



UO'K: 544.526.5+546.56/.58+620.3+632.95+628.168

**PPE-1/NiO NANOZARRACHALARI ORQALI ASETAMIPRID (PESTITSID)NING FOTOKATALITIK PARCHALANISHI****ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЦЕТАМИПРИДА (ПЕСТИЦИДА) НАНОЧАСТИЦАМИ PPE-1/NiO****PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF ACETAMIPRID (PESTICIDE) BY PPE-1/NiO NANOPARTICLES****Eshkursunov Davron Abdisamatovich<sup>1</sup>** <sup>1</sup>Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti, Kimyo fakulteti polimerlar kimyosi kafedrasida tayanch doktoranti**Abdujalilov Ilkhomjon Ibrohimjon o'g'li<sup>2</sup>** <sup>2</sup>Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti, Kimyo fakulteti polimerlar kimyosi kafedrasida magistranti**Bekchanov Davronbek Jumazarovich<sup>3</sup>** <sup>3</sup>Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti, Kimyo fakulteti polimerlar kimyosi kafedrasida k.f.d., prof.**Xasanov Asadbek To'liqin o'g'li<sup>4</sup>** <sup>4</sup>Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti, Kimyo fakulteti polimerlar kimyosi kafedrasida magistranti.**Annotatsiya**

Ushbu tadqiqot ishi pestitsidlarni atrof-muhitga keltirib chiqarayotgan xavfini kamaytirishga qaratilgan bo'lib, buning uchun funktsionl polimer nanokompozit asosidagi fotokatalizatorni qishloq xo'jaligida qo'llaniladigan pestitsid ya'ni asetamipridning PPE-1/NiO nanokompozit orqali fotokatalitik parchalanishi va olingan natijalarni HPLC-MS analizining tahlili haqida so'z boradi. Unga ko'ra fotokataliz jarayonida erkin radikallar (superoksid anioni (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), vodorod peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) va gidroksil radikali (OH<sup>·</sup>)) asetamipridni oksidlanish-qaytarilish jarayonida oraliq mahsulotlarga parchalanishi, va ma'lum vaqtdan so'ng quyi molekulyar massa (m/z 60, CH<sub>3</sub>COOH)gacha parchalanishi kuzatildi.

**Аннотация**

Целью данной исследовательской работы является снижение экологических опасности, связанных с пестицидами, и с этой целью описывается фотокалалитическая деградация сельскохозяйственного пестицида ацетамиприда с использованием фотокалализатора на основе функционального полимерного наноконпозита с использованием наноконпозита PPE-1/NiO, а также анализ результатов, полученных с помощью анализа ВЭЖХ-МС. Согласно ему, в процессе фотокалализа наблюдалось, что свободные радикалы (супероксидный анион (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и гидроксильный радикал (OH<sup>·</sup>)) разлагают ацетамиприд на промежуточные продукты в процессе окисления-восстановления и через определенное время на более низкую молекулярные вещества (m/z 60, CH<sub>3</sub>COOH).

**Abstract**

The aim of this research work is to reduce environmental hazards associated with pesticides, and to this end, the photocatalytic degradation of the agricultural pesticide acetamiprid using a photocatalyst based on a functional polymer nanocomposite using PPE-1/NiO nanocomposite is described, and the results obtained by HPLC-MS analysis are analysed. According to it, it was observed that free radicals (superoxide anion (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and hydroxyl radical (OH<sup>·</sup>)) decompose acetamiprid into intermediates in the oxidation-reduction process and after a certain time into lower molecular weight (m/z 60, CH<sub>3</sub>COOH) during the photocatalysis process.

**Kalit so'zlar:** Asetamiprid, NiO nanozarrachalari, anionit, fotokatalitik parchalanish, fotokatalizator.**Ключевые слова:** Ацетамиприд, наночастицы NiO, анионный обмен, фотокалалитическая деградация, фотокалализатор.

## KIMYO

**Key words:** Acetamidrid, NiO nanoparticles, anion, photocatalytic degradation, photocatalyst

## KIRISH

Asetamidrid ( $C_{10}H_{11}ClN_4$ ) neonicotinoidlar sinfiga mansub pestitsid bo'lib, qishloq xo'jaligida so'ruvchi hasharotlarga (masalan, shira, trips va oq qanotli hasharotlar) qarshi keng qo'llaniladi. Ushbu modda o'simliklar tomonidan tizimli singishi va zararkunandalarning asab tizimiga ta'siri tufayli samarali hisoblanadi. Biroq, uning ekologik xavf-xatarlari tobora jiddiy muhokama mavzusiga aylanmoqda. Asetamidridning suvda o'rtacha eruvchanligi ( $25^{\circ}C$  da  $4.25$  g/L) va tuproqda tez parchalanishi (yarim umr muddati 1-8 kun) uni yer usti va yer osti suv havzalariga osongina ko'chiradi, bu esa suv ekotizimlariga zarar yetkazadi [1]. Adabiyotlardagi so'nggi ma'lumotlarga ko'ra, asetamidridning suv havzalarida to'planishi nafaqat baliq va suv organizmlari uchun toksik ta'sir ko'rsatadi, balki asalarilar populyatsiyasiga ham xavf soladi, chunki uning LD50 darajasi asalarilar uchun  $7.1$   $\mu$ g/ari ni tashkil qiladi [2].

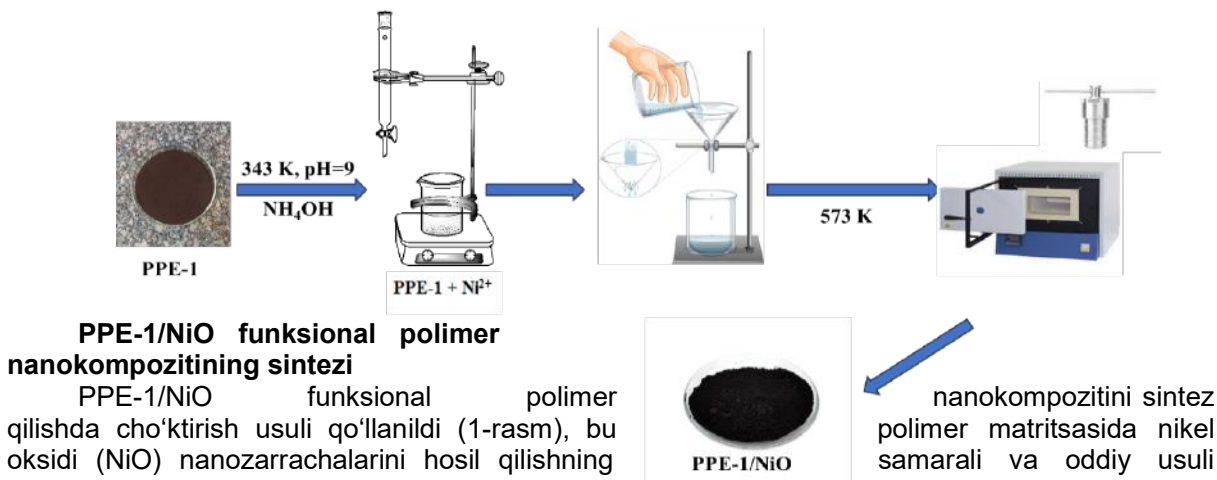
## ADABIYOTLAR TAHLILI

Pestitsidlarning uzoq muddatli qo'llanilishi tuproqning biologik faolligini pasaytiradi, organik moddalar almashinuvini buzadi va toksik qoldiqlarning to'planishiga olib keladi. Xususan, O'zbekiston kabi qishloq xo'jaligi rivojlangan agrar mamlakatlarda paxta, meva-sabzavot va don ekinlari uchun asetamidrid kabi pestitsidlardan foydalanish suv resurslari va ekologik barqarorlikka qo'shimcha bosim o'tkazmoqda [3]. Shu sababli, pestitsidlarni atrof-muhitdan samarali olib tashlash va zararsizlantirish usullarini ishlab chiqish global miqyosda muhim ilmiy muammoga aylandi.

