

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Olivera S. Glavaški

PROUČAVANJE DEGRADACIJE
DIMETENAMIDA-P U VODENOJ SREDINI
RAZLIČITIM FIZIČKO-HEMIJSKIM
METODAMA

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Olivera S. Glavaški

INVESTIGATION OF DIMETHENAMID-P
DEGRADATION IN AN AQUEOUS
ENVIRONMENT USING VARIOUS
PHYSICO-CHEMICAL METHODS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

MENTOR:

Dr Slobodan D. Petrović, redovni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Dušan Mijin, redovni profesor
Tehnološko–metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu.

Dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor
Tehnološko–metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu.

Dr Milka L. Avramov Ivić, naučni savetnik
IHTM Instituta za elektrohemiju
Univerziteta u Beogradu

Dr Tijana Zeremski, naučni saradnik
Instituta za ratarstvo i povrtarstvo
u Novom Sadu

DATUM ODBRANE: _____

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u laboratoriji katedre za Organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, u Institutu za elektrohemiju i Centru za hemiju IHTM, Univerziteta u Beogradu i u laboratoriji za zemljište i agroekologiju, Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu.

Izuzetnu zahvalnost dugujem dr Slobodanu Petroviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta koji je kao mentor rukovodio izradom i pisanjem ove doktorske disertacije. Beskrajno mu se zahvaljujem na savetima, strpljenju i nesebičnoj podršci i pomoći.

Najiskrenije veliku zahvalnost dugujem dr Dušanu Mijinu, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na savetima i pomoći koje mi je pružao tokom izrade eksperimentalnog dela rada, kao i pri pisanju rada.

Veliku zahvalnost dugujem Dr Ljubinki Rajaković, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na interesovanju, podršci i korisnim savetima pri pisanju rada.

Veliku zahvalnost dugujem dr Milki Avramov Ivić, naučnom savetniku IHTM za veliki doprinos u toku realizacije rada, stručnu pomoć i savete prilikom eksperimentalnog rada u vezi sa elektrohemijskim ispitivanjem.

Veliku zahvalnost dugujem dr Tijani Zeremski, naučnom saradniku Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu, na pruženoj mogućnosti da deo eksperimenatalnih određivanja bude urađen u Laboratoriji za zemljište i agroekologiju.

Izuzetnu zahvalnost dugujem Mirku Majstoroviću na podršci da upišem doktorske studije i istrajem u svojim ciljevima.

Posebno i najdublje se zahvaljujem svojim ćerkama Nadi i Nini, ocu, majci, svojoj sestri Marijani i njenoj porodici, na bezuslovnoj ljubavi, poverenju i snazi koju mi pružaju svih ovih godina. Oni su bili uz mene i podržavali me i onda kada mi je bilo najteže.

Proučavanje degradacije dimetenamida-P u vodenoj sredini različitim fizičko-hemijskim metodama

IZVOD

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje degradacije herbicida dimetenamida-P u vodenoj sredini. Dimetenamid-P spada u grupu hloracetamida. Zahvaljujući svojoj velikoj selektivnosti, kao aktivna materija sredstava za zaštitu bilja, primenjuje se u suzbijanju jednogodišnjih travnih i širokolisnih korova u usevima velikog broja poljoprivrednih kultura. To su šećerna repa, kukuruz, soja, suncokret, krompir, pasulj, krastavac i dr. U uslovima savremene poljoprivredne proizvodnje i sve veće primene pesticida, ispitivanja u cilju zaštite životne sredine su pokazala prisustvo tragova ovog herbicida u površinskim i podzemnim vodama. S obzirom na relativno veliku rastvorljivost u vodi, postoji opravdana opasnost od migracije dimetenamida-P u ekosistem. Degradacija dimetenamida-P je ispitivana sprovođenjem procesa fotokatalitičke degradacije u prisustvu TiO_2 kao katalizatora. Proučavana je i elektrohemijaska aktivnost dimetenamida-P. Direktna elektrohemijaska degradacija ispitivana je primenom ciklične voltometrije na elektrodi od zlata, a indirektna metodom elektrolize.

Naučni cilj ovog rada je da se primenom viših oksidacionih procesa izvrši potpuna oksidacija dimetenamida-P u kratkom vremenskom periodu, bez nastajanja policikličnih produkata. Fokus istraživanja bio je usmeren na praćenje efekata eksperimentalnih parametara koji utiču na brzinu degradacije ciljanog hloracetamida. Na prvom mestu su to, koncentracija fotokatalizatora početna koncentracija dimetenamida-P, početna vrednost pH rastvora, efekat neorganskih soli, uticaj vodonik-peroksida, odnosno uticaj organskog rastvarača. Pored toga identifikovani su nastali joni u procesu degradacije, čime se došlo do važnih informacija o mineralizaciji dimetenamida-P i koncentraciji osnovnog jedinjenja u vodi. Za proučavanje kinetike, mehanizma degradacije, odnosno za kvalitativno i kvantitativno određivanje dimetenamida-P u rastvorima pre i nakon određenih reakcija degradacije korišćene su: tačna hromatografija visoke efikasnosti sa detektorom na bazi niza dioda (HPLC-DAD),

spektrofotometrija i tečna hromatografija sa masenim detektorom (HPLC–MS). Radi sticanja potpunijeg uvida u stepen mineralizacije odabrane su jonska hromatografija (IC) i metoda određivanja ukupnog organskog ugljenika (TOC). Krajnji cilj ovih istraživanja bio je primena unapređenih oksidacionih procesa na prečišćavanje kontaminirane vodene sredine i degradaciju dimetenamida–P u proizvode koji su manje toksični ili nemaju štetan uticaj na zdravlje.

Ključne reči: dimetenamid-P, fotokataliza, dejonizovana voda, podzemna voda, ciklična voltametrij, indirektna elektrohemij, HPLC, HPLC-MS, IC.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Organska hemija i elektrohemija

UDK: 547-327:546.212:528.223:622.234.4

Investigation of dimethenamid-P degradation in an aqueous environment using various physico-chemical methods

ABSTRACT

The subject of this doctoral thesis is the investigation of degradation of dimethenamid-P herbicide in aquatic environment. Dimethenamid-P is classified into chloroacetamides. Due to its high selectivity, this active ingredient of pesticides is applied in controlling of annual grass weeds, as well as annual broadleaved weeds in crops of great number of agricultural cultures. Among them, there are sugar beet, corn, soya, sunflower, potato, beans, cucumber and others. In terms of modern agricultural production and constantly increasing pesticide application, the investigations aiming at environmental protection showed the presence of this herbicide in traces in surface and underground waters. Considering relatively high solubility in water, there is reasonable danger of migration of dimethenamid-P into ecosystem. The degradation of dimethenamid-P was investigated by conducting the process of photocatalytic degradation in the presence of TiO_2 as catalyst. Electrochemical activity of dimethenamid-P was also investigated. Direct chemical degradation was investigated by the application of cyclic voltammetry at gold electrode, and the indirect degradation by electrolysis. Scientific objective of this paper is to perform total oxidation of chloroacetamide in a short period of time by the application of advanced oxidation processes, without the occurrence of polycyclic products. The investigative focus was directed to monitoring the effects of experimental parameters which influence the degradation speed of the aimed chloroacetamide. Primarily, those are: photocatalyst concentration, initial concentration of dimethenamid-P, initial pH value of the solution, the effect of inorganic salts, the influence of hydrogen peroxide presence, i.e. the influence of organic solvent presence.

Beside that, ions generated in the degradation process were identified, which provided important information about mineralization of dimethenamid-P and the content of this compound in water. For the investigation of kinetics and mechanism of degradation reaction, i.e. for qualitative and quantitative establishing of dimethenamid-P

in solvents prior and after certain degradation reactions, there were applied: high-performance liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD), spectrophotometry and high-performance liquid chromatography with mass detector (HPLC-MS). For the purpose of a more thorough insight into the degree of mineralization ionic chromatography (IC) and the method of total organic carbon detection (TOC) were chosen. The final objective of these investigations was the possibility of the application of the tested model system for the refinement of contaminated aquatic environment and directing dimethenamid-P degradation in products which are less toxic or not harmful for health.

Key words: dimethenamid-P, photocatalysis, deionized water, underground water, cyclic voltammetry, indirect electrochemical degradation, HPLC, HPLC-MS, IC.

Scientific area: Chemistry

Specialized scientific field: Organic chemistry and electrochemistry

UDC: 547-327:546.212:528.223:622.234.4

SKRAĆENICE

AOP _s	unapređeni oksidacioni procesi
DMA-P	dimetenamid-P
E ₀	energija osnovnog stanja molekula
ESA metaboliti	derivati etansulfonske kiseline
OA metaboliti	derivati oksanilne kiseline
E ₁	energija pobuđenog stanja
<i>h</i>	Planck-ova konstanta
<i>v</i>	frekvencija elektromagnetnog zračenja
<i>c</i>	brzina svetlosti
e ⁻	provodni elektron
λ	talasna dužina
h ⁺	valentna šupljina
VB	valentni energetski nivo
CB	provodni energetski nivo
<i>r</i>	brzina reakcije
<i>k</i>	konstanta brzine reakcije
<i>K</i>	adsorpcioni koeficijent reaktanta
<i>C</i> ₀	početna koncentracija reaktanata
<i>k</i> _{app}	konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda
<i>C</i> _{kat}	koncentracija katalizatora
CV	ciklična voltometrija
DAD	detektor na bazi niza dioda
EI	elektronska jonizacija
ESI	elektrosprej jonizacija

IT	jonski trap
----	-------------

HPLC	tečna hromatografija
------	----------------------

HPLC-MS	tečna hromatografija-masena spektrometrija
---------	--

MS	masena spektrometrija
----	-----------------------

m/z	odnos mase i naelektrisanja
-----	-----------------------------

SRM	praćenje izabrane reakcije
-----	----------------------------

UV/Vis	ultraljubičasta-vidljivaspektrofotometrija
--------	--

pH _{IET}	pH izoelektrične tačke
-------------------	------------------------

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	6
2.1 ZNAČAJ VODE.....	6
2.2 PRISUSTVO PESTICIDA U VODENIM RESURSIMA ŽIVOTNE SREDINE	8
2.3 HETEROGENA FOTOKATALIZA KAO TEHNIKA DEGRADACIJE PESTICIDA.....	10
2.3.1 Mehanizam heterogene fotokatalize	13
2.3.2 Kinetika heterogene fotokatalize.....	20
2.3.3 TiO ₂ kao fotokatalizator	21
2.3.4 Faktori koji utiču na mehanizam heterogene fotokatalize	26
2.3.4.1 Uticaj početne koncentracije reaktanta	26
2.3.4.2 Uticaj masene koncentracije fotokatalizatora.....	27
2.3.4.3 Uticaj pH vrednosti rastvora.....	29
2.3.4.4 Uticaj prisustva elektron-akceptora.....	31
2.3.4.5 Uticaj organskog rastvarača.....	33
2.3.4.6 Uticaj prisustva neorganskih jona	34
2.4 ELEKTROHEMIJSKI PROCESI DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P.....	37
2.4.1 Ciklična voltametrij.....	37
2.4.2 Indirektna i direktna elektrohemijaska degradacija	39
2.5 DIMETENAMID-P – SVOJSTVA I PRIMENA	41
3. EKSPERIMENTALNI DEO	43
3.1 MATERIJALI.....	43
3.2 APARATI I UREĐAJI	43

3.3 METODE DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P	44
3.3.1 Fotokatalitička degradacija dimetenamida-P	44
3.3.2 Elektrohemijska degradacija dimetenamida-P	48
3.4 INSTRUMENTALNE METODE	49
3.5 HEMIJSKI SASTAV VODE.....	50
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	52
4.1 FOTOKATALITIČKA DEGRADACIJA DIMETENAMIDA-P.....	52
4.1.1 Optimizacija parametara fotokatalitičkog procesa.....	55
4.1.3 Stepen mineralizacije	72
4.2 ELEKTROHEMIJSKA DEGRADACIJA DIMETENAMIDA-P	76
4.2.1 Direktna elektrohemijska degradacija.....	76
4.2.1.1 <i>Stepen mineralizacije i identifikacija proizvoda direktne elektrohemijske degradacije dimetenamida-P</i>	<i>77</i>
4.2.2 Indirektna elektrohemijska degradacija	79
5. ZAKLJUČAK	81
6. LITERATURA	86
7. BIOGRAFIJA KANDIDATA	97
8. IZJAVA O AUTORSTVU	100
9. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE	101
10. IZJAVA O KORIŠĆENJU	102

1. UVOD

Kontinuirani proces industrijalizacije i urbanizacije, porast broja stanovništva kao i klimatske promene imaju negativne posledice na smanjenje slatkovodnih resursa u mnogim delovima sveta [1]. Svaka promena sredine na koju utiče čovek dovodi do specifičnih direktnih ili indirektnih promena vodenih resursa. Izvori zagađenja u različitoj meri deluju na vodne resurse. Njihov uticaj dovodi do brojnih posledica: zamućenje, promene boje i mirisa vode, taloženje materijala na dnu, poremećen hemijski sastav vode, nemogućnost samoprečišćavanja, prisustvo toksičnih supstanci, remećenje i uništavanje životnih zajednica itd. Ove posledice su u bliskoj međusobnoj vezi. Zagađujuće materije u vodi su jedinjenja teških metala, lekovi, rastvarači, boje, pesticidi i dr. Zagađujuće materije mogu dospeti u vodenu sredinu direktno, preko ispuštanja neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih otpadnih voda nastalih u industrijskim proizvodnim procesima, ili indirektno, poljoprivrednom proizvodnjom, tokom koje se spiranjem zemljišta, sa poljoprivrednog zemljišta površinske vode kontaminiraju mineralnim veštačkim đubrivima i pesticidima [2].

Za živi svet u vodi neophodna je prirodna ravnoteža hemijskog sastava vode. Unošenjem zagađujućih materija ravnoteža se remeti. Ulaskom zagađenja u lanac ishrane postoji opasnost povećanja koncentracije opasnih materija u organizmima višeg reda, uključujući i čoveka [3]. Prečišćavanje otpadnih voda predstavlja neophodnost u zaštiti čoveka i očuvanju životne sredine. Poslednjih godina sve veća pažnja se usmerava ka pronalaženju novih hemijskih metoda, koje će biti efikasnije i ekonomski isplativije [1]. Tradicionalni postupci (kao što su adsorpcija na aktivnom uglju, koagulacija, reversna osmoza) u obradi voda, zasnivaju se na prenosu polutanata iz jedne faze u drugu, pri čemu kao nusproizvod nastaje mulj, što zahteva dodatne troškove recikliranja [4]. U postupcima proizvodnje vode za piće najčešće se koristi gasoviti hlor kao dezinfekciono sredstvo, pri čemu mogu nastati proizvodi koji imaju kancerogeni efekat [5,6].

Razvoj na polju fizičko-hemijskog tretmana voda doveo je do usavršavanja nekoliko oksidacionih postupaka degradacije zasnovanih na generisanju visoko reaktivnih radikalskih vrsta koje u interakciji sa molekulima polutanata u nizu reakcija za rezultat daju netoksična jedinjenja, kao što su: voda, CO₂ i neorganski joni. Ovi postupci su poznati kao unapređeni oksidacioni procesi (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Titan(IV)-oksid, TiO₂, je dominantan poluprovodnik u primeni fotokatalize pre svega zbog svoje hemijske stabilnosti, otpornosti na fotokoroziju i niske cene [7]. Heterogena fotokataliza u prisustvu TiO₂ se pokazala efikasna u degradaciji različitih polutanata u vodenoj sredini kao što su: pesticidi [8, 9], farmaceutski preparati [10], boje [11,12], polimeri [13], cijanidi [14], teški metali [1,15], različite vrste površinski aktivnih materija [16,17] i halogena aromatična jedinjenja [18].

Prednosti primene postupaka heterogene fotokatalize u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda su:

- ❖ fotokatalitičke reakcije se odigravaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku,
- ❖ primenom fotokatalize najčešće dolazi do potpune mineralizacije zagađujućih materija,
- ❖ TiO₂ je jeftin fotokatalizator,
- ❖ kao izvor zračenja može se upotrebiti sunčeva svetlost,
- ❖ kiseonik, potreban za reakciju, koristi se direktno iz atmosfere,
- ❖ TiO₂ se može nanositi na različite podloge kao što su: staklo, vlakna, nerđajući čelik, neorganski materijali i dr. čime je omogućena njeno višestruka primena [19,20].

Razvoj na polju elektrohemijjskih metoda inspirisao je naučnike današnjice na istraživanja i primenu ovih metoda u oblasti prečišćavanja površinskih voda od organskih polutanata. Tomašević i saradnici su objavili da se primenom ciklične voltometrije na elektrodi od zlata pod definisanim uslovima značajno smanjuje koncentracija insekticida metomila u vodi [21]. Dekolorizacija vodenog rastvora usled prisustva tekstilne boje Cl Basic Yellow, elektrolizom na Ti/PtO_x elektrodi pokazala je

efikasno uklanjanje boje u prisustvu hipohlorita kao aktivne vrste [22]. Prednost elektrohemijskih metoda je u tome što su brze, jednostavne i ekonomski prihvatljive.

Dimetenamid-P (2-hloro-*N*-(2,4-dimetil-3-tienil)-*N*-(2-metoksi-metiletil)acetamid) je sistemski zemljišni herbicid koji je po svojim hemijskim karakteristikama svrstan u grupu hloracetamida. Hloracetamidi zauzimaju značajno mesto u grupi najčešće detektovanih herbicida u podzemnim i površinskim vodama [23]. Utvrđeno je i prisustvo degradacionih proizvoda (metabolita) hloracetamidnih herbicida [24,25], uz odgovarajući redosled pojavljivanja u ispitivanim uzorcima vode: derivati etansulfonske kiseline (ESA metaboliti); derivati oksanilne kiseline (OA metaboliti); osnovni herbicid [26]. Ova jedinjenja nastaju kao posledica degradacije herbicida. Tako nastanak ESA metabolita podrazumeva uklanjanje atoma hlora i adiciju sulfonske grupe, što značajno povećava rastvorljivost u vodi i porast rizika dospevanja u podzemne vode [27]. U studiji Hladika i saradnika ispitivano je prisustvo neutralnih i jonskih degradacionih proizvoda hloracetamidnih i triazinskih herbicida u izvorima pijaće vode. Koncentracije određene u proleće bile su veće nego u jesenjem periodu. Istraživanje je takođe pokazalo da su u uzorcima podzemnih voda prikupljenim u jesen, koncentracije ovih jedinjenja bile niže u odnosu na površinske vode. U prolećnim uzorcima koncentracije navedenih polutanata u podzemnim i površinskim vodama su bile približno jednake [28]. Kako degradacioni proizvodi hloracetamidnih herbicida imaju duže vreme poluživota [29,30] i veću otpornost od osnovnih herbicida, a neki ispoljavaju genotoksične [31,32] i citotoksične efekte [33], primena hloracetamidnih herbicida predstavlja potencijalni rizik po ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Poseban rizik predstavlja prisustvo njihovih metabolita u podzemnim vodama koje se koriste kao pijaće vode. Cilj ove doktorske disertacije bio je da se primenom viših oksidacionih procesa izvrši ispitivanje mogućnosti heterogene katalitičke degradacije dimetenamida-P kao predstavnika acetamidnih pesticida u vodi. Da bi se proces degradacije proučio sa svih aspekata ispitan je fenomen fotokatalize u ozračenoj suspenziji TiO₂. Praćen je uticaj parametara pod kojima se odvija reakcija fotodegradacije: početna pH vrednost rastvora, početna koncentracija supstrata i fotokatalizatora, uticaj prisustva peroksida, kao i uticaj prisustva organskog rastvarača. U cilju saznanja o stepenu destrukcije pesticida i njegovim ostacima u vodi, neophodno je bilo identifikovati jonske vrste koje nastaju kroz evoluciju heteroatoma dimetenamida-P u jone SO₄²⁻, NO₃⁻, i Cl⁻. Step

mineralizacije ukazao je na stepen efikasnosti degradacije. Fokus istraživanja bio je usmeren na praćenje efekata eksperimentalnih parametara koji utiču na brzinu degradacije ciljanog hloracetamida. U ovoj doktorskoj disertaciji se prvi put proučava elektrohemijsko ponašanje dimetenamida-P, kroz metode njegove direktne i indirektno elektrohemijske degradacije u vodenoj sredini.

Disertacija obuhvata sledeća poglavlja: UVOD, TEORIJSKI DEO, EKSPERIMENTALNI DEO, REZULTATE I DISKUSIJU i ZAKLJUČAK. Teorijski deo disertacije se sastoji iz tri celine. U prvoj celini je obrađena problematika značaja vodenih resursa kao opšteg dobra, pri čemu je poseban osvrt dat na prisustvo pesticida u površinskim i podzemnim vodama i njihov uticaj na okolinu i zdravlje ljudi. U drugom su opisani mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize, kao i uticaj različitih faktora na kinetiku heterogene fotokatalize. U trećem su opisane elektrohemijske metode koje se koriste u procesima degradacije organskih polutanata. Eksperimentalni deo obuhvata četiri odeljka: Materijale, Aparate i uređaje, Metode degradacije dimetenamida-P i Instrumentalne metode ispitivanja. U poglavlju Rezultati i diskusija nakon ispitivanja optimalnih uslova rada, opisani su kinetika i mehanizam fotodegradacije dimetenamida-P u prisustvu UV/TiO₂ Degussa P25, a potom je upoređena efikasnost degradacionog procesa u dejonizovanoj i podzemnoj vodi. U posebnom odeljku ovog dela opisani su rezultati elektrohemijske degradacije testiranog hloracetamida. Za proučavanje kinetike i mehanizma degradacije odabranog herbicida korišćene su: tečna hromatografija visoke efikasnosti sa detektorom na bazi niza dioda (HPLC-DAD), spektrofotometrija, jonska hromatografija (IC), tečna hromatografija sa masenim detektorom (LC/MS). Radi sticanja potpunijeg uvida u stepen mineralizacije odabrana je metoda određivanja ukupnog organskog ugljenika (TOC). U petom poglavlju doktorske disertacije prikazani su najvažniji zaključci proizašli iz izvedenih ispitivanja.

Disertacija takođe sadrži pregled literature, spisak korišćenih skraćenica, biografiju autora, izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije rada i izjavu o korišćenju.

Doprinos ove doktorske disertacije predstavljaju konačni rezultati istraživanja koji su pružili odgovore u kojoj meri je primenom različitih fizičko-hemijskih metoda moguća degradacija i mineralizacija ostataka dimetenamida-P u vodi. Detektovani su

osnovni proizvodi degradacije i na osnovu struktura nagrađenih jedinjenja, date su pretpostavke mehanizama fragmentacije dimetenamida-P.

Iz disertacije su do sada publikovana dva rada u međunarodnim časopisima (M21 i M23). Jedan rad je saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini (M33), dok su dva rada saopštena na međunarodnim skupovima štampana u izvodu (M34). Objavljeni saopšteni radovi teze navedeni su u posebnom odeljku poglavlja 7, Biografije kandidata.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 ZNAČAJ VODE

Voda je osnovna komponenta života, značajna za sav živi svet na planeti. Ona je dragocen izvor zdravlja i neophodan uslov čovekovog opstanka.

Površinske vode (reke, jezera, mora, potoci, bare, okeani) nastaju prirodnim putem i prirodno se i održavaju. Podzemne vode nastaju iz izvorišta koja se nalaze ispod površine zemlje, povremeno dopunjavaju atmosferskim padavinama i površinskim vodama koje prodiru u vodonosne slojeve. Podzemne vode su prirodno čiste pa se koriste kao voda za piće.

Atmosferska voda stiže na zemlju u obliku padavina (rosa, kišnica, sneg, grad). Ova voda nastaje kondenzovanjem vlage iz vazduha ili smrzavanjem kondenzata. Atmosferska voda donekle dopunjava površinske i podzemne vode. U nekim krajevima, gde ima malo površinskih i podzemnih voda, kišnica se koristi i kao voda za piće (u primorskim krajevima i na ostrvima). Sve ove vode su međusobno zavisne i nalaze se u stalnom prirodnom okruženju.

Voda je najzastupljeniji sastojak ljudskog tela. Njega čini čak 75% vode. Procene stručnjaka kažu da prosečna dnevna potreba ljudskog organizma za vodom u uslovima blage klime iznosi oko 2,5 litara, dok sa porastom spoljašnje temperature potrošnja vode raste. Dakle količina i kvalitet vode su bitni za budućnost čovečanstva [34].

Kvalitet vode

Kao što je napomenuto, voda je uslov zdravlja na zemlji. Međutim, može prouzrokovati i niz zdravstvenih problema, ukoliko sadrži štetne materije biološkog, hemijskog ili radiološkog porekla. Merenjem fizičko-hemijskih svojstava vode dobijaju se osnovne informacije o kvalitetu vode. Osim trenutnog stanja, važno je i praćenje promena svojstava vode, tzv. monitoring. Rezultati monitoringa predstavljaju osnove za održavanje kvaliteta voda i planiranja strategije za korišćenje. Savremeni tokovi civilizacije i povećani nivo industrijalizacije za posledicu imaju sve zagađeniju

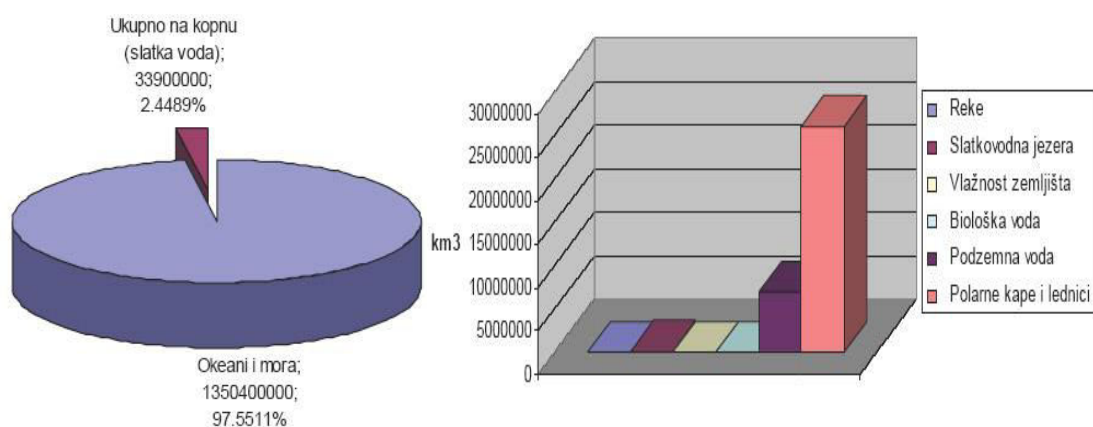
hidrosferu organskim i neorganskim materijama, što utiče na smanjenje kvaliteta voda i stvaranje otpadnih voda. Svet se susreće sa ogromnim problemom – sve izraženijom krizom u oblasti vodosnabdevanja. Istraživanja pokazuju da će u narednih deset godina čak dve trećine čovečanstva osetiti ozbiljan nedostatak vode [35].

Bilans vode na zemlji

Prema zvaničnim podacima, ukupna količina vode na Zemlji iznosi 26,6 triliona tona, odnosno voda prekriva 71% naše planete.

- U litosferi se nalazi oko 94,7% ukupne količine vode, pretežno vezane za minerale (kristalna voda, strukturna voda), koja može da se oslobodi samo na visokoj temperaturi.
- 5,3% ($1\,384\,000\,000\text{ km}^3$) nalazi se u hidrosferi, vodenom omotaču koji čine okeani, mora, jezera, reke, potoci, akumulacije, močvare, ledene mase glečera, zemljišna vlaga, podzemna i atmosferska voda.
- Od ukupne količine vode samo 2,4% ($33,9 \cdot 10^6\text{ km}^3$) čini slatka voda koja se može koristiti za zadovoljenje većine ljudskih potreba [36].

Na slici 2.1 prikazan je udeo slatkih voda u ukupnoj količini vode na našoj planeti. U odnosu na mora i okeane, količina slatke vode je mala i nalazi se na svega 0,4% površine planete, odnosno na 1% površine kopna.



Slika 2.1 Udeo slatkih voda u ukupnoj količini vode na planeti [36]

2.2 PRISUSTVO PESTICIDA U VODENIM RESURSIMA ŽIVOTNE SREDINE

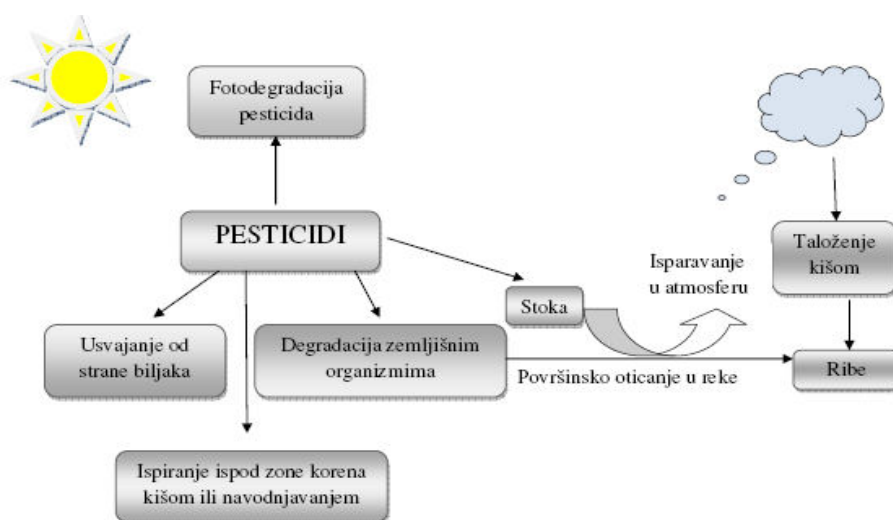
Pod pesticidima se podrazumevaju proizvodi hemijskog ili biološkog porekla koji su namenjeni zaštiti biljaka i životinja od korova, bolesti, štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama. Ime potiče od latinskog izraza *pestis* - zaraze i *cedere* – ubiti [37,38]. Pod štetnošću se podrazumeva ekonomska šteta poljoprivredi i industriji - smanjenje prinosa ili količine/kvaliteta dobijene hrane. Svaka upotreba pesticida sa sobom nosi negativne posledice na ekosistem u kome se primenjuje i okolne ekosisteme. Smanjenje upotrebe pesticida je jedan od temelja održive poljoprivrede i ideja održivog razvoja. U poljoprivredi se koriste više od pedeset godina. U svetu je danas registrovano oko pet stotina različitih pesticida i njihovih metabolita. Pesticidi se mogu klasifikovati prema hemijskoj strukturi, nameni, načinu prodiranja u organizam i mehanizmu delovanja [39]. Prema nameni [37] pesticidi se mogu podeliti na:

- ❖ *herbicide*- sredstva za uništavanje korova i drugih biljaka;
- ❖ *insekticide* - sredstva za suzbijanje insekata;
- ❖ *fungicide* - sredstva za suzbijanje i prevenciju pojave fitopatogenih gljivica;
- ❖ *baktericide*- sredstva za suzbijanje fitopatogenih bakterija;
- ❖ *repelente i atraktante* - repelenti su sredstva za odbijanje insekata, grinja, ptica i glodara, a atraktanti su sredstva za primamljivanje insekata, grinja, ptica i glodara, kako bi se oni koncentrisano skupljali i tako uspešno suzbijali;
- ❖ *hemosterilizante*- sredstva za izazivanje sterilnosti muških ili ženskih individua štetnih organizama, kako bi se smanjila njihova populacija;
- ❖ *fiziotrope*- sredstva koja u malim dozama usporavaju ili modifikuju pojedine fiziološke procese kod biljaka.

Sa stanovišta primene pesticida u poljoprivrednoj proizvodnji Republike Srbije, naša zemlja spada u grupu zemalja u kojoj se još uvek koriste male količine ovih preparata. Nema pouzdanih podataka o potrošnji sredstava za zaštitu bilja u Republici

Srbiji. U izveštajima Agencije za zaštitu životne sredine u periodu od 2010-2013, postoje podaci o obradivom poljoprivrednom zemljištu i procene o prosečnoj potrošnji pesticida po hektaru. Na ukupnom obradivom poljoprivrednom zemljištu od 4.225.000 hektara, prosečno se utroši između 0,8-1 litre pesticida. U tom kontekstu mnogo je važnije pitanje gde završavaju ostaci pesticida i pesticidna ambalaža u količini od 3,5-4 miliona boca na godišnjem nivou.

Iako primena pesticida značajno utiče na efikasnost poljoprivredne proizvodnje, manje od 0,1% upotrebljene količine pesticida dolazi do ciljnih organizama, dok se više od 99,9% izgubi u životnoj sredini [40]. Prisustvo pesticida u otpadnim vodama zajedno sa drugim polutantima dovelo je do povećane brige za zdravlje ljudi, usled njihove visoke toksičnosti, bioakumulacije, kancerogenosti, mutagenosti i endokrino-disruptorskog efekta [41]. Zagađenje zemljišta i voda pesticidima može biti posledica njihove direktne primene, isparavanja i naknadnog taloženja, spiranja sa useva, oticanja sa površine zemljišta atmosferskim padavinama i/ili spiranja kroz slojeve zemljišta do vodotoka [42]. S obzirom da se primenom pesticida može direktno ili indirektno uticati na zagađenje životne sredine, poslednjih decenija se sve veća pažnja poklanja proučavanju prisustva pesticida u površinskim i podzemnim vodama, kao i vodi za piće [43-46]. Poseban izazov u pogledu unapređenja zaštite životne sredine predstavlja oblast upravljanja pesticidnim ostacima i pesticidnom ambalažom. Na slici 2.2 prikazan je proces kretanja pesticida u životnoj sredini.



Slika 2.2 Kretanje pesticida u životnoj sredini

Kontaminacija vode pesticidima predstavlja problem koji zahteva sistematsko praćenje u cilju zaštite i očuvanja prirodnih voda. Okvirnom direktivom o vodama 2000/60/EC (2000) Evropska unija je postavila pravni okvir za zaštitu i poboljšanje kvaliteta svih vodnih resursa. Direktiva 2008/105/EC (2008) predstavlja dopunjenu verziju direktive 2000/60/EC koja Aneksom X definiše listu prioriternih materija u oblasti politike voda. Lista obuhvata 33 polutanta, od čega su 9 pesticidi: alahlor (svrstan u grupu hloracetamida), atrazin, hlorfenvinfos, hlorporifos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazin i trifluralin, dok se kao potencijalni polutanti vode razmatraju herbicidi bentazon i glifosat. Evropska unija Direktivom 98/83/EC (1998) propisuje za pesticide prisutne u pijaćoj vodi maksimalno dozvoljenu količinu (MDK) od $0,10 \mu\text{g dm}^{-3}$, dok ukupna koncentracija pesticida ne bi smela da bude veća od $0,50 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Relativna stabilnost pesticida u životnoj sredini, kao i dugotrajna degradacija fotolizom, odnosno transformacija do toksičnijih produkata, usloveli su potrebu za razvojem novih tehnologija za prečišćavanje voda kontaminiranih pesticidima [47]. Kao glavne tehnike u prečišćavanju otpadnih voda koriste se biodegradacija i fotodegradacija [2]. Pod biodegradacijom podrazumeva se degradacija polutanata u prirodnim vodama i zemljištu u prisustvu mikroorganizama kao što su bakterije i gljivice (EC, 2003). Međutim, biodegradacija kao proces nema širu primenu u industriji pre svega zbog dugotrajnog procesa prečišćavanja i niske efikasnosti, posebno kada je koncentracija polutanata mala [48].

Isto tako, otpadne vode koje sadrže pesticide ne mogu se efikasno obraditi biološkim metodama, jer su pesticidi toksični za mikroorganizme i njihova biodegradacija nije moguća [49].

2.3 HETEROGENA FOTOKATALIZA KAO TEHNIKA DEGRADACIJE PESTICIDA

Uklanjanje organskih polutanata (uključujući pesticide) iz vodenih resursa predstavlja predmet stalnog istraživanja, u cilju hemijske obrade vode. Razvoj novih tehnologija doveo je do oksidacionih postupaka degradacije poznatih kao viši procesi

oksidacije (Advanced Oxidation Processes) [50,51]. Degradacija organskih jedinjenja primenom ovih procesa zasnovana je na oksidacionim degradacionim reakcijama u kojima se organski radikali generišu ili pri fotolizi organskih jedinjenja ili pomoću reakcija sa hidrosil-radikalom. Nastali intermedijarni radikali tokom procesa, bivaju uhvaćeni rastvorenim molekulskim kiseonikom i vođeni preko peroksil-radikala i peroksida, značajno povećavaju efikasnost procesa degradacije [20]. Prednost AOPs procesa u odnosu na druge procese prečišćavanja voda je što u većini slučajeva dolazi do kompletne transformacije zagađujućih materija [7]. Viši oksidacioni procesi mogu se podeliti na razne načine. U tabeli 2.1 prikazana je podela AOPs procesa:

Tabela 2.1 Podela viših oksidacionih procesa [20]

1. Fotoliza (UV ili VUV)

2. Reakcije sa vodonik-peroksidom:
• $H_2O_2 + UV$
• Fenton reakcije: $H_2O_2 + Fe^{2+}/Fe^{3+}$
• Fenton-slične reakcije: $H_2O_2 + Fe^{2+}$ -čvrsto/ Fe^{3+} -čvrsto
• foto-Fenton reakcije: $H_2O_2 + Fe^{2+}/Fe^{3+} + UV/Vis$

3. Reakcije sa ozonom:
• ozonizacija: O_3
• fotoozonizacija: $O_3 + UV$
• ozonizacija + kataliza: $O_3 + H_2O_2$ i $O_3 + Fe^{2+}/Fe^{3+}$

4. Heterogena kataliza + UV i fotokataliza
--

Brojni naučnici sve veću pažnju poklanjaju ispitivanju efikasnosti različitih AOPