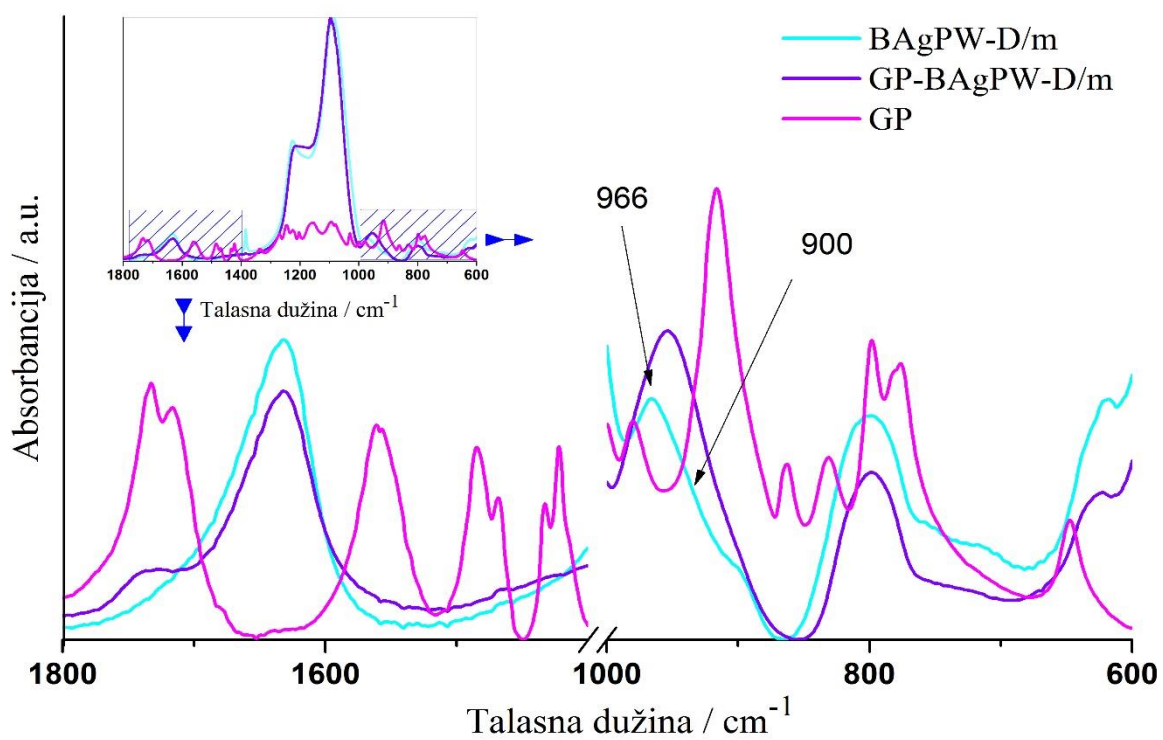
Како је поновна употреба адсорбента од изузетне важности и релативно тешко се постиже [193], очување зеолитске структуре након адсорпције може потенцијално омогућити поновну употребу овог материјала након термичког уклањања глифосата на температури од 198 $^{\circ}\text{C}$ [101].



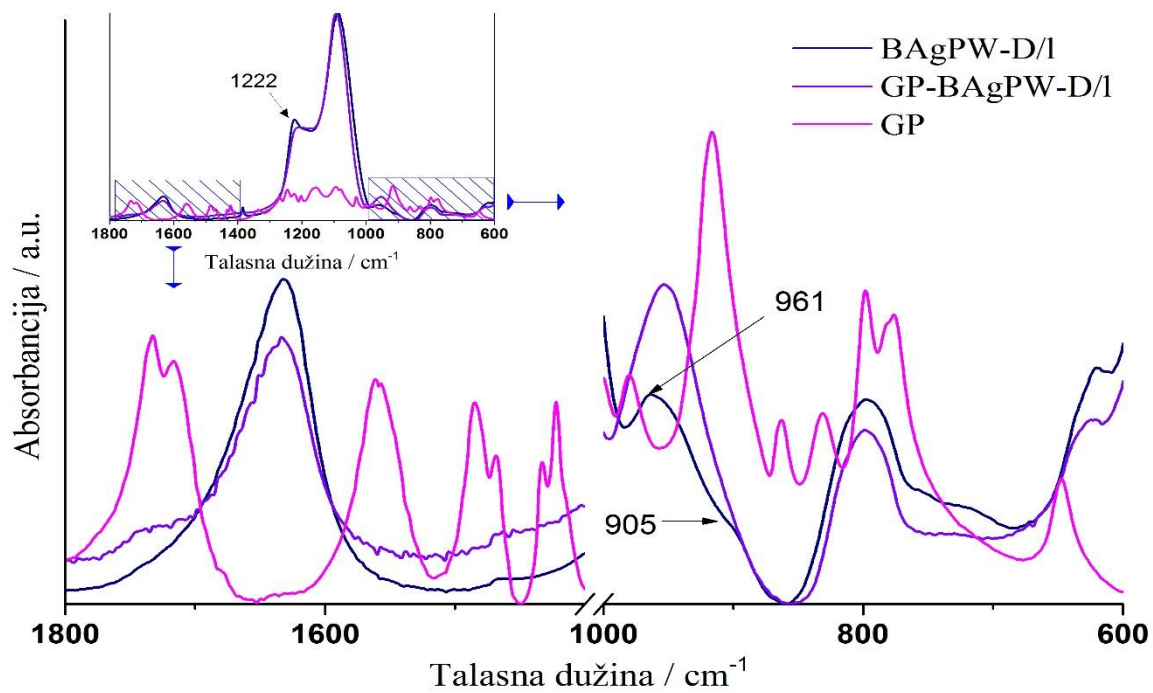
(a)



(6)

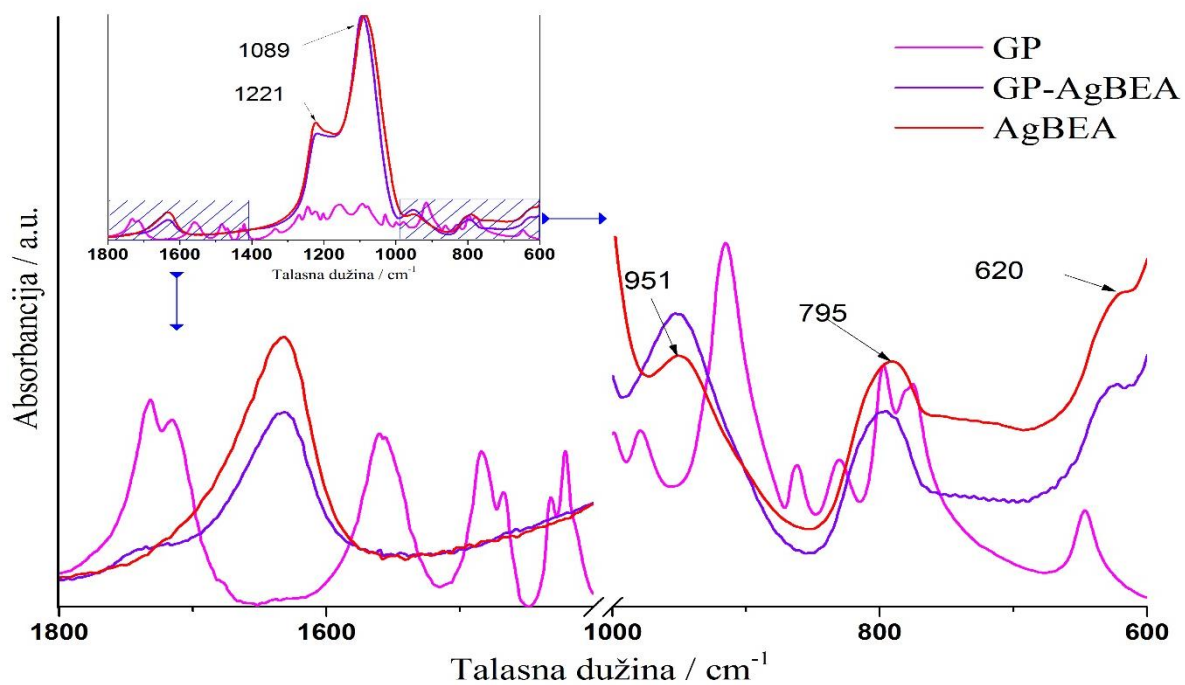


(B)

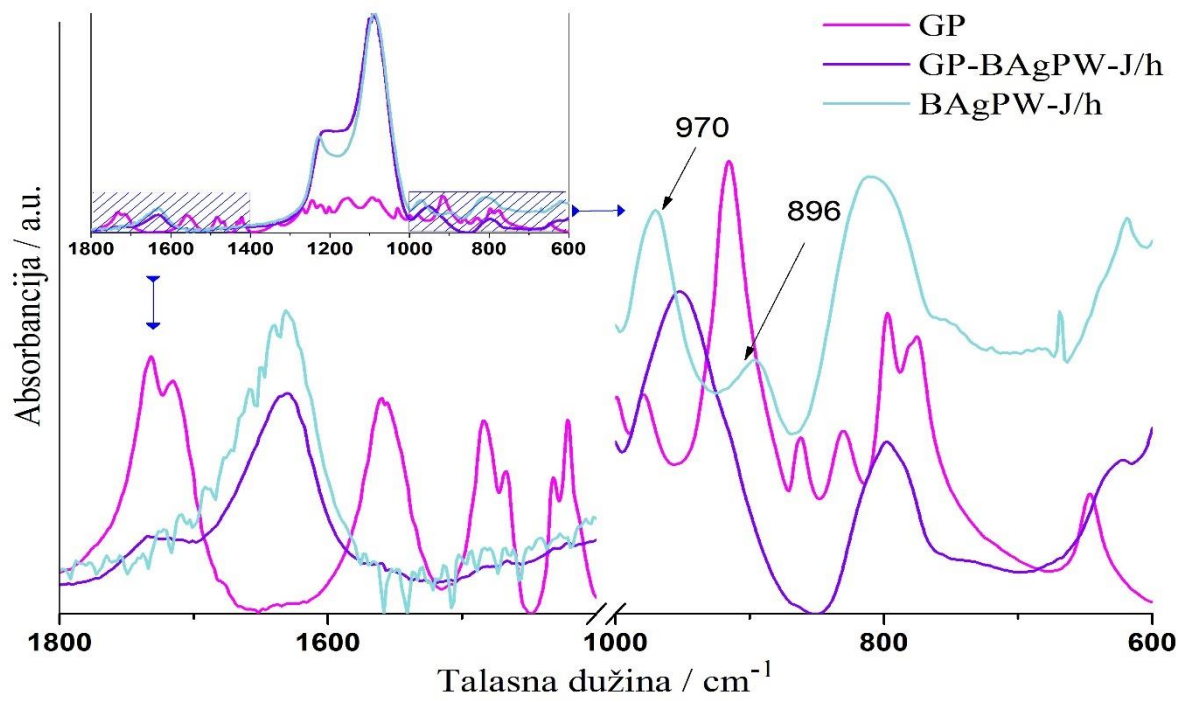


(Г)

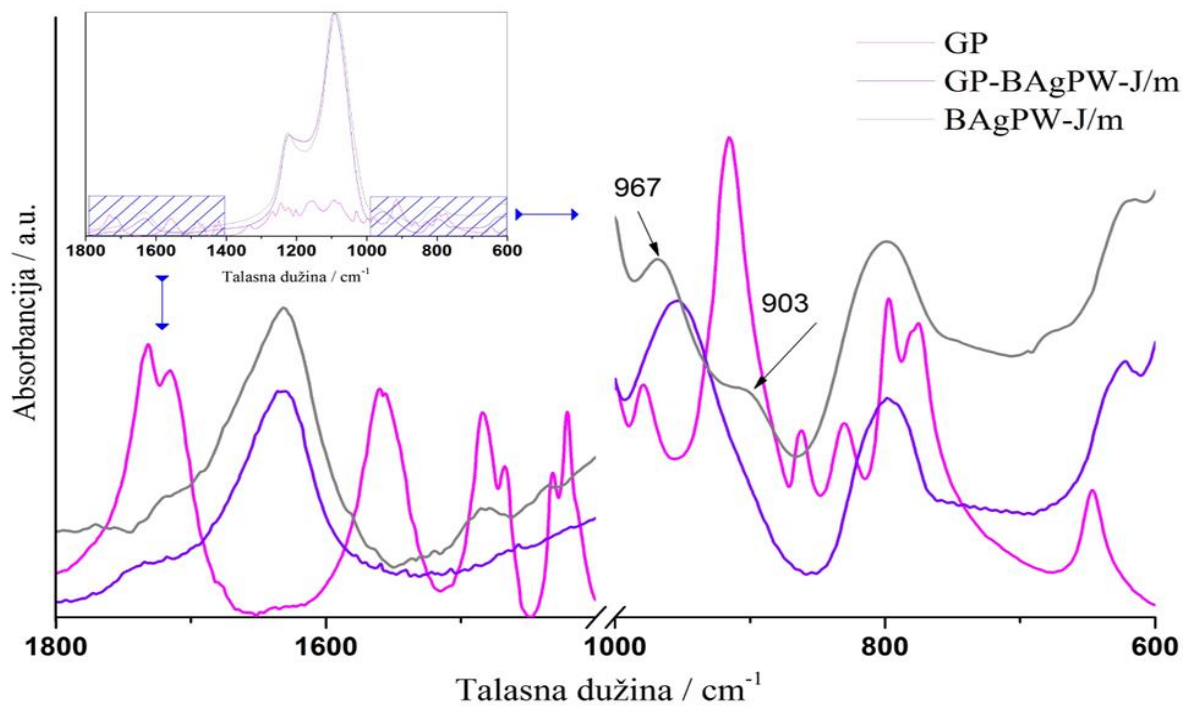
Слика 35. Спектри композитних узорака BAgPW-D након адсорпције глифосата



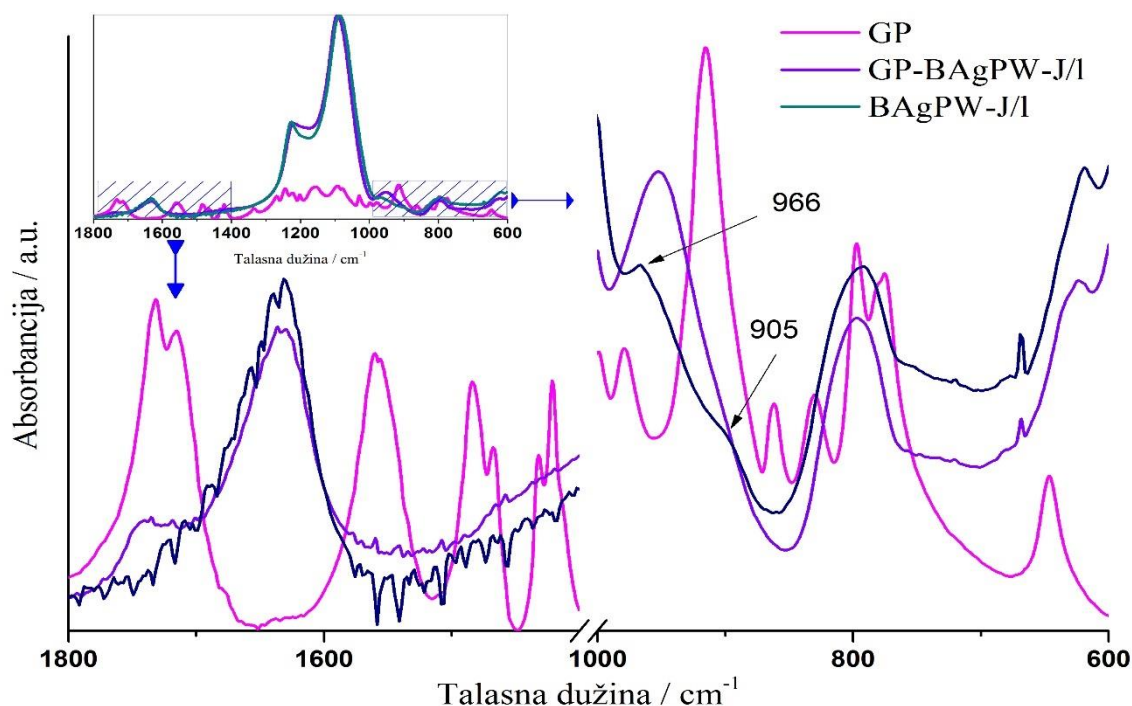
(a)



(6)



(B)



(г)

Слика 36. Спектри композитних узорака BAgPW- J након адсорпције глифосата

4.3. Биоактивност

4.3.1. Антиоксидативна активност узорака

Пестициди у животној средини могу доспети и до врста које нису циљане у третману пестицидима [194]. На тај начин изазива се оксидативни стрес у тим врстама, што се огледа у повећању концентрације реактивних врста кисеоника [194, 195]. Ове радикалске врсте су одговорне за штетне ефекте на биохемијске и физиолошке функције живих организама [197]. Одговор на оксидативни стрес се огледа у низу ензимских и неензимских процеса [198]. Да би се проценила могућност примене неког материјала за смањење оксидативног стреса, потребно је испитати његову способност да елиминира радикалске врсте.

У овој дисертацији испитивана је антиоксидативна активност композитних материјала пре и након адсорпције глифосата, јер је од значаја утврдити да ли материјал који се користи као адсорбент пестицида може имати антиоксидативна својства и да ли се она мењају након адсорпције пестицида.

Антиоксидативна, антимикробна, детоксикациона и антиканцерогена активност се често приписује и синтетичким и природним зеолитима. Међутим, преглед доступне литературе даје донекле контроверзне налазе. На пример, способност зеолита да везује радикалске врсте налази се у основи великог броја студија, али се мора омогућити и безбедно уклањање зеолита из организма [199]. За AgPW је утврђено да показује заштитни ефекат на некрозу јетре код пацова [200]. Генерално, сребро се сматра корисним елементом за антиоксидативну активност, а студије су показале и да наночестице сребра испољавају антиоксидативну активност од 30%, која је већа од витамина Ц, 24% [201].

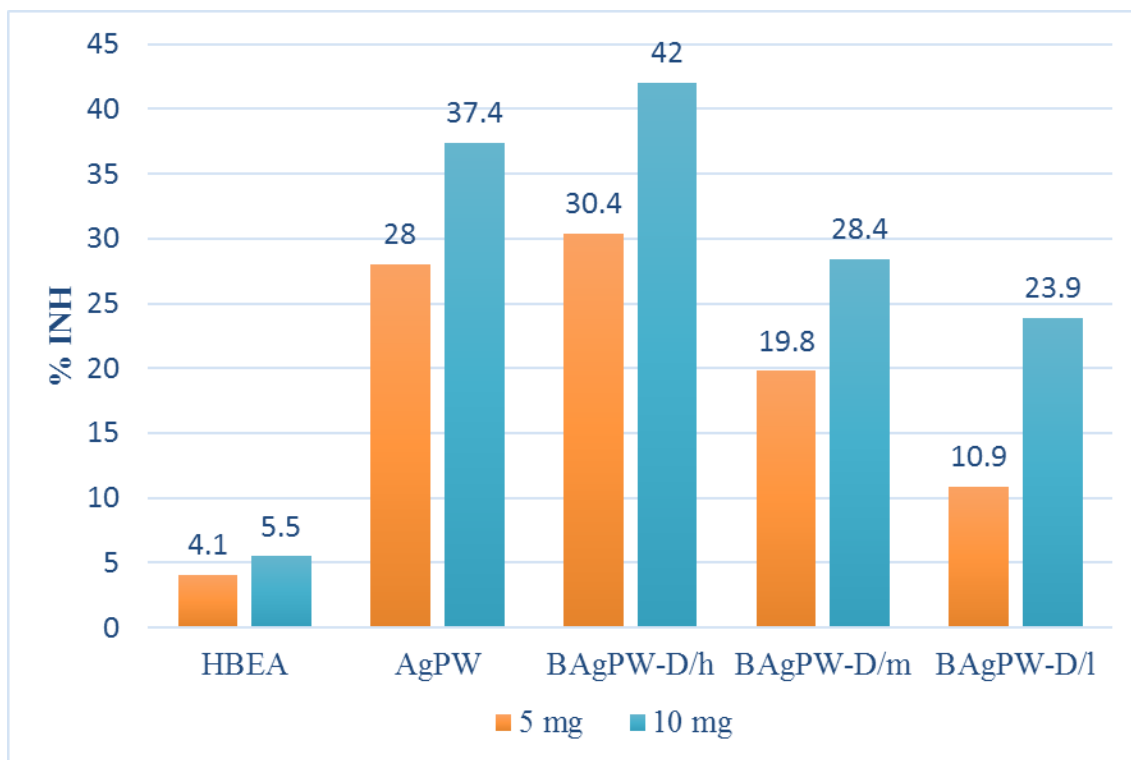
Антиоксидативна активност ВAgPW-D композита и њихових прекурсора је мерена као пад концентрације DPPH, мерен спектрофотометријском методом. Табела 12 и Слика 37 представљају поређење антиоксидативне активности тестираних HBEA, AgPW и композитних узорака ВAgPW-D за количине узорка од 5 и 10 mg. Ови резултати указују да сам HBEA зеолит поседује врло малу активност у уклањању DPPH•, док AgPW показује добру антиоксидативну активност, за све масе узорка које су тестиране. Сходно овоме, очекиван је пораст антиоксидативне активности са већим уделом AgPW као активне фазе у композитима за уклањање радикала. Занимљиво запажање је да са растом масе узорка долази до раста %INH_{DPPH•}, али када су резултати изражени као mgTrolox/guzorak најбоља антиоксидативна активност за све узорке се добија за масу узорка од 5 mg.

Степен антиоксидативне активности композита не представља линеарну комбинацију вредности добијених за прекурсоре. Бољи резултати који су добијени за композитне материјале него за саму AgPW, потврђују да равномерна дисперзија соли на површини зеолита омогућава већу доступност протон-донорских центара него што је то случај за саму AgPW. Претходно је показано да укупна киселост AgPW расте када је нанесена на HBEA зеолит, јер је тиме омогућена униформна дисперзија *Keggin*-овог јона (Слика 30, Табела 9)

Ако се способност уклањања радикала изрази као mg тролокса по g AgPW у композиту, највећа активност се добија за узорак са најмањим уделом соли. Ови резултати су у складу са хипотезом да при мањем садржају соли долази до боље дистрибуције *Keggin*-овог ањона на површини зеолита [100]. Стога је оптимална количина AgPW присутна код узорка ВAgPW-D/m.

Табела 12. Вредности антиоксидативне активности композитних узорака добијених двостепеном импрегнацијом и њихових прекурсора

Узорак	5 mg			10 mg		
	% INH	mgTrolox/ g _{sample}	mgTrolox/ g _{AgPW}	% INH	mgTrolox/ g _{sample}	mgTrolox/ g _{AgPw}
HBEA	4,1	0,4	/	5,5	0,3	/
AgPW	28,0	2,8	/	37,4	1,9	/
ВAgPW-D/h	30,4	3,1	9,3	42,0	2,1	6,4
ВAgPW-D/m	19,6	2,0	10,0	28,4	1,4	7,2
ВAgPW-D/l	10,8	1,1	12,3	23,9	1,2	13,4

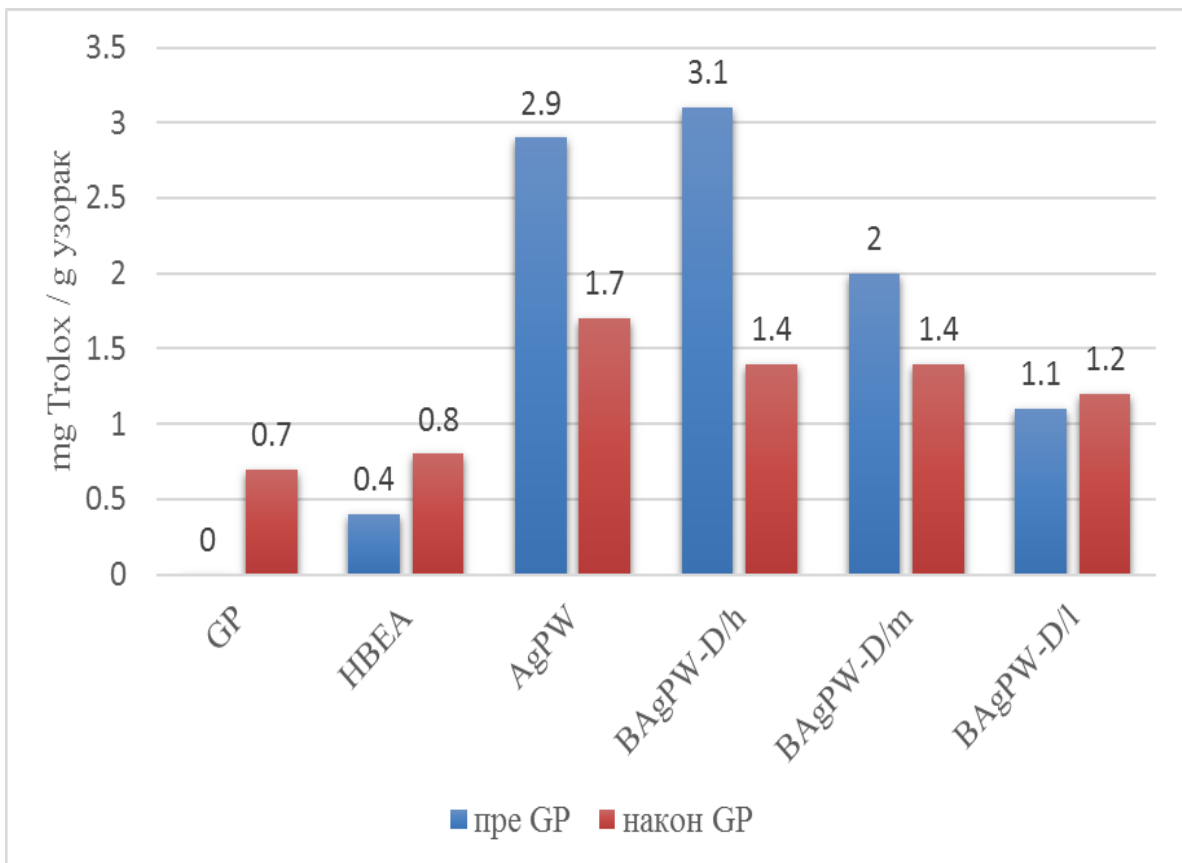


Слика 37. Антиоксидативна активност BAgPW-D композита и њихових прекурсора за различите масе узорка

Упоредни подаци добијени за узорке пре (Табела 12.) и након адсорпције глифосата (Табела 13.) дати су на Слици 38. Антиоксидативна активност глифосата је $0,7 \text{ mg Trolox/g uzorak}$, што објашњава благи пораст антиоксидативне активности HBEA у присуству пестицида. С друге стране, активност свих BAgPW-D композита опада.

Табела 13. Вредности антиоксидативне активности композитних узорка добијених двостепеном импрегнацијом и њихових прекурсора пре и након адсорпције глифосата

Узорак	mg Trolox / g узорак		%INH _{DPRH}
	пре GP	након GP	након GP
GP	/	0,7	6,2
HBEA	0,4	0,8	7,8
AgPW	2,8	1,7	16,7
BAgPW-D/h	3,1	1,4	14,0
BAgPW-D/m	2,0	1,4	14,0
BAgPW-D/l	1,1	1,2	11,9



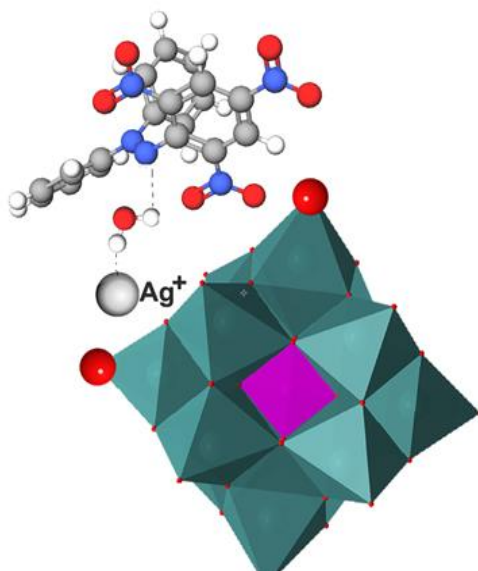
Слика 38. Вредности антиоксидативне активности композитних узорака добијених двостепеном импрегнацијом и њихових прекурсора пре и након адсорпције глифосата

4.3.1. Антиоксидативна активност у присуству пестицида

Механизам интеракције BAgPW композита између DPPH радикала и/или глифосата

Нижа антиоксидативна активност HBEA потиче од тога што његови ванмрежни протони нису у интеракцији са DPPH•. Разлог томе може бити у чињеници да у zeолитској структури два суседна Brønsted-ова центра граде водоничну везу [202] те се зато не понашају као протон-донори за DPPH радикал.

С друге стране, познато је да су хетерополи једињења веома ефикасни Brønsted-ови катализатори, па се и њихове металне соли сходно томе сматрају ефикасним катализаторима због специфичног механизма формирања киселих центара у солима метала [203]. Координација воде са Ag⁺ омогућава протонима у близини соли да делују као врста протон-донора, што може објаснити високу антиоксидативну активност соли AgPW. Механизам интеракције композита са DPPH• одвија се преко активне фазе AgPW у композиту као што је приказано на Слици 40.



Слика 39. Илустрациони приказ интеракције VAgPW композитних узорака са DPPH•

Интеракција VAgPW композитних узорака са DPPH•, може дати објашњење за уочени ефекат које има присуство глифосата на антиоксидативну активност композита.

DPPH• везивање није еквивалентно у HBEA зеолиту и VAgPW-D/l композиту са већим садржајем зеолита, у поређењу са чистим AgPW, VAgPW-D/m и VAgPW-D/h композитима, где је AgPW присутан у количинама преко 20%. У узорцима са већим садржајем AgPW који адсорбују глифосат у већој мери, долази до ниже количине уклоњеног радикала у присуству пестицида. Разлог лежи у чињеници да се глифосат везује за центре које би DPPH• реагенс иначе неутралисао, због њихове сличне структуре са аминским групама. У погледу адсорпције/радикалске неутрализације, AgPW показује нижу ефикасност антиоксидативне активности у поређењу са композитним узорцима. С обзиром да је сам AgPW слабо адсорбовао глифосат, нису заузета сва активна места, односно омогућена је реакција DPPH• са протонима који окружују хидратисане јоне сребра. Глифосат интерагује са DPPH• путем водоничне везе јер је уклањање радикала двоструко ефикасније за чист зеолит.

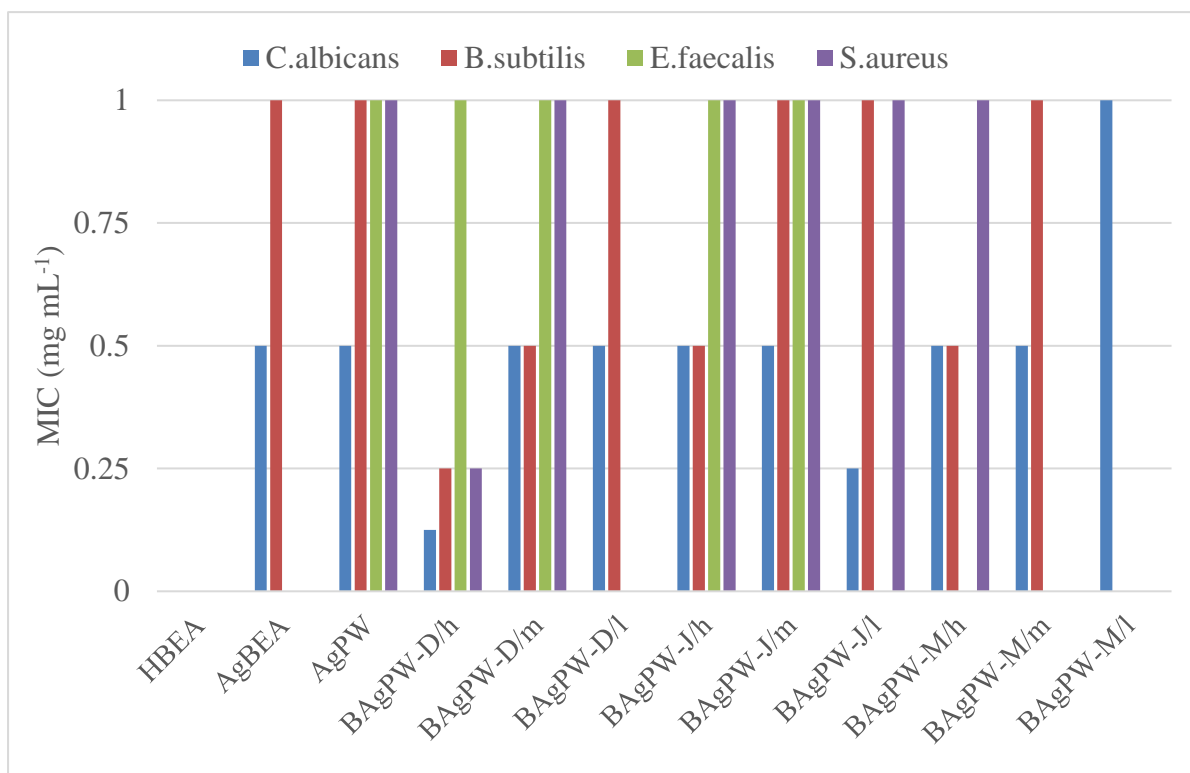
За VAgPW-D/l композит са високим садржајем зеолита и чист HBEA, где је адсорпција глифосата била умерена, протони у зеолиту учествују у водоничним везама и не учествују у реакцији са DPPH• радикалом као и што не везују глифосат у значајној мери. Стога, за HBEA и VAgPW-D/l композит, пораст у антиоксидативној активности се јавља као последица интеракције самог глифосата са радикалским врстама.

Глифосат дефинитивно изазива модификацију високе антиоксидативне активности која је добијена за испитиване VAgPW адсорбенте, што треба узети у обзир при избору материјала за циљано уклањање пестицида.

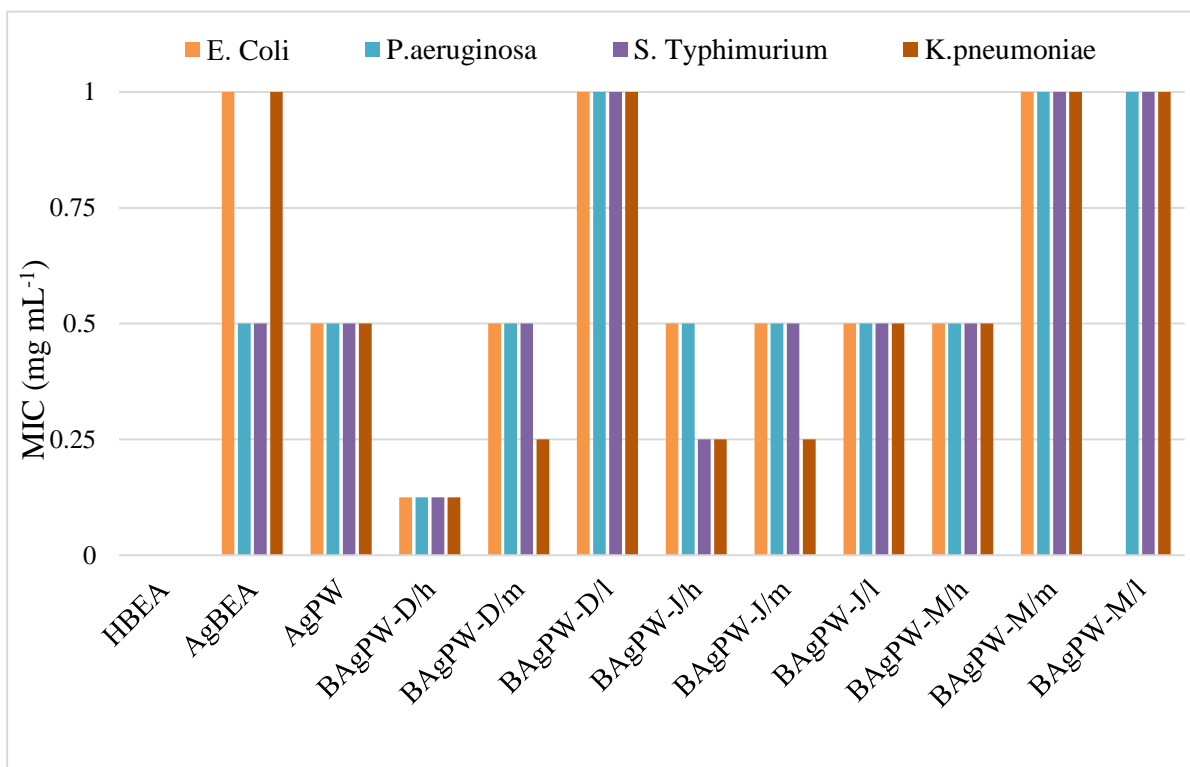
4.3.2. Антимикробна активност

Одређивање минималне инхибиторне концентрације (МИК, *eng. minmal inhibitory concentration*) је једна од најчешћих метода која се примењују у циљу утврђивања антимикробне активности материјала. Ради лакшег утврђивања ефекта испитиваних материјала, пре инкубације трифенилтетразолијум (ТТС) је додаван као индикатор бактеријског раста, који постаје црвене боје након редукције у живој микробној ћелији. Позитивна контрола бактеријског раста уведена је ради потврде одрживости тестираних микробних сојева [204]. Позитивна контрола представља суспензију микроорганизама у

медијуму са и без присуства антимикубног агенса. Слика 40, 41 и Табела 14 репрезентују резултате одређиваних МИК вредности за AgBEA, HBEA, AgPW, и све синтетисане узорке серија VAgPW-D, VAgPW-J, и VAgPW-M.



Слика 40. Графички приказ МИК вредности добијених тестирањем композитних узорака и њихових прекурсора на грам позитивне бактерије и квасицу



Слика 41. Графички приказ МИК вредности добијених тестирањем композитних узорака и њихових прекурсора на грам негативне бактерије

Табела 14. Приказ МИК вредности добијених тестирањем композитних узорака и њихових прекурсора на испитиване бактерије

	$\mu\text{g mL}^{-1}$	AgBEA	HBEA	AgPW	BAgPW-D/l	BAgPW-D/m	BAgPW-D/h	BAgPW-J/l	BAgPW-J/m	BAgPW-J/h	BAgPW-M/l	BAgPW-M/m	BAgPW-M/h
Грам позитивне	<i>S. aureus</i> (ATCC 6538)	1000	>1000	1000	>1000	1000	250	1000	1000	1000	>1000	>1000	1000
	<i>E. faecalis</i> (ATCC 29212)	>1000	>1000	1000	>1000	1000	1000	>1000	1000	1000	>1000	>1000	>1000
	<i>B. subtilis</i> (ATCC 6633)	1000	>1000	1000	1000	500	250	1000	1000	500	>1000	1000	500
Грам негативне	<i>E. coli</i> (ATCC 8739)	1000	>1000	500	1000	500	125	500	500	500	>1000	1000	500
	<i>K. pneumoniae</i> (NCIMB 9111)	1000	>1000	500	1000	250	125	500	250	250	1000	1000	500
	<i>S. Typhimurium</i> (ATCC 14028)	500	>1000	500	1000	500	125	500	500	250	1000	1000	500
	<i>P. aeruginosa</i> (ATCC 9027)	500	>1000	500	1000	500	125	500	500	500	1000	1000	500
Квасница	<i>C. albicans</i> (ATCC 10231)	500	>1000	500	500	500	125	250	500	500	1000	500	500

Интересантно је приметити да HBEA зеолит није показао никакву антимикуробну активност за сојеве бактерија који су испитивани у овој дисертацији. AgPW је показала мањи ефекат на Грам негативне бактерије и квасницу, МИК = $500 \mu\text{g mL}^{-1}$, док AgBEA показује исте МИК вредности на квасницу *Candida albicans* и две грам негативне бактерије (*Pseudomonas aeruginosa* и *Salmonella Typhimurium*).

Композити графен-оксида (GO) и 12-молибдофосфорне киселине показали су антимикуробне ефекте на *Bacillus subtilis* као факултативну анаеробну бактерију, која се најчешће налази у земљишту и биљкама [205]. Резултати добијени у овој дисертацији показали су значајну активност BAgPW-D/h против ове бактерије, као и благи позитиван ефекат узорака BAgPW-D/m, BAgPW-J/h и BAgPW-M/h. Ови резултати су изузетно значајни са обзиром на то да се *Bacillus subtilis* користи као биолошки контролни агенс против различитих болести биљака [206]. Важно је знати потенцијални негативни ефекат тестираних узорака на баланс земљишног екосистема у случају њихове примене у екологији.

Највећа ефикасност је одређена за BAgPW-D/h узорак Слика 41 приказује скоро комплементарне ефекте тестираних узорака на квасницу и грам позитивне бактерије наспрам грам негативних бактерија. Поредџи резултате унутар серија припремљених композита уочава се да су најефикаснији узорци они са највећим уделом AgPW, а тиме и сребра.

С обзиром на добро познат ефекат јона сребра, од значаја је утврдити удео јона сребра у раствору и чврстој фази и његову антимикуробну ефикасност. Како је AgPW делимично

растворна у води, очекује се присуство AgPW у течной и чврстој фази, посебно у разблаженим растворима.

Припремљене су суспензије тестираних узорака са највећом почетном концентрацијом да би се симулирали експерименталне услове МИК теста. Табела 15. даје резултате одређеног удела сребра у филтратима, добијеним након суспензије 30 mg сваког појединачног узорка у 15 mL дестиловане воде и накнадне филтрације.

Табела 15. Удео сребра у филтратима узорака

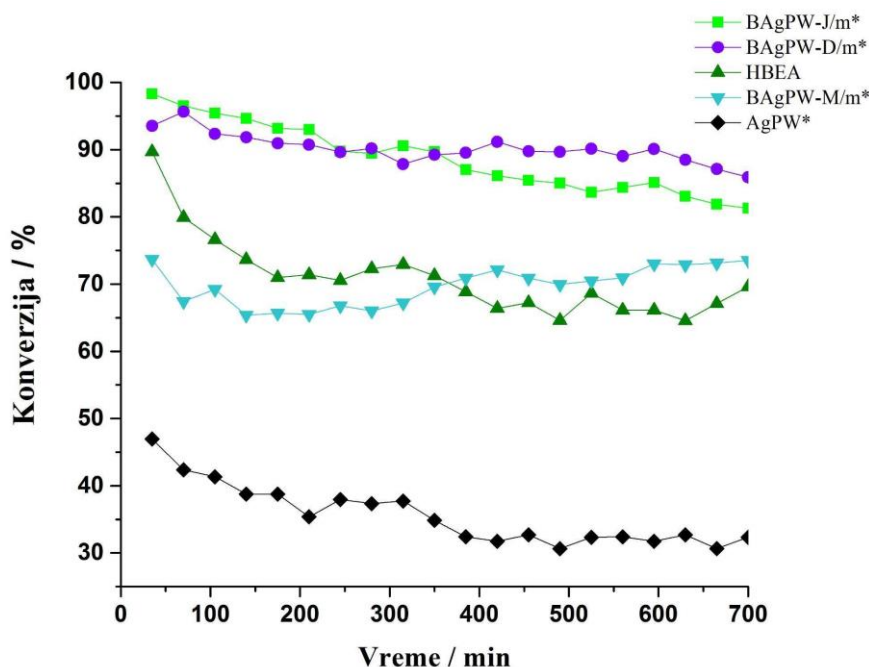
Узорак	Концентрација сребра ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
AgPW	55,8
BEA	0,0
AgBEA	1,0
BAgPW-D/h	49,9
BAgPW-D/m	21,1
BAgPW-D/l	7,5
BAgPW-J/h	43,3
BAgPW-J/m	25,1
BAgPW-J/l	8,2
BAgPW-M/h	13,7
BAgPW-M/m	14,2
BAgPW-M/l	11,6

Како је највећа ефикасност добијена за узорак BAgPW-D/h са концентрацијом сребра у раствору 50 mg L^{-1} , испитана је МИК вредности за раствор сребро-нитрата на свих осам изабраних сојева бактерија са почетном концентрацијом од 50 mg L^{-1} . Примењени тест није показао инхибиторни ефекат на изабране бактерије и квасницу, чак ни при највећим испитиваним концентрацијама. Ради поређења 1% концентрација сребро нитрата у капима за очи је око 320 пута виша него највиша добијена концентрација сребра у филтратима. Добијени резултати концентрације сребра и њихових МИК вредности су у сагласности са студијом која је приказала МИК вредности за сребро-нитрат на 16 изабраних бактеријских сојева [207] .

Важан резултат је да концентрација сребра у течной фази није кључна већ је заправо носач у коме се сребро налази од веће важности. Добијена активност AgPW је већа од активности сребро-нитрата са еквивалентном количином јона сребра. Такође се може уочити да иако више AgPW прелази у течну фазу под примењеним експерименталним условим у поређењу са BAgPW-D/h (што је испитано уделом сребра у филтратима), узорак AgPW показује нижу антимикуробну активност него BAgPW-D/h. Може се недвосмислено закључити да су јони сребра коју остају у чврстој фази од највећег значаја за антимикуробну активност испитиваних узорака.

4.4. Каталитичка активност

Процес дехидратације етанола је изузетно значајан у петрохемијској и нафтној индустрији, као један од главних продуката ове реакције издваја се етилен као један од кључних конституената хемијске индустрије с обзиром да је три четвртине производа добијених у петрохемијској индустрији на бази етилена. Тренутни напори истраживача усмерени су добијању већег приноса етилена и снижавању температуре саме реакције, што је довело до открића значајног броја материјала који се могу применити у индустрији, од којих обећавајуће резултате дају управо једињења хетерополи киселина и зеолита [208]. *Wi* и сарадници су у својој студији предложили да деалуминација ZSM-5 катализатора може унапредити каталитичке перформансе у реакцији дехидратације етанола при нижим температурама од 220 и 240 °C [209]. *Matchowski* и сарадници [147] су 2012. године објавили студију у којој сматрају AgPW со еколошки погодним катализатором, са перспективном применом у индустрији за производњу етилена при умереним условима [146]. Имајући у виду да су присутност и расподела киселих центара кључни фактор за катализу, синтетисани BAgPW* композитни материјали испитивани у реакцији добијања етилена.



Слика 42. Конверзија етанола у функцији времена за композитне узорке и њихове прекурсоре

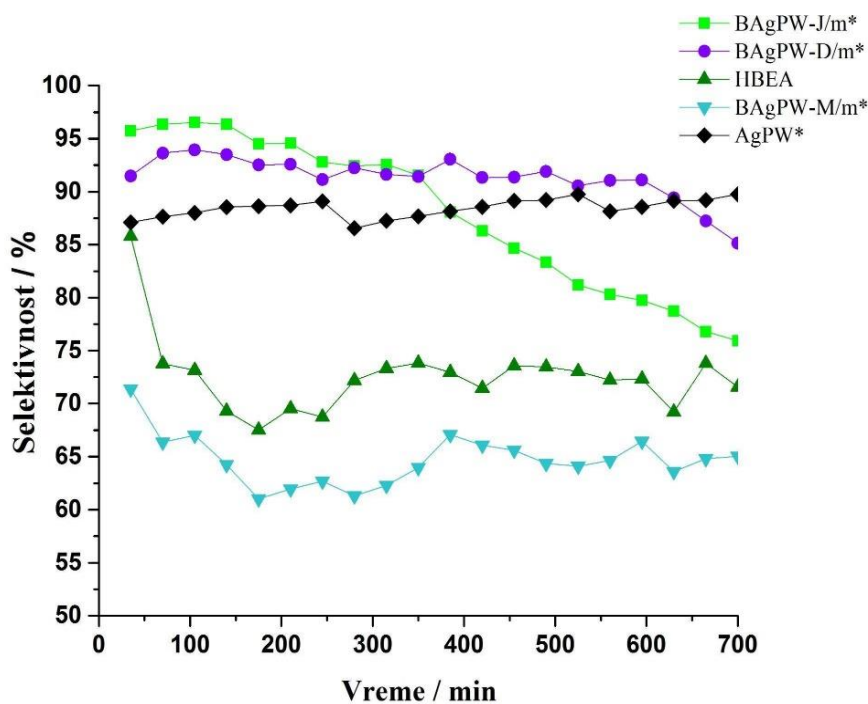
Композитни узорци са већим уделом јаких киселих центара (BAgPW-D/m* и BAgPW-J/m*) указују на већи проценат конверзије у поређењу са BAgPW-M/m* који поседује мањи удео јаких киселих центара. Из Сlike 42. можемо приметити да је BAgPW-J/m* композит одржао конверзију преко 81% док је BAgPW-D/m* након 700 мин од почетка реакције достигао значајних 86% (Слика 42), овај резултат представља најбољи резултат добијен за хетерополи киселине које садрже сребро било саме или везане за различите носаче [150]. Можемо приметити тачку прегипа у периоду од 350 мин, када конверзија у присуству BAgPW-D/m* остаје константна и стабилна, док она забележена за BAgPW-J/m* опада испод BAgPW-D/m*, иако је незнатно виша на самом почетку реакције (98%). Могући разлог за пад конверзије етанола са временом је формирање угљеничног нус-продукта које доводи до блокирања киселих центара који би учествовали у формирању етилена [175, 209]. Из приказаних резултата можемо закључити да увођење сребра доводи до веће стабилности у конверзији у поређењу са чистом киселином HPW. Иако је почетна вредност за киселину

(87%) виша од вредности за со (47%), након 300 мин она опада испод 50%, што је показано у литератури [49].

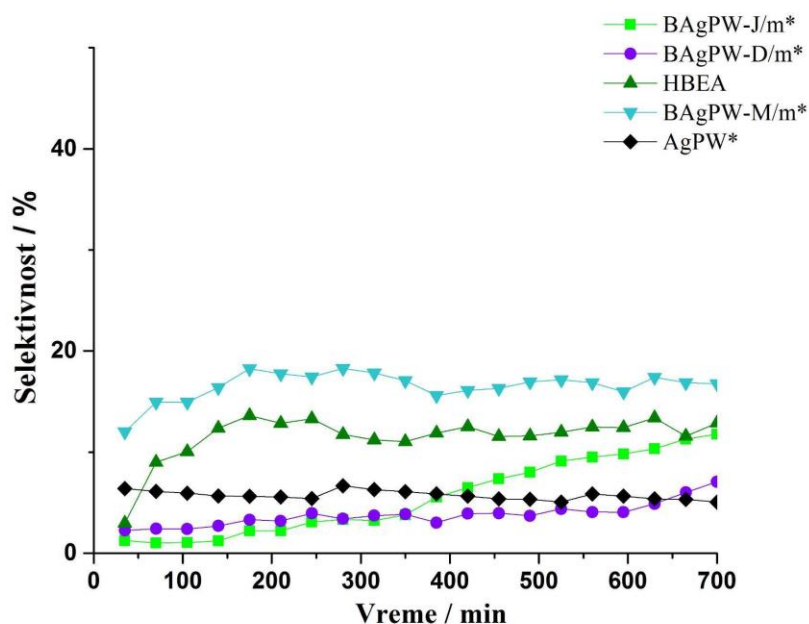
Уочен пад у конверзији ВAgPW-J/m* узорка је у директној вези са мањом ефикасношћу формирања соли сребра код методе јонске измене и присуством HPW киселине на површини зеолита. Ови резултати указују да процес припреме узорака има значајан утицај на његову каталитичку активност. Нижа ефикасност у производњи етилена може се уочити за узорке ВAgPW-M/m* и HBEA зеолит и износи 73,5–69,5%. Тачка прегипа се такође може уочити на половини посматраног реакционог периода када ВAgPW-M/m* узорак постигне већу конверзију од HBEA зеолита, разлог може бити у присуству јона сребра које у датом периоду постаје доминантно место конверзије у испитиваним материјалима.

Можемо запазити да се сама киселина HPW показала као ефикаснији катализатор у односу на со AgPW само током првих 100 мин реакције, након чега конверзија значајно опада, Слика 42 [49]. Студије су показале да наношење на носаче утиче на повећање ефикасности конверзије и селективности када су у питању HPW [132] и AgPW [49].

Предност двостепене импрегнације као процедуре припреме композита ВAgPW-D/m* се може јасно уочити код испитивања селективности, Слика 43. Највећа селективност за реакцију производње етилена уочена је за узорак ВAgPW-D/m*. *Takahara* и сарадници [210] су показали да је принос етилена значајан у присуству јаких киселих центара, а да се производња етра одиграва на слабо-киселим центрима. Како ВAgPW-D/m* има значајан, али не и највећи забележени удео киселих центара (забележен за узорак ВAgPW-J/m*), може се закључити да су и код примене композита у каталитичком процесу, присуство и дистрибуција AgPW од изузетног значаја за стабилну конверзију тако и високу селективност у реакцији добијања етилена.



(a)



(б)

Слика 43. Графички приказ селективности етилена (а) и селективности диетил етара (б) у функцији времена за BAgPW* композите и њихове прекурсоре

Запажена висока каталитичка активност BAgPW* композита је приписана постајању Brønsted-ових и Lewis-ових киселих центара. Наиме чврста HPW киселина и њене соли су чисте Brønsted-ове киселине [211], али кисела својства хетерополи соли зависе од присуства контра јона. Како је AgPW со неутрална, њена каталитичка активност је последица или присуства Lewis-ових киселих центара [212], или со може садржати резидуалне протоне у чврстој решетки. Присуство протона у HBEA зеолиту ће утицати на Brønsted-ове киселе центре. Према Kito-Borsa и Cowely, за одигравање реакције дехидратације етанола до етилена неопходна су два суседна Lewis-ова центра или јак кисели Brønsted-ов кисели центар. С друге стране, дехидратација етанола до диетил етра захтева само једно Lewis-ово активно место [213]. Ова студија може потврдити да добијени резултати у овој реакцији, могу бити доказ типа активних центара који су присутни у BAgPW* композитима. Протони који су присутни у зеолитском делу композита налазе се у интеракцији са Keggin-овим јоном, слободни су да делују као Brønsted-ови центри за молекуле етанола само када нису у интеракцији са полианјоном. Ови протони који су присутни у зеолитској мрежи утичу на раст Brønsted-ове киселости, која уз Lewis-ове центре у активној фази AgPW, формира високо ефикасан катализатор у реакцији дехидратације етанола.

Способност BAgPW* композита испитиваних у овој дисертацији да катализују реакцију дехидратације етанола до етилена при релативно ниским температурама (300 °C), са стабилном конверзијом и високом селективношћу, чини ове композите потенцијално комерцијално значајним имајући у виду економичност припреме композита.

5. Закључак

У оквиру ове докторске дисертације синтисани су нови композитни материјали из прекурсора, сребро-волфрамофосфата и НВЕА зеолита у масеним односима 1:10, 1:4 и 1:2. У синтезама композита примењени су различити поступци припреме: мокри поступци-двостепена импрегнација и јонска измена као и механичко мешање без присуства растварача.

Применом метода инфрацрвене и раманске спектроскопије, те микроскопије атомских сила извршена је детаљна физичкохемијска карактеризација узорака. Након тога, испитана је њихова примена као адсорбента пестицида, антимикуробна и антиоксидативна активност, као и каталитичка активност у реакцији дехидратације етанола.

Спектроскопским анализама, потврђена је успешна синтеза композитних материјала мокрим поступцима, интеракцијом преко терминалног кисеоника у полиањону. Са друге стране, код узорака добијених механичким мешањем ова интеракција се не запажа, тако да се узорци из ове серије могу користити за испитивање значаја интеракције прекурсора у активности композита. Микроскопија атомских сила потврдила је равномерну дистрибуцију активне фазе, односно сребро-волфрамофосфата у композитним узорцима добијеним мокрим поступцима, неопходну за омогућавање приступачности киселих центара за примене у адсорпцији и катализи.

Температурски програмирана десорпција амонијака је примењена за одређивање киселих центара на површини синтетисаних калцинисаних композитних узорака са уделом активне фазе од 20%, припремљени по све три процедуре припреме, као и њихових прекурсора. Резултати су показали да композитни узорци имају више јаких киселих центара као и већу укупну киселост у односу на калцинисани сребро-волфрамофосфат. Највишу укупну киселост и заступљеност киселих центара има композит добијен јонском изменом. Део заосталих протона који потичу из волфрамофосфорне киселине у узорку добијеном јонском изменом такође доприноси присутности јаких киселих центара, за разлику од узорка добијеног двостепеном импрегнацијом.

Синтетисани композитни материјали показују адсорпциона, антиоксидативна, антимикуробна и каталитичка својства.

Композитни материјали добијени методом двостепене импрегнације показују најбоља адсорпциона својства за оба испитивана пестицида, што указује да начин синтезе узорака има утицај на адсорпциона својства композита. На основу резултата адсорпције на две серије узорака синтетисане са различитим методама припреме, а уз исти масени однос прекурсора, евидентно је да метода двостепене импрегнације омогућава бољу доступност и дистрибуцију активних центара за интеракцију са адсорбатима, у поређењу са процедуром јонске измене.

Праћење адсорпције никосулфурана је показало да сви испитивани узорци поседују одређена адсорпциона својства. Адсорпција узорцима припреманим процедуром двостепене импрегнације показује правилан тренд - адсорпциона ефикасност расте са порастом удела AgPW у узорку. Највише вредности адсорпционог капацитета, показао је узорак добијен двостепеном импрегнацијом у масеном односу 1:2. Применом овог узорка као адсорбенса количина адсорбованог никосулфурана из воденог раствора износила је 38,2 mg по граму композита.

Испитивање адсорпције глифосата на синтетисане композите и њихове прекурсоре, показало је да су композитни узорци бољи адсорбенси глифосата у поређењу са чистим НВЕА зеолитом и његовим јонски-измењеним обликом AgVEA, док су најнижи адсорпциони капацитети забележени за чист сребро-волфрамофосфат. Највећу адсорпциону ефикасност за глифосат има композит добијен двостепеном импрегнацијом у масеном односу 1:2, са 378

mg пестицида по граму узорка. Примењена је оригинална *Krishnamurti* изотерма на моделовање адсорпционих податка. Приказани резултати сугеришу да адсорбовани молекули глифосата на површини композитних материјала позитивно утичу на даљу адсорпцију молекула глифосата присутних у раствору.

Антиоксидативна активност композитних материјала испитивана је пре и након адсорпције глифосата, да би се утврдило да ли материјал који се користи као адсорбент пестицида може имати антиоксидативна својства и да ли се она мењају након адсорпције пестицида. Највећу антиоксидативну активност постигао је узорак са највећим уделом активне фазе у односу на зеолит, добијен двостепеном импрегнацијом, пре и након адсорпције пестицида.

Антимикробна активност материјала је одређена мерењем минималне инхибиторне концентрације узорака. НВЕА зеолит није показао никакву антимикробну активност за сојеве бактерија који су испитивани у овој дисертацији, иако се зеолити некритички препоручују у сврхе детоксикације организма, док је сребро-волфрамофосфат (AgPW) показао мањи ефекат на грам негативне бактерије и квасницу. Највећа активност је одређена за композит са највећим уделом сребро-волфрамофосфата припремљен двостепеном импрегнацијом. Поредеши резултате унутар серија припремљених композита уочава се да су најефикаснији узорци они са највећим уделом AgPW, а самим тиме и сребра. Како је AgPW делимично растворан у води, очекивано је присуство AgPW у течной и чврстој фази, посебно у разблаженим растворима. Резултати су показали да иако више јона сребра из AgPW прелази у течну фазу у поређењу са најефикаснијим композитом, узорак AgPW показује нижу антимикробну активност него композит. Према томе, следи да јони сребра који остају у чврстој фази имају највећи значај за антимикробну активност испитиваних узорака.

Каталитичка активност калцинираних композитних узорака припремљених у масеном односу 1:4, испитивана је у реакцији дехидратације етанола. Композити добијени двостепеном импрегнацијом и јонском изменом, који имају већи удео јаких киселих центара, су ефикаснији катализатори, са већим процентом конверзије, у односу на узорак добијен механичким мешањем. Композитни узорак добијен јонском изменом, задржава конверзију од 81%, а композит припремљен двостепеном импрегнацијом 86%, у реакционом периоду од 700 мин. Запажена висока каталитичка активност синтетисаних композита се приписује истовременом постајању *Brønsted*-ових и *Lewis*-ових киселих центара. Предност процедуре двостепене импрегнације долази до изражаја при селективности за етилен, јер највећу селективност, стабилну током периода реакције од 700 мин, има узорак добијен овим поступком. Способност композита сребро-волфрамофосфата и ВЕА зеолита да катализују реакцију дехидратације етанола до етилена при релативно ниским температурама (300 °C), са стабилном конверзијом и високом селективношћу, чини ове композите потенцијално комерцијално значајним имајући у виду економичност припреме композита.

6. Литература

- [1] R. Hervé, G., Tézé, A., Contant, “General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution. In: Borrás-Almenar, J.J., Coronado, E., Müller, A., Pope, M. (eds) Polyoxometalate Molecular Science. NATO Science Series, vol 98. Springer,” pp. 33–54, 2003.
- [2] A. Pope, M. T., & Müller, “Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 30(1), pp. 34–48, 1991.
- [3] J. F. Keggin, “The structure and formula of 12-phosphotungstic acid,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 144, no. 851, pp. 75–100, 1934, doi: 10.1098/rspa.1934.0035.
- [4] J. H. Kruse *et al.*, “Polyoxometalate-Soft Matter Composite Materials: Design Strategies, Applications, and Future Directions,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 51, 2022, doi: 10.1002/adfm.202208428.
- [5] W. S. Clabaugh and A. Jackson, “Separation and determination of phosphate, silicate, and arsenate,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 62, no. 5, p. 201, 1959, doi: 10.6028/jres.062.035.
- [6] I. A. Weinstock, “Homogeneous-phase electron-transfer reactions of polyoxometalates,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 113–170, 1998, doi: 10.1021/cr9703414.
- [7] T. Yamase, “Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 307–325, 1998, doi: 10.1021/cr9604043.
- [8] Y. W. Dejin Zang, Zhaohui Huo, Shu Yang, Qi Li, Guoyong Dai, Mengyan Zeng, Laurent Ruhlmann, “Layer by layer self-assembled hybrid thin films of Porphyrin/Polyoxometalates@Pt nanoparticles for photo & electrochemical,” *Mater. Today Commun.*, vol. 31, p. 103811, 2022.
- [9] O. V. et al. Dalidchik, F.I., Balashov, E.M., Baklanova, “Inactivation of Influenza Viruses with Heteropolyacids,” *Nanobiotechnology Reports*, vol. 17, pp. 193–201, 2022.
- [10] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, and R. F. Schinazi, “Polyoxometalates in medicine,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 327–357, 1998, doi: 10.1021/cr960396q.
- [11] J. Castanheiro, “Acetalization of Glycerol with Citral over Heteropolyacids Immobilized on KIT-6,” *Catalysts*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/catal12010081.
- [12] I. V Kozhevnikov, “Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions,” vol. 2665, no. 96, 1998.
- [13] D. E. Katsoulis, “A survey of applications of polyoxometalates,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 359–387, 1998, doi: 10.1021/cr960398a.
- [14] S. Li *et al.*, “A Giant Mo/Ta/W Ternary Mixed-Addenda Polyoxometalate with Efficient Photocatalytic Activity for Primary Amine Coupling,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 46, pp. 43287–43293, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b16694.
- [15] K. V. Grzhegorzhevskii, P. S. Zelenovskiy, O. V. Koryakova, and A. A. Ostroushko, “Thermal destruction of giant polyoxometalate nanoclusters: A vibrational spectroscopy study,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 489, no. October 2018, pp. 287–300, 2019, doi: 10.1016/j.ica.2019.01.016.
- [16] H. N. Miras, J. Yan, D. L. Long, and L. Cronin, “Engineering polyoxometalates with emergent properties,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7403–7430, 2012, doi: 10.1039/c2cs35190k.
- [17] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, vol. 2. Chichester, England: John Wiley, 2002. doi: 10.1002/0470094214.
- [18] M. Misono, *Catalysis of heteropoly compounds (polyoxometalates)*, vol. 176. 2013. doi: 10.1016/B978-0-444-53833-8.00004-1.
- [19] J. B. Moffat, *Metal – Oxygen Clusters*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [20] B. A. Vidoeski *et al.*, “Raman study of the interactions between highly ordered pyrolytic

- graphite (HOPG) and polyoxometalates: The effects of acid concentration,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 81, no. 7, pp. 777–787, 2016, doi: 10.2298/JSC160301055V.
- [21] A. D. Newman, D. R. Brown, P. Siril, A. F. Lee, and K. Wilson, “Structural studies of high dispersion H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ solid acid catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 24, pp. 2893–2902, 2006, doi: 10.1039/b603979k.
- [22] D. Bajuk-Bogdanović, “Investigation of stability of 12-tungstophosphoric, 12-tungstosilicic and 12-molybdophosphoric acid in solutions,” University of Belgrade, Faculty of Physical Chemistry, 2013.
- [23] B. B. Bardin, S. V. Bordawekar, M. Neurock, and R. J. Davis, “Acidity of keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10817–10825, 1998, doi: 10.1021/jp982345y.
- [24] B. S. Bassil and U. Kortz, “Recent advances in lanthanide-containing polyoxotungstates,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 636, no. 12, pp. 2222–2231, 2010, doi: 10.1002/zaac.201000201.
- [25] M. Varga, B. Török, and Á. Molnár, “Thermal stability of heteropoly acids and characterization of the water content in the Keggin structure,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 53, no. 1, pp. 207–215, 1998. doi: 10.1023/A:1010192309961.
- [26] V. A. Grigoriev, C. L. Hill, and I. A. Weinstock, “Role of Cation Size in the Energy of Electron Transfer to 1:1 Polyoxometalate Ion Pairs $\{(M^+)(X_n+VW_{11}O_{40})\}^{(8-n)}$ -(M = Li, Na, K),” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 4, pp. 3544–3545, 2000.
- [27] G. B. McGarvey and J. B. Moffat, “A study of solution species generated during the formation of 12-heteropoly oxometalate catalysts,” *J. Mol. Catal.*, vol. 69, no. 1, pp. 137–155, 1991, doi: 10.1016/0304-5102(91)80110-O.
- [28] I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, M. Todorović, U. B. Mioč, J. Zakrzewska, and S. Uskoković-Marković, “Spectroscopic study of stability and molecular species of 12-tungstophosphoric acid in aqueous solution,” *Can. J. Chem.*, vol. 86, no. 10, pp. 996–1004, 2008, doi: 10.1139/V08-138.
- [29] I. V. Kozhevnikov and K. I. Matveev, “Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review),” *Appl. Catal.*, vol. 5, no. 2, pp. 135–150, 1983, doi: 10.1016/0166-9834(83)80128-6.
- [30] K. and O. A. Tanaka, “Acid-base properties and catalytic activity of solid surfaces,” *J. Catal.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 1967.
- [31] M. Ai, “Effects of cations introduced into 12-molybdophosphoric acid on the catalyst properties,” *Appl. Catal.*, vol. 4, no. 3, pp. 245–256, 1982.
- [32] F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, S. Saneinezhad, and A. Ayati, “Synthesis of a nano organo-silicon compound for building materials waterproofing, using heteropolyacids as a green and eco-friendly catalyst,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 2–3, pp. 384–387, 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.10.005.
- [33] D. B. Dubovik, T. I. Tikhomirova, A. V. Ivanov, P. N. Nesterenko, and O. A. Shpigun, “Determination of Silicon, Phosphorous, Arsenic, and Germanium as Heteropoly Acids,” *J. Anal. Chem.*, vol. 58, no. 9, pp. 802–819, 2003, doi: 10.1023/A:1025672831189.
- [34] Geisinger, K. R., J. G. Batsakis, and R. C. Bauer, “Serum uric acid,” *Am. J. Clin. Pathol.*, vol. 72, pp. 330–336, 1979.
- [35] A. Nikoonahad *et al.*, “An overview report on the application of heteropoly acids on supporting materials in the photocatalytic degradation of organic pollutants from aqueous solutions,” *PeerJ*, vol. 2018, no. 9, 2018, doi: 10.7717/peerj.5501.
- [36] A. M. Escobar, G. Blustein, R. Luque, and G. P. Romanelli, “Recent applications of heteropolyacids and related compounds in heterocycle synthesis. Contributions between 2010 and 2020,” *Catalysts*, vol. 11, no. 2, pp. 1–36, 2021, doi: 10.3390/catal11020291.
- [37] J. G. Hernández-Cortez, M. Manríquez, L. Lartundo-Rojas, and E. López-Salinas, “Study of

- acid-base properties of supported heteropoly acids in the reactions of secondary alcohols dehydration,” *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 32–38, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.09.007.
- [38] K. R. Khillare, D. S. Aher, L. D. Chavan, and S. G. Shankarwar, “Cesium salt of 2-molybdophosphoric acid as an efficient and reusable catalyst for the synthesis of uracil derivatives: Via a green route,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 54, pp. 33980–33989, 2021, doi: 10.1039/d1ra05190c.
- [39] T. Okuhara, N. Mizuno, and M. Misono, “Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds,” *Adv. Catal.*, vol. 41, no. C, pp. 113–252, 1996, doi: 10.1016/S0360-0564(08)60041-3.
- [40] D. Lapham and J. B. Moffat, “Preparative effects on the surface area and pore structure of microporous heteropoly oxometalates,” *Langmuir*, vol. 7, no. 10, pp. 2273–2278, 1991.
- [41] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, and R. Thouvenot, “Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure,” *Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 207–216, 1983, doi: 10.1021/ic00144a006.
- [42] J. G. Highfield, B. K. Hodnett, J. B. McMonagle, and J. B. Moffat, “The Physical, Structural, and Surface Chemistry of Heteropoly Compounds and their Relationship to Catalytic Properties Catalysis,” in *Proceedings of the 8th International Congress on, Dechema, Frankfurt am Main*, 1984, p. 611.
- [43] T. Okuhara and T. Nakato, “Catalysis by porous heteropoly compounds,” *Catal. Surv. from Japan*, vol. 2, no. 1, pp. 31–44, 1998, doi: 10.1023/A:1019053719634.
- [44] B. W. L. Southward, J. S. Vaughan, and C. T. Oconnor, “Infrared and Thermal Analysis Studies of Heteropoly Acids,” *J. Catal.*, vol. 153, no. 2, pp. 293–303, 1995.
- [45] M. Mizuno, N., & Misono, “Heterogeneous catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 199–218, 1998, doi: 10.1002/anie.201410738.
- [46] I. D. Holclajtner-Antunović, A. Popa, D. V. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, B. M. Nedić Vasiljević, and S. M. Uskoković-Marković, “Synthesis and characterization of acid silver salts of 12-tungstophosphoric acid,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 407, pp. 197–203, 2013, doi: 10.1016/j.ica.2013.07.035.
- [47] J. B. McMonagle and J. B. Moffat, “Pore structures of the monovalent salts of the heteropoly compounds, 12-tungstophosphoric and 12-molybdophosphoric acid,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 101, no. 2, pp. 479–488, 1984, doi: 10.1016/0021-9797(84)90060-2.
- [48] T. Ito, K. Inumaru, and M. Misono, “Structure of Porous Aggregates of the Ammonium Salt of Dodecatungstophosphoric Acid, (NH₄)₃PW₁₂O₄₀: Unidirectionally Oriented Self-Assembly of Nanocrystallites,” vol. 5647, no. 97, pp. 9958–9963, 1997.
- [49] I. Holclajtner-Antunović *et al.*, “Structural, morphological and catalytic characterization of neutral Ag salt of 12-tungstophosphoric acid: Influence of preparation conditions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 466–474, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.062.
- [50] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, and J. Połtowicz, “Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts in dehydration of ethanol and hydration of ethylene,” *J. Catal.*, vol. 207, no. 2, pp. 296–306, 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3514.
- [51] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, and D. Mucha, “Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 141–152, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00395-8.
- [52] K. M. Rao, R. Gobetto, A. Iannibello, and A. Zecchina, “Solid state NMR and IR studies of phosphomolybdenum and phosphotungsten heteropoly acids supported on SiO₂, γ-Al₂O₃, and SiO₂Al₂O₃,” *J. Catal.*, vol. 119, no. 2, pp. 512–516, 1989, doi: 10.1016/0021-9517(89)90179-6.
- [53] P. Sun *et al.*, “H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ for sorbitol dehydration to isosorbide: High efficient and reusable solid acid catalyst,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 99–105, 2011, doi: 10.1007/s11814-010-0324-2.
- [54] B. M. Devassy, F. Lefebvre, and S. B. Halligudi, “Zirconia-supported 12-tungstophosphoric

- acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes,” *J. Catal.*, vol. 231, no. 1, pp. 1–10, 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2004.09.024.
- [55] A. M. Alsalmeh, P. V. Wiper, Y. Z. Khimiyak, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, “Solid acid catalysts based on H3PW12O40 heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas-solid interface,” *J. Catal.*, vol. 276, no. 1, pp. 181–189, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.09.014.
- [56] L. C. Jozefowicz, H. G. Karge, E. Vasilyeva, and J. B. Moffat, “A microcalorimetric investigation of heteropolyacids,” *Microporous Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 313–322, 1993, doi: 10.1016/0927-6513(93)80047-X.
- [57] A. Micek-Ilnicka, E. Bielańska, L. Lityńska-Dobrzyńska, and A. Bielański, “Carbon nanotubes, silica and titania supported heteropolyacid H 3PW 12O 40 as the catalyst for ethanol conversion,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 421–422, pp. 91–98, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.02.001.
- [58] T. Blasco, A. Corma, A. Martínez, and P. Martínez-Escolano, “Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters,” *J. Catal.*, vol. 177, no. 2, pp. 306–313, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2105.
- [59] E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, “A calorimetric study of the acidity of bulk and silica-supported heteropoly acid H3PW12O40,” *J. Catal.*, vol. 224, no. 1, pp. 164–169, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.03.001.
- [60] P. Dupont, J. C. Védrine, E. Paumard, G. Hecquet, and F. Lefebvre, “Heteropolyacids supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 129, no. 2, pp. 217–227, 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00099-2.
- [61] Y. Izumi and K. Urabe, “Catalysis of heteropoly acids entrapped in activated carbon,” *Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 663–666, 1981.
- [62] Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, and Y. Hu, “Heterogenization of heteropolyacids: A general discussion on the preparation of supported acid catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 8, pp. 2546–2560, 1996, doi: 10.1021/ie950473s.
- [63] M. J. da Silva, A. A. Rodrigues, and N. P. G. Lopes, “Cesium Heteropolyacid Salts: Synthesis, Characterization and Activity of the Solid and Versatile Heterogeneous Catalysts,” *Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 662–690, 2023, doi: 10.3390/chemistry5010047.
- [64] J. E. Sánchez-Velandia, H. G. Baldoví, A. Y. Sidorenko, J. A. Becerra, and F. Martínez O, “Synthesis of heterocycles compounds from condensation of limonene with aldehydes using heteropolyacids supported on metal oxides,” *Mol. Catal.*, vol. 528, no. June 2022, 2022, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112511.
- [65] E. F. Freitas, Á. A. L. Araújo, M. F. Paiva, S. C. L. Dias, and J. A. Dias, “Comparative acidity of BEA and Y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids,” *Mol. Catal.*, vol. 458, no. August 2017, pp. 152–160, 2018, doi: 10.1016/j.mcat.2018.03.005.
- [66] H. Aghayan, A. R. Mahjoub, and A. R. Khanchi, “Samarium and dysprosium removal using 11-molybdo-vanadophosphoric acid supported on Zr modified mesoporous silica SBA-15,” *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 509–519, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.092.
- [67] R. Crangle, “Zeolites Statistics and Information,” United States Geological Survey. [Online]. Available: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/zeolites-statistics-and-information>
- [68] E. Broclawik, P. Kozyra, M. Mitoraj, M. Radoń, and P. Rejmak, “Zeolites at the molecular level: What can be learned from molecular modeling,” *Molecules*, vol. 26, no. 6, 2021, doi: 10.3390/molecules26061511.
- [69] W. Loewenstein, “The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates,” *Am. Mineral.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 92–96, 1954, doi: 10.1002/1097-461X(2001)82:3<143::AID-QUA1014>3.0.CO;2-O.
- [70] S. Kulprathipanja, Ed., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials Molecular*

Heterogeneous Catalysis Concepts of Modern Catalysis and Kinetics Handbook of Porous Solids Catalysts for Fine Chemical Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

- [71] P. Payra and P. K. Dutta, "Zeolites A Primer," in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 2003.
- [72] "Reactivity in Zeolite Systems." [Online]. Available: <https://engineering.purdue.edu/~thomsonk/projects.html>
- [73] M. Ravi, V. L. Sushkevich, and J. A. van Bokhoven, "Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites," *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 10, pp. 1047–1056, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0751-3.
- [74] A. Rodríguez-Fernández *et al.*, "Selective active site placement in Lewis acid zeolites and implications for catalysis of oxygenated compounds," *Chem. Sci.*, vol. 11, no. 37, pp. 10225–10235, 2020, doi: 10.1039/d0sc03809a.
- [75] R. M. Barrer, "Ion-exchange and ion-sieve Processes in crystalline zeolites," *J. Chem. Soc.*, no. 2342–2350, 1950.
- [76] R. M. Barrer and L. Hinds, "Ion-exchange in crystals of analcite and leucite," *J. Chem. Soc.*, 1953.
- [77] R. M. Barrer, J. A. Davies, and L. V. C. Rees, "Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in zeolite Y," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no. 12, pp. 3333–3349, 1968, doi: 10.1016/0022-1902(68)80130-7.
- [78] C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, and P. Spanoghe, "Removal of pesticides from aqueous solutions by adsorption on zeolites as solid adsorbents," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 5, pp. 457–485, 2015, doi: 10.1260/0263-6174.33.5.457.
- [79] D. Ferreira *et al.*, "Study of AgLiLSX for single-stage high-purity oxygen production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 40, pp. 15508–15516, 2014, doi: 10.1021/ie500442r.
- [80] D. Kalló, "Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 45, pp. 518–550, 2001, doi: 10.2138/rmg.2001.45.15.
- [81] Y. Liu *et al.*, "Zeolitic imidazolate framework-based nanomaterials for the capture of heavy metal ions and radionuclides: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 406, p. 127139, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127139.
- [82] Z. Yuna, "Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 443–454, 2016, doi: 10.1089/ees.2015.0166.
- [83] M. J. Zamzow and J. E. Murphy, "Removal of Metal Cations from Water Using Zeolites," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 14, pp. 1969–1984, 1992, doi: 10.1080/01496399208019459.
- [84] L. Damjanović, V. Rakić, V. Rac, D. Stošić, and A. Auroux, "The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 477–484, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.059.
- [85] H. L. Tidahy *et al.*, "Influence of the exchanged cation in Pd/BEA and Pd/FAU zeolites for catalytic oxidation of VOCs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 377–383, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.02.027.
- [86] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, and E. J. Rosinski, "Catalytic composition of a crystalline zeolite," 1967 [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US3308069A/en%0Ahttp://www.google.com/patents/US3308069>
- [87] T. Lu, W. Yan, and R. Xu, "Chiral zeolite beta: Structure, synthesis, and application," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 8, pp. 1938–1951, 2019, doi: 10.1039/c9qi00574a.
- [88] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. London: Academic Press, 1982.
- [89] K. Huddersman and M. Klimczyk, "Separation of branched hexane isomers using zeolite molecular sieves," *AIChE J.*, vol. 42, no. 2, pp. 405–408, 1996, doi: 10.1002/aic.690420210.
- [90] B. Koubaissy *et al.*, "Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites," *Cent. Eur. J. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 435–444, 2012, doi: 10.2478/s13531-012-0006-4.

- [91] A. H. Yonli, I. Batonneau-Gener, and J. Koulidiati, “Adsorptive removal of α -endosulfan from water by hydrophobic zeolites. An isothermal study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 357–362, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.042.
- [92] K. P. De Jong, C. M. A. M. Mesters, D. G. R. Peferoen, P. T. M. Van Brugge, and C. De Groot, “Paraffin alkylation using zeolite catalysts in a slurry reactor: Chemical engineering principles to extend catalyst lifetime,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2053–2060, 1996, doi: 10.1016/0009-2509(96)00062-0.
- [93] G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, and G. Terzoni, “Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by β zeolites,” *Journal of Catalysis*, vol. 157, no. 1, pp. 227–234, 1995. doi: 10.1006/jcat.1995.1283.
- [94] O. V. Shutkina, O. A. Ponomareva, and I. I. Ivanova, “One-step synthesis of cumene from benzene and acetone over a bifunctional catalyst,” *Catal. Ind.*, vol. 7, no. 4, pp. 282–286, 2015, doi: 10.1134/S2070050415040133.
- [95] J. M. Jeong, J. H. Park, J. H. Baek, R. H. Hwang, S. G. Jeon, and K. B. Yi, “Effect of acid treatment of Fe-BEA zeolite on catalytic N₂O conversion,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 1, pp. 81–86, 2017, doi: 10.1007/s11814-016-0239-7.
- [96] R. Baran, J. M. Krafft, T. Onfroy, T. Grzybek, and S. Dzwigaj, “Influence of the nature and environment of cobalt on the catalytic activity of Co-BEA zeolites in selective catalytic reduction of NO with ammonia,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 225, pp. 515–523, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.12.061.
- [97] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Reprint. R.E. Krieger, 1984.
- [98] U. B. Mioč, M. R. Todorović, M. Davidović, P. Colomban, and I. Holclajtner-Antunović, “Heteropoly compounds - From proton conductors to biomedical agents,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 39–40, pp. 3005–3017, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.09.056.
- [99] B. D’Cruz, M. O. Amin, and E. Al-Hetlani, “Polyoxometalate-Based Materials for the Removal of Contaminants from Wastewater: A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 30, pp. 10960–10977, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02007.
- [100] D. Bajuk-Bogdanović *et al.*, “12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites – Characterization and application for pesticide removal,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 225, no. July, pp. 60–67, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2017.08.011.
- [101] B. N. Vasiljević *et al.*, “In situ synthesis of potassium tungstophosphate supported on BEA zeolite and perspective application for pesticide removal,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 81, pp. 136–147, 2019, doi: 10.1016/j.jes.2019.01.018.
- [102] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, and B. Sulikowski, “Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 194, pp. 137–146, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00362-2.
- [103] F. Lefebvre, “Synthesis, characterization and applications in catalysis of polyoxometalate/zeolite composites,” *Inorganics*, vol. 4, no. 2, 2016, doi: 10.3390/inorganics4020013.
- [104] F. Esmi, S. Masoumi, and A. K. Dalai, “Comparative Catalytic Performance Study of 12-Tungstophosphoric Heteropoly Acid Supported on Mesoporous Supports for Biodiesel Production from Unrefined Green Seed Canola Oil,” *Catalysts*, vol. 12, no. 6, 2022, doi: 10.3390/catal12060658.
- [105] H. Wang, I. Jibrin, and X. Zeng, “Catalytic oxidative desulfurization of gasoline using phosphotungstic acid supported on MWW zeolite,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 4, pp. 546–560, 2020, doi: 10.1007/s11705-019-1842-z.
- [106] M. Rivera-Garza, M. T. Olguín, I. García-Sosa, D. Alcántara, and G. Rodríguez-Fuentes, “Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, no. 3, pp. 431–444, 2000, doi: 10.1016/S1387-1811(00)00217-1.
- [107] A. Top and S. Ülkü, “Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting

- effect on antibacterial activity,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 13–19, 2004, doi: 10.1016/j.clay.2003.12.002.
- [108] L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. A. Aguiar, and I. C. Neves, “Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 126–132, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.05.006.
- [109] S. Abed, H. R. Bakhsheshi-Rad, H. Yaghoobi, L. Ning, A. Sadeghianmaryan, and X. Chen, “Antibacterial activities of zeolite/silver-graphene oxide nanocomposite in bone implants,” *Mater. Technol.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1080/10667857.2020.1786784.
- [110] P. Kaali, E. Strömberg, R. E. Aune, G. Czél, D. Momcilovic, and S. Karlsson, “Antimicrobial properties of Ag⁺ loaded zeolite polyester polyurethane and silicone rubber and long-term properties after exposure to in-vitro ageing,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 9, pp. 1456–1465, 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.024.
- [111] I. E. León *et al.*, “Polyoxometalates as antitumor agents: Bioactivity of a new polyoxometalate with copper on a human osteosarcoma model,” *Chem. Biol. Interact.*, vol. 222, no. 2014, pp. 87–96, 2014, doi: 10.1016/j.cbi.2014.10.012.
- [112] M. Inoue, K. Segawa, S. Matsunaga, N. Matsumoto, M. Oda, and T. Yamase, “Antibacterial activity of highly negative charged polyoxotungstates, K 27[KAs4W4O140] and K 18[KSb9W21O86], and Keggin-structural polyoxotungstates against *Helicobacter pylori*,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 99, no. 5, pp. 1023–1031, 2005, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2005.01.010.
- [113] A. Bijelic, M. Aureliano, and A. Rompel, “The antibacterial activity of polyoxometalates: Structures, antibiotic effects and future perspectives,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 10, pp. 1153–1169, 2018, doi: 10.1039/c7cc07549a.
- [114] G. Fiorani *et al.*, “Chitosan-Polyoxometalate Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application as Antimicrobial Agents,” *J. Clust. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 839–854, 2014, doi: 10.1007/s10876-013-0685-x.
- [115] Y. Kong, L. Pan, J. Peng, B. Xue, J. Lu, and B. Dong, “Preparation and antibacterial activity of nanorod-amino acid polyoxometalates,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 11–12, pp. 2393–2397, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.09.023.
- [116] J. Li *et al.*, “Polyoxometalate-Driven Self-Assembly of Short Peptides into Multivalent Nanofibers with Enhanced Antibacterial Activity,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 7, pp. 2592–2595, 2016, doi: 10.1002/anie.201511276.
- [117] S. Gao, Z. Wu, D. Pan, Z. Lin, and R. Cao, “Preparation and characterization of polyoxometalate-Ag nanoparticles composite multilayer films,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 7, pp. 2317–2322, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.11.004.
- [118] H. K. Daima, P. R. Selvakannan, R. Shukla, S. K. Bhargava, and V. Bansal, “Fine-Tuning the Antimicrobial Profile of Biocompatible Gold Nanoparticles by Sequential Surface Functionalization Using Polyoxometalates and Lysine,” *PLoS One*, vol. 8, no. 10, pp. 1–14, 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0079676.
- [119] E. Duvanova *et al.*, “Development of Functional Composite Cu(II)-Polyoxometalate/PLA with Antimicrobial Properties,” *Molecules*, vol. 27, no. 8, 2022, doi: 10.3390/molecules27082510.
- [120] S. Cosgrove, B. Jefferson, and P. Jarvis, “Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review,” *Environ. Technol. Rev.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–24, 2019, doi: 10.1080/21622515.2019.1593514.
- [121] M. Mahalakshmi, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, “Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 240–245, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.008.
- [122] A. Marican and E. F. Durán-Lara, “A review on pesticide removal through different processes,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 3, pp. 2051–2064, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0796-2.
- [123] R. Zhao, X. Li, M. Hu, S. Li, Q. Zhai, and Y. Jiang, “Efficient enzymatic degradation used as pre-stage treatment for norfloxacin removal by activated sludge,” *Bioprocess Biosyst. Eng.*,

vol. 40, no. 8, pp. 1261–1270, 2017, doi: 10.1007/s00449-017-1786-y.

- [124] S. Bakhtiary, M. Shirvani, and H. Shariatmadari, “Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations,” *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 699–705, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.052.
- [125] J. M. Gonzalez and L. Ukrainczyk, “Adsorption and Desorption of Nicosulfuron in Soils,” *J. Environ. Qual.*, vol. 25, no. 6, pp. 1186–1192, 1996, doi: 10.2134/jeq1996.00472425002500060003x.
- [126] “Compound Summary Nicosulfuron,” PubChem. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nicosulfuron#section=Computed-Properties>
- [127] I. G. Cara, D. Topa, A. E. Calistru, I. Motrescu, L. Bulgariu, and G. Jitǎreanu, “Agri-wastes as a low-cost adsorbent for nicosulfuron herbicide,” *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 19, no. 2, pp. 335–343, 2020, doi: 10.30638/eemj.2020.031.
- [128] A. M. Dugandžić, A. V. Tomašević, M. M. Radišić, N. Šekuljica, D. Mijin, and S. D. Petrović, “Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 336, pp. 146–155, 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.12.031.
- [129] L. Ukrainczyk and N. Rashid, “Irreversible Sorption of Nicosulfuron on Clay Minerals,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 855–857, 1995.
- [130] R. Otero, J. M. Fernández, M. A. González, I. Pavlovic, and M. A. Ulibarri, “Pesticides adsorption-desorption on Mg-Al mixed oxides. Kinetic modeling, competing factors and recyclability,” *Chem. Eng. J.*, vol. 221, pp. 214–221, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.007.
- [131] A. Jevremović *et al.*, “Synthesis and characterization of polyaniline/BEA zeolite composites and their application in nicosulfuron adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 287, no. May, pp. 234–245, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.06.006.
- [132] A. Jović *et al.*, “Synthesis and characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 186, pp. 430–437, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.11.015.
- [133] A. Jevremović *et al.*, “The environmental impact of potassium tungstophosphate/ZSM-5 zeolite: Insight into catalysis and adsorption processes,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 315, no. January, 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.110925.
- [134] “Glyphosate | C₃H₈NO₅P | CID 3496 - PubChem.” [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glyphosate>
- [135] Y. S. Hu, Y. Q. Zhao, and B. Sorohan, “Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual,” vol. 271, pp. 150–156, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.12.014.
- [136] X. Li, R. Zhang, F. Dong, Y. Tang, L. Xu, and C. Sun, “Exploring adsorption mechanism of glyphosate on pristine and elemental doped graphene,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 779, no. May, p. 138849, 2021, doi: 10.1016/j.cplett.2021.138849.
- [137] J. C. Diel *et al.*, “New insights into glyphosate adsorption on modified carbon nanotubes via green synthesis: Statistical physical modeling and steric and energetic interpretations,” *Chem. Eng. J.*, vol. 431, p. 134095, 2022.
- [138] J. M. Arroyave, C. C. Waiman, G. P. Zanini, and M. J. Avena, “Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite. Isotherms and kinetics,” *Chemosphere*, vol. 145, pp. 34–41, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.082.
- [139] H. Lan *et al.*, “Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 117, pp. 30–34, 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.04.012.
- [140] D. Rallet, A. Paltahé, C. Tsamo, and B. Loura, “Synthesis of clay-biochar composite for glyphosate removal from aqueous solution,” *Heliyon*, vol. 8, no. 3, p. e09112, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09112.
- [141] L. Rivoira, M. Appendini, S. Fiorilli, B. Onida, M. Del Bubba, and M. C. Bruzzoniti,

- “Functionalized iron oxide/SBA-15 sorbent: investigation of adsorption performance towards glyphosate herbicide,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 21, pp. 21682–21691, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7384-8.
- [142] S. Zavareh, Z. Farrokhzad, and F. Darvishi, “Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 155, no. December 2017, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.02.043.
- [143] J. Sittiwong *et al.*, “Insights into glyphosate adsorption on Lewis acidic zeolites from theoretical modelling,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 341, p. 112083, 2022.
- [144] P. M. Rao, M. V. Landau, A. Wolfson, A. M. Shapira-Tchelet, and M. Herskowitz, “Cesium salt of a heteropolyacid in nanotubular channels and on the external surface of SBA-15 crystals: Preparation and performance as acidic catalysts,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 80, no. 1–3, pp. 43–55, 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2004.11.021.
- [145] L. R. Pizzio and M. N. Blanco, “Isoamyl acetate production catalyzed by H3PW12O₄₀ on their partially substituted Cs or K salts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 255, no. 2, pp. 265–277, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(03)00565-9.
- [146] J. Gurgul, M. Zimowska, D. Mucha, R. P. Socha, and L. Matachowski, “The influence of surface composition of Ag₃PW₁₂O₄₀ and Ag₃PMo₁₂O₄₀ salts on their catalytic activity in dehydration of ethanol,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 351, pp. 1–10, 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.09.016.
- [147] L. Matachowski, M. Zimowska, D. Mucha, and T. Machej, “Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag₃PW₁₂O₄₀ salt in nitrogen and air atmospheres,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 123–124, pp. 448–456, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.003.
- [148] A. Patel and N. Narkhede, “12-tungstophosphoric acid anchored to zeolite H β : Synthesis, characterization, and biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 9, pp. 6025–6032, 2012, doi: 10.1021/ef301126e.
- [149] N. Narkhede and A. Patel, “Biodiesel production by esterification of oleic acid and transesterification of soybean oil using a new solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and zeolite h β ,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 38, pp. 13637–13644, 2013, doi: 10.1021/ie402230v.
- [150] I. Holclajtner-Antunović *et al.*, “Preparation, characterization and catalytic activity of mesoporous Ag₂HPW₁₂O₄₀/SBA-15 and Ag₂HPW₁₂O₄₀/TiO₂ composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 359–368, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.04.052.
- [151] P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. Van Der Waal, J. A. Van Bokhoven, D. C. Koningsberger, and H. Van Bekkum, “Zeolite Beta: The relationship between calcination procedure, aluminum configuration, and Lewis acidity,” *J. Catal.*, vol. 180, no. 2, pp. 234–244, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2273.
- [152] A. Rosenheim and J. Jaenicke, “Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XV. Mitteilung Über Heteropolywolframate und einige Heteropolymolybdänate,” *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie*, vol. 101, no. 1, pp. 235–275, 1917.
- [153] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [154] K. Krishnamurti, “A new adsorption isotherm,” *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, vol. 33, no. 2, pp. 92–96, 1951, doi: 10.1007/BF03172189.
- [155] K. H. Chu, “Fitting a little-known isotherm equation to S-shaped adsorption equilibrium data,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 259, p. 118079, 2021.
- [156] G. Van Rossum and F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley: Create Space, 2009.
- [157] M. Blois, “Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical,” *Nature*, vol. 181, pp. 1199–1200, 1958.
- [158] J. H. Jorgensen and M. J. Ferraro, “Antimicrobial susceptibility testing: A review of general principles and contemporary practices,” *Clin. Infect. Dis.*, vol. 49, no. 11, pp. 1749–1755, 2009, doi: 10.1086/647952.

- [159] K. W. Jackson and H. Qiao, "Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 64, no. 12, pp. 50–66, 1992, doi: 10.1021/ac00036a003.
- [160] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*, vol. 9780199570. 2010. doi: 10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001.
- [161] K. Okamoto, S. Uchida, T. Ito, and N. Mizuno, "Self-organization of all-inorganic dodecatungstophosphate nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 23, pp. 7378–7384, 2007, doi: 10.1021/ja070694c.
- [162] H. Ratajczak, A. J. Barnes, A. Bielański, H. D. Lutz, A. Müller, and M. T. Pope, "Vibrational Spectroscopy of Heteropoly Acids," *Polyoxometalate Chem. From Topol. via Self-Assembly to Appl.*, pp. 101–116, 2006, doi: 10.1007/0-306-47625-8_8.
- [163] D. Mucha, L. Matachowski, T. MacHej, J. Gurgul, and R. P. Socha, "Unique cation surroundings in the structure of Ag₃PW₁₂O₄₀ salt," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 1276–1284, 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.03.021.
- [164] Flanigen, E.M., H. Khatami, and H. A. Szymanski, "Infrared structural studies of zeolite frameworks," in *Molecular sieve zeolites-I*, American Chemical Society, 1974, pp. 201–229.
- [165] M. Król, W. Mozgawa, K. Barczyk, T. Bajda, and M. Kozanecki, "Changes in the vibrational spectra of zeolites due to sorption of heavy metal cations," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 80, no. 5, pp. 644–650, 2013, doi: 10.1007/s10812-013-9821-5.
- [166] W. Mozgawa and T. Bajda, "Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites," *J. Mol. Struct.*, vol. 792–793, pp. 170–175, 2006, doi: 10.1016/j.molstruc.2005.12.057.
- [167] K. Chalupka *et al.*, "Dealuminated Beta Zeolite Modified by Alkaline Earth Metals," *J. Chem.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/7071524.
- [168] G. N. Vayssilov, "Structural and physicochemical features of titanium silicalites," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 39, no. 3, pp. 209–251, 1997, doi: 10.1080/01614949709353777.
- [169] L. V. Shmygleva, R. R. Kayumov, A. A. Baranov, G. V. Shilov, and L. S. Leonova, "Influence of calcination temperature of acidic ammonium salts of phosphotungstic acid on their composition and properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 303, no. August, p. 122527, 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2021.122527.
- [170] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen, *Summer school on zeolites. 1989: Zeist, N. Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier, 1991.
- [171] D. Janićijević *et al.*, "Comparative assessment of pesticide adsorption capacity and antioxidant activity of Silver Dodecatungstophosphate/HBEA zeolite composites," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106341.
- [172] U. B. Mioč, R. Z. Dimitrijević, M. Davidović, Z. P. Nedić, M. M. Mitrović, and P. Colombar, "Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate: synthesis and characterization of PW₈O₂₆-type bronzes," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 14, pp. 3705–3718, 1994, doi: 10.1007/BF00357338.
- [173] O. Verdes, L. Avram, A. Popa, and V. Sasca, "The adsorption/desorption of ethanol on Cs x H 3-x PW 12 O 40 by TG/DTG-DTA analysis," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 537–543, 2012.
- [174] V. Sasca, L. Avram, O. Verdes, and A. Popa, "The n-butyl amine TPD measurement of Brønsted acidity for solid catalysts by simultaneous TG/DTG-DTA," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 17, pp. 5533–5538, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.131.
- [175] A. Popa, V. Sasca, O. Verdes, P. Barvinschi, and I. Holclajtner-Antunović, "Acidic and neutral caesium salts of 12-molybdophosphoric acid supported on SBA-15 mesoporous silica. the influence of Cs concentration and surface coverage on textural and structural properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 50, pp. 312–322, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.11.015.
- [176] A. Popa, V. Sasca, O. Verdes, and A. Oszko, "Preparation and catalytic properties of cobalt salts of Keggin type heteropolyacids supported on mesoporous silica," *Catal. Today*, vol. 306, pp. 233–242, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.02.045.

- [177] F. Jing, B. Katryniok, E. Bordes-Richard, and S. Paul, "Improvement of the catalytic performance of supported (NH₄)₃HPMo₁₁VO₄₀ catalysts in isobutane selective oxidation," *Catal. Today*, vol. 203, pp. 32–39, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.03.028.
- [178] V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi, A. K. Dalai, and J. Adjaye, "Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 560–568, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.08.037.
- [179] European Environment Agency, "Pesticides in rivers and groundwater in Europe," European Environment Agency. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/ims/pesticides-in-rivers-lakes-and>
- [180] R. T. A. Carneiro *et al.*, "Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes," *J. Environ. Manage.*, vol. 151, pp. 353–360, 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.01.005.
- [181] Q. Chen, J. Zheng, Q. Yang, Z. Dang, and L. Zhang, "Insights into the Glyphosate Adsorption Behavior and Mechanism by a MnFe₂O₄@Cellulose-Activated Carbon Magnetic Hybrid," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 17, pp. 15478–15488, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b22386.
- [182] D. Feng and Y. Xia, "Comparisons of glyphosate adsorption properties of different functional Cr-based metal–organic frameworks," *J. Sep. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 732–739, 2018, doi: 10.1002/jssc.201700886.
- [183] Q. Yang *et al.*, "Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide," *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 19–26, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.12.041.
- [184] G. A. Dissanayake Herath, L. S. Poh, and W. J. Ng, "Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology," *Chemosphere*, vol. 227, pp. 533–540, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.078.
- [185] R. C. Pereira *et al.*, "The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite," *Geochem. Trans.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1186/s12932-019-0063-1.
- [186] S. Fiorilli *et al.*, "Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, pp. 457–465, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.206.
- [187] M. Milojević-Rakić *et al.*, "Polyaniline/FeZSM-5 composites – Synthesis, characterization and their high catalytic activity for the oxidative degradation of herbicide glyphosate," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 267, no. November 2017, pp. 68–79, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.03.019.
- [188] P. Yu *et al.*, "Insights into the glyphosate removal efficiency by using magnetic powder activated carbon composite," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 254, no. August 2020, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117662.
- [189] E. Galicia-Andrés, D. Tunega, M. H. Gerzabek, and C. Oostenbrink, "On glyphosate–kaolinite surface interactions. A molecular dynamic study," *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 72, no. 3, pp. 1231–1242, 2021, doi: 10.1111/ejss.12971.
- [190] K. Chamberlain, A. A. Evans, and R. H. Bromilow, "1-Octanol/Water Partition Coefficient (K_{ow}) and pK_a for Ionisable Pesticides Measured by a pH-Metric Method," *Pestic. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 265–271, 1996, doi: 10.1002/(sici)1096-9063(199607)47:3<265::aid-ps416>3.0.co;2-f.
- [191] F. Guo *et al.*, "Glyphosate adsorption onto kaolinite and kaolinite-humic acid composites: Experimental and molecular dynamics studies," *Chemosphere*, vol. 263, p. 127979, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127979.
- [192] T. D. Courtney, C. C. Chang, R. J. Gorte, R. F. Lobo, W. Fan, and V. Nikolakis, "Effect of water treatment on Sn-BEA zeolite: Origin of 960 cm⁻¹ FTIR peak," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 210, pp. 69–76, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.02.012.

- [193] M. O. Omorogie, J. O. Babalola, and E. I. Unuabonah, "Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 2, pp. 518–544, 2016, doi: 10.1080/19443994.2014.967726.
- [194] J. G. Zaller and C. A. Brühl, "Editorial: Non-target Effects of Pesticides on Organisms Inhabiting Agroecosystems," *Front. Environ. Sci.*, vol. 7, no. May, pp. 1–3, 2019, doi: 10.3389/fenvs.2019.00075.
- [195] M. Abdollahi, A. Ranjbar, S. Shadnia, S. Nikfar, and A. Rezaie, "Pesticides and oxidative stress: A review," *Med. Sci. Monit.*, vol. 10, no. 6, 2004.
- [196] R. O. Sule, L. Condon, and A. V. Gomes, "A Common Feature of Pesticides: Oxidative Stress - The Role of Oxidative Stress in Pesticide-Induced Toxicity," *Oxid. Med. Cell. Longev.*, vol. 2022, 2022, doi: 10.1155/2022/5563759.
- [197] V. I. Lushchak, "Free radicals, reactive oxygen species, oxidative stress and its classification," *Chem. Biol. Interact.*, vol. 224, no. October, pp. 164–175, 2014, doi: 10.1016/j.cbi.2014.10.016.
- [198] S. K. Shakir *et al.*, "Pesticide-induced oxidative stress and antioxidant responses in tomato (*Solanum lycopersicum*) seedlings," *Ecotoxicology*, vol. 27, no. 7, pp. 919–935, 2018, doi: 10.1007/s10646-018-1916-6.
- [199] E. U. Riningsih, "Correlation between antioxidant activity of synthetic zeolites pillared titanium dioxide and iron (III) oxide with adsorption DPPH," 2014.
- [200] S. Uskoković-Marković, M. Milenković, A. Topić, J. Kotur-Stevuljević, A. Stefanović, and J. Antić-Stanković, "Protective effects of tungstophosphoric acid and sodium tungstate on chemically induced liver necrosis in wistar rats," *J Pharm Pharm Sci.*, 2007.
- [201] A. A. H. Abdellatif, H. N. H. Alturki, and H. M. Tawfeek, "Different cellulosic polymers for synthesizing silver nanoparticles with antioxidant and antibacterial activities," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–18, 2021, doi: 10.1038/s41598-020-79834-6.
- [202] H. Fujita, T. Kanougi, and T. Atoguchi, "Distribution of Brønsted acid sites on beta zeolite H-BEA: A periodic density functional theory calculation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 313, no. 2, pp. 160–166, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.07.017.
- [203] T. Baba, H. Watanabe, and Y. Ono, "Generation of acidic sites in metal salts of heteropoly acids. The Journal of Physical Chemistry, 87(13), 2406–2411.," vol. 87, no. 13, pp. 2406–2411, 1983.
- [204] Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), "Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing: 28th Edition Informational Supplement M100-S27; CLSI: Wayne, PA, USA, 2018," *Clsi*, 2018.
- [205] S. Jovanović *et al.*, "Modification of graphene oxide surfaces with 12-molybdophosphoric acid: Structural and antibacterial study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 157–167, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.011.
- [206] H. K. Ngugi, S. Dedej, K. S. Delaplane, A. T. Savelle, and H. Scherm, "Effect of flower-applied Serenade biofungicide (*Bacillus subtilis*) on pollination-related variables in rabbiteye blueberry," *Biol. Control*, vol. 33, no. 1, pp. 32–38, 2005, doi: 10.1016/j.biocontrol.2005.01.002.
- [207] N. Prince Herbert and L. Prince Daniel, "Antimicrobial silver in orthopedic and wound care products - covering the specialized field of orthopedic product development and manufacturing," WWW Document. Orthop Design Tech URL.
- [208] D. Fan, D. J. Dai, and H. S. Wu, "Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations," *Materials (Basel).*, vol. 6, no. 1, pp. 101–115, 2013, doi: 10.3390/ma6010101.
- [209] C. Y. Wu and H. S. Wu, "Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst," *ACS Omega*, vol. 2, no. 8, pp. 4287–4296, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00680.
- [210] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, and K. Murata, "Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts," *Catal. Letters*, vol. 105, no. 3–4, pp. 249–252, 2005, doi:

10.1007/s10562-005-8698-1.

- [211] M. V. Luzgin and A. G. Stepanov, "Solid-State NMR characterization of brønsted acid sites of cesium salt of 12-tungstophosphoric acid," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 36, pp. 21042–21048, 2014, doi: 10.1021/jp507034b.
- [212] M. Misono, *Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten*, vol. 29, no. 2–3. 1987. doi: 10.1080/01614948708078072.
- [213] T. Kito-Borsa and S. W. Cowley, "Kinetics, Characterization and Mechanism for the Selective Dehydration of Ethanol to Diethyl Ether over Solid Acid Catalysts," *ACS Div. fuel Chem.*, no. preprint, 2002.

7. Прилог: библиографија кандидата

Објављени научни радови и саопштења кандидата:

Радови у међународним часописима изузетних вредности (M21a):

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), 139530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139530>

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

D. Janićijević, A. Jevremović, A. Janošević Ležaić, B. Nedić Vasiljević, S. Uskoković-Marković, D. Bajuk-Bogdanović, M. Milojević-Rakić, Comparative assessment of pesticide adsorption capacity and antioxidant activity of Silver Dodecatungstophosphate/HBEA zeolite composites, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 106341. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106341>

Радови у међународним часописима (M23)

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, *Chem Papers* 75 (2021) 3169–3180. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01557-3>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

D. Janićijević, A. Jevremović, B. Nedić Vasiljević, S. Uskoković-Marković, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, Silver dodecatungstophosphate/BEA zeolite adsorbents for pesticide removal, The 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 20-24 September 2021, Book of Abstracts p.79.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

D. Janićijević, A. Jevremović, A. Janošević Ležaić, B. Nedić Vasiljević, S. Uskoković-Marković, M. Milojević-Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, Silver tungstophosphate/ β zeolite – a solution for pesticide induced oxidative stress, 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, 7-8 October 2021, Book of Abstracts p.37.

8. Биографија

Дејана Јовановић (Јанићијевић) је рођена 14. јула 1992. у Београду. Основну школу, као и средњу медицинску школу завршила је са одличним успехом у Београду.

На основне академске студије на Факултету за физичку хемију уписана је 2011/12. године и завршила 2018. године са просечном оценом 8,00. На мастер академске студије на Факултету за физичку хемију уписана је школске 2018/19. године и завршила 2019. са просечном оценом 9,25 одбранивши мастер рад „Синтеза и карактеризација композита сребро-фосфоволфрамата и њихова примена у адсорпцији пестицида” под менторством доц. Маје Милојевић-Ракић и др Данице Бајук-Богдановић, вишег научног сарадника. Године 2019. је уписана на докторске академске студије.

Током 2019. радила је као наставник физике у Средњој стручној школи „Никола Тесла”, док је од 2020. до данас запослена у Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), првобитно на позицији асистент уредника, затим од 2021. као уредник специјалних издања док је од априла 2022. постала и вођа тима секције Polymers Science у Србији.

9. Изјаве

У овом поглављу приложене су изјаве кандидата: изјава о ауторству, изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и изјава о коришћењу.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана _____ Дејана Јовановић _____

број индекса _____ 303/2019 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Адсорпциона, каталитичка и антимикробна својства композита

сребро-волфрамофосфата и зеолита

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Дејана Јовановић _____

Број индекса _____ 303/2019 _____

Студијски програм _____ Докторске Академске Студије (ДАС) _____

Наслов рада _____ Адсорпциона, каталитичка и антимикуробна својства композита сребро-
волфрамофосфата и зеолита _____

Ментор _____

Потписана _____ Дејана Јовановић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Адсорпциона, каталитичка и антимикробна својства композита

сребро-волфрамофосфата и зеолита

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____