Hozirgi vaqtda fotokatalitik parchalanish pestitsidlarni zararsiz birikmalarga (masalan,  $CO_2$ ,  $H_2O$  va mineral kislotalarga) aylantirishning eng istiqbolli usullaridan biri sifatida e'tirof etilmoqda. Metal oksidlari, xususan  $TiO_2$ ,  $ZnO$  va Fe-doping qilingan nanozarrachalar organik ifloslantiruvchilarni parchalashda yuqori samaradorlik ko'rsatgan [4]. Internet tarmoqlarida chop etilgan so'nggi tadqiqotlarga ko'ra, nikel oksidi (NiO) nanozarrachalari fotokatalitik faolligi, kimyoviy barqarorligi va iqtisodiy jihatdan qulayligi tufayli e'tiborni tortmoqda [5]. NiOning taqiqlanish soha kengligi ( $3.5-4.0$  eV) uni ultrabinafsha (UV) nurda faol qiladi, bu esa reaktiv kislorod turlarining (masalan,  $\bullet OH$  radikallarining) hosil bo'lishini ta'minlaydi.

PPE-1 anioniti kabi polimer matritsalar yuzasida NiO nanozarrachalarini sintez qilish katalizatorning sirt maydonini oshiradi va fotokatalitik samaradorligini yaxshilaydi [6]. Ushbu yondashuv asetamidrid kabi pestitsidlarni suv va tuproq muhitidan olib tashlashda innovatsion imkoniyatlar yaratadi. Shu munosabat bilan ushbu tadqiqotda PPE-1/NiO nanozarrachalari yordamida asetamidridning fotokatalitik parchalanishini o'rganish, uning samaradorligini baholash va ekologik toza alternativ sifatida taklif qilish maqsad qilingan. Ishning asosiy yangiligi NiO ning PPE-1 bilan birlashishi orqali fotokatalitik jarayonni optimallashtirish va acetamidridning parchalanish mexanizmini aniqlashdan iborat.

## TADVIQOD METODOLOGIYASI



sifatida tanlandi. Ushbu jarayon PPE-1 polimer tashuvchisida NiO zarralarini bir tekis taqsimlash va barqaror bog'lanishini ta'minlashga qaratildi.

Sintez quyidagicha amalga oshirildi: 0.1 M konsentratsiyali nikel (II) xlorid geksagidrat ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) eritmasi 10 ml hajmda distillangan suvda tayyorlandi. Eritma 50 ml hajmli shisha stakanga o'tkazilib, magnit aralashtirgichda 500 rpm tezlikda aralashtirildi. Keyinchalik, 3 g PPE-1 anioniti (polivinil xlorid/polietilen poliamin asosidagi ion almashinuvchi qatron) qo'shildi, bu polimer  $\text{Ni}^{2+}$  ionlarini o'ziga bog'lashda adsorbsion markaz vazifasini bajaradi. pH darajasini 9 ga yetkazish uchun 25% li amoniy gidroksid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eritmasi tomchilatib qo'shildi, bu jarayonda  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  cho'kmasi hosil bo'ldi. Eritma rangi oqish-yashildan kulrangga o'zgarguncha  $70^\circ\text{C}$  da 2 soat davomida aralashtirildi, bu nikel gidroksidining paydo bo'lishini ko'rsatadi.

Olingan cho'kma filtr qog'ozi orqali vakuum filtratsiyasi yordamida ajratildi va qoldiq tuzlarni olib tashlash uchun distillangan suv bilan uch marta yuvildi. Yuvilgan namuna  $100^\circ\text{C}$  da laboratoriya pechida 24 soat quritildi, so'ngra mufel pechida  $300^\circ\text{C}$  haroratda 3 soat kalsinatsiya qilindi. Kalsinatsiya jarayonida  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  termik parchalanish orqali NiO nanozarrachalariga aylandi (reaksiya:  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ ). Natijada PPE-1 matritsasida NiO nanozarrachalari o'zaro bog'langan funksional nanokompozit hosil bo'ldi.

### **Asetamipridning funksional polimer nanokompozit yordamida fotokatalitik parchalanishi**

Asetamipridning fotokatalitik parchalanishi PPE-1/NiO funksional polimer nanokompoziti yordamida sinovdan o'tkazildi. Ushbu tajriba nanokompozitning pestitsidni UV nur ta'sirida parchalash qobiliyatini dastlabki baholashga qaratildi. Tajriba quyidagi shartlarda olib borildi:

Fotokatalitik parchalanish jarayoni sovutish suvi aylanish tizimiga ega, 360 nm to'lqin uzunlikdagi ultrabinafsha (UV) nurli reaktorda amalga oshirildi. Reaktorning sovutish tizimi jarayon davomida haroratni barqaror ushlab turishni ta'minladi. Asetamipridning 50 ml eritmasi (konsentratsiyasi 10 mg/L, distillangan suvda tayyorlangan) shisha kyuvetalarga joylashtirildi. Har bir kyuvetaga 0.5 g PPE-1/NiO nanokompoziti qo'shildi, bu esa katalizatorning eritmadagi konsentratsiyasini 10 g/L ga yetkazdi. Eritmaning dastlabki pH darajasi 6.5 sifatida saqlandi, bu asetamipridning tabiiy barqarorligiga yaqin sharoitni taqlid qiladi. Tajriba xona haroratida ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) o'tkazildi, bu esa energiya sarfini minimallashtirish va real sharoitlarni aks ettirish uchun tanlandi.

Fotokatalitik jarayon davomida reaksiya aralashmasi doimiy ravishda aralashtirilib, katalizator zarralarining bir tekis taqsimlanishi va nur bilan to'liq ta'sirlanishi ta'minlandi. Asetamipridning parchalanish darajasini monitoring qilish uchun har 20, 40, 60, 80 va 100 minutda 5 ml hajmdagi namunalar maxsus shprints yordamida olindi. Namunalar filtr membranali shprints orqali filtrlanib, katalizator zarralari eritmadan ajratildi. Olingan filtrat yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi va massa spektrometriyasi (HPLC-MS) yordamida tahlil qilindi, bu usul pestitsidning konsentratsiyasi pasayishi va parchalanish mahsulotlarini aniqlashda yuqori aniqlik beradi.

Dastlabki natijalar PPE-1/NiO nanokompozitining asetamipridni fotokatalitik parchalashda yuqori samaradorlik ko'rsatganini tasdiqladi. HPLC-MS tahlili asetamipridning parchalanish jarayonida kichik molekulyar fragmentlarga aylanganini ko'rsatdi, xususan, m/z 60 piki aniqlandi, bu sirka kislotasi ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) hosil bo'lishini tasdiqlaydi. Bu natija asetamiprid molekulasining halqasining ochilishi va oksidlanishi orqali mineralizatsiya yo'nalishida parchalanayotganini anglatadi.

PPE-1/NiO ning fotokatalitik faolligi NiOning taqiqlanish soha kengligi (taxminan 3.5-4.0 eV) tufayli UV nur ostida reaktiv kislorod turlarini (masalan,  $\bullet\text{OH}$  radikallarini) hosil qilish qobiliyatiga bog'liq bo'lib, PPE-1 polimer matritsasi esa katalizatorning sirt maydonini oshirib, pestitsid molekullari bilan samarali o'zaro ta'sirni ta'minlaydi. Adabiyotlardagi so'nggi tadqiqotlarga ko'ra, NiO asosli fotokatalizatorlar organik ifloslantiruvchilarni parchalashda oksidlovchi radikallar hosil qilish orqali yuqori samaradorlik ko'rsatadi [7]. Ushbu tajribada olingan dastlabki muvaffaqiyat PPE-1/NiO ning pestitsidlarni zararsizlantirishda potentsialini ko'rsatadi.

Ushbu dastlabki tajriba PPE-1/NiO nanokompozitining asetamipridni samarali parchalash qobiliyatini isbotladi va uning suv havzalarini pestitsid ifloslanishidan tozalashda qo'llanilishi uchun asos yaratdi.

## **NATIJA VA MUHOKAMALAR**

### **HPLC-MS analizi tahlili**

## KIMYO

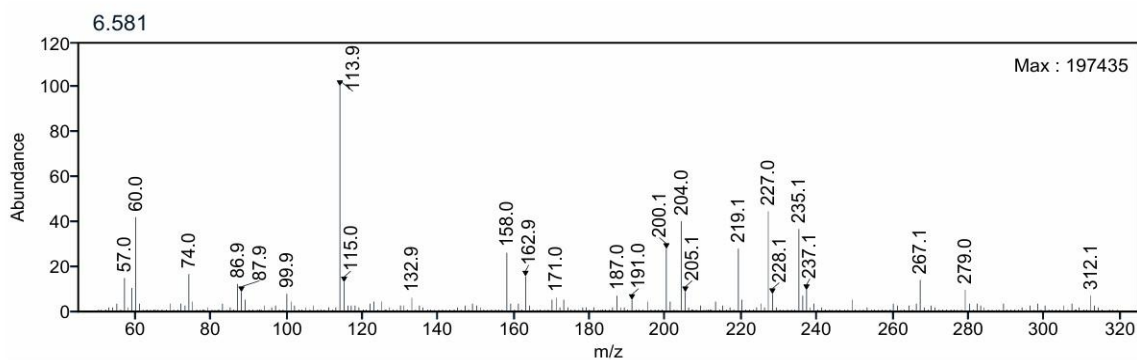
Asetamidridning PPE-1/NiO funksional polimer nanokompoziti yordamida fotokatalitik parchalanish jarayonida hosil bo'lgan mahsulotlarni aniqlash uchun yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi va massa spektrometriyasi (HPLC-MS) tahlili o'tkazildi. Ushbu usul pestitsidning parchalanish yo'llarini va oraliq birikmalarni aniqlashda yuqori sezuvchanlik va aniqlikni ta'minlaydi. Tahlil fotokatalitik tajriba davomida olingan namunalar (20, 40, 60, 80 va 100 minut oralig'ida filtrlangan eritmalar) asosida amalga oshirildi.

HPLC-MS spektri tahlilida m/z 60 piki aniqlandi (2-rasm), bu asetamidridning fotokatalitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan kichik molekulyar fragmentlardan biri ekanligini ko'rsatadi. Ushbu pik sirka kislotasiga ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , molekulyar massasi 60 Da) mos keladi, bu asetamidrid molekulasining oksidlanishi va halqasining ochilishi orqali parchalanayotganini tasdiqlaydi. Internetdagi so'nggi tadqiqotlarga ko'ra, neonicotinoid pestitsidlarning fotokatalitik parchalanishida sirka kislota kabi kichik organik kislotalar tez-tez oraliq mahsulot sifatida kuzatiladi [8]. Bu jarayon odatda •OH radikallari ta'sirida molekulaning N-dealkillanishi va aromatik tuzilishning buzilishi bilan bog'liq.

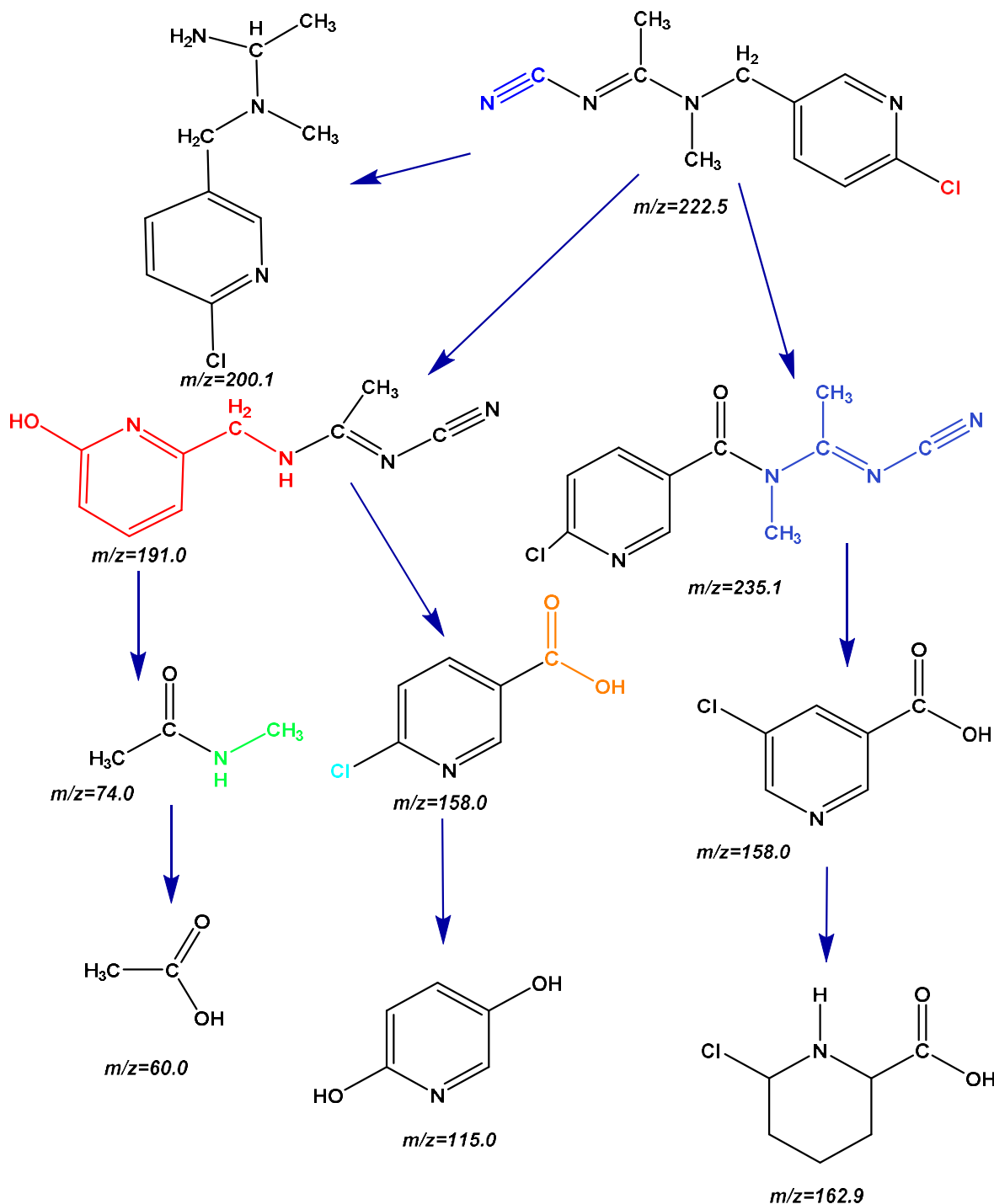
Hozirgi bosqichda faqat m/z 60 piki aniqlangan bo'lib, boshqa potentsial parchalanish mahsulotlari (masalan, xlorid ionlari,  $\text{Cl}^-$ , m/z 35 yoki 37, yoki piridin hosilalari, m/z 79) haqida ma'lumot hali o'rganilmagan. Asetamidridning molekulyar massasi (222.7 Da) va uning murakkab tuzilishi (xlorli piridin halqasi va amid guruhleri) hisobga olinsa, parchalanish jarayonida bir nechta oraliq birikmalar hosil bo'lishi kutiladi. Masalan, xlorid ionlarining ajralishi yoki azotli fragmentlar (masalan,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , m/z 31) paydo bo'lishi ehtimoli yuqori. Shu sababli, dastlabki natijalar acetamidridning qisman mineralizatsiyaga ( $\text{CO}_2$  va  $\text{H}_2\text{O}$  ga) yo'nalgan parchalanishini ko'rsatadi, ammo to'liq mineralizatsiya darajasi hali tasdiqlanmagan.

Tahlil jarayonida HPLC-MS uskunasi elektropray ionlash (ESI) rejimida ishlatildi, bu organik molekullarni aniqlashda keng qo'llaniladi. Namunalar asetonitril:suv (95:5) aralashmasida suyultirilib, 0.1% formik kislota qo'shildi, bu ionlash samaradorligini oshirish uchun standart qo'llaniladigan usuldir. m/z 60 piki past massa diapazonida aniq kuzatilgan bo'lsa-da, yuqori massa diapazonidagi (masalan, m/z 100-200) qoldiq fragmentlar hali to'liq tekshirilmagan.

Keyingi bosqichlarda parchalanish mahsulotlarini yanada chuqurroq o'rganish uchun qo'shimcha tahlillar rejalashtirildi. Masalan, gaz xromatografiyasi-massa spektrometriyasi (GC-MS) yordamida uchuvchan organik birikmalar, ion xromatografiyasi orqali xlorid va boshqa noorganik ionlar aniqlanadi. Shuningdek, umumiy organik uglerod (TOC) tahlili asetamidridning to'liq mineralizatsiya darajasini baholashda qo'llaniladi. Bu tahlillar parchalanishning kinetikasi va mexanizmini (masalan, birinchi tartibli reaksiya tezligi, k) aniqroq ochib beradi.



2-rasm. Asetamidridning HPLC-MS spektr analizi



**3-rasm. Asetamipridning PPE-1/NiO nanokopoziti orqali fotokatalitik parchalanishining taxminiy maxanzimi**

**XULOSA**

Ushbu dastlabki massa analizi PPE1/NiO nanokompozitining asetamipridni fotokatalitik parchalashda samarali ekanligini tasdiqladi va sirka kislotasi hosil bo'lishi jarayonning ekologik jihatdan qulay yo'nalishda kechayotganini ko'rsatdi. Kelajakda parchalanishning to'liq yo'lini aniqlash va qoldiq mahsulotlarning toksikligini baholash pestitsid ifloslanishini bartaraf qilishda ushbu usulning amaliy ahamiyatini yanada oshiradi.

**ADABIYOTLAR RO'YXATI**

1. Venkatesan, A.; Al-onazi, W.A.; Elshikh, M.S.; Pham, T.H.; Suganya, S.; Boobas, S.; Priyadharsan, A. Study of synergistic effect of cobalt and carbon codoped with TiO<sub>2</sub> photocatalyst for visible light induced degradation of phenol. *Chemosphere* 2022, 305, 135333. [CrossRef] [PubMed]
2. Mojiri, A.; Zhou, J.L.; Robinson, B.; Ohashi, A.; Ozaki, N.; Kindaichi, T.; Farraji, H.; Vakili, M. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* 2020, 253, 126646. [CrossRef] [PubMed]
3. Zhanpeng Liu, Junjian Lin, Zhimin Xu, Fangfang Li, Siyao Wang, Peng Gao, Guomei Xiong and Hongbo Peng. Highly Effective Fe-Doped Nano Titanium Oxide for Removal of Acetamiprid and Atrazine under Simulated Sunlight Irradiation. *Agronomy* 2024, 14, 461. <https://doi.org/10.3390/agronomy14030461>
4. Carolina Sayury Miyashiro · Safia Hamoudi. Aqueous Acetamiprid Degradation Using Combined Ultrasonication and Photocatalysis Under Visible Light. *Water Air Soil Pollut* (2022) 233:401 <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05867-4>.
5. Mohammed Ismael. Enhanced photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants from Fe (III) doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Institute of Chemistry, Technical Chemistry, Carl von Ossietzky University Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, 26129 Oldenburg, Germany.
6. Ruixiang Li, Tian Li \* and Qixing Zhou. Impact of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review. MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria/Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control/College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, No. 38 Tongyan Road, Jinnan District, Tianjin 300350, China; [ruixiangl1998@163.com](mailto:ruixiangl1998@163.com)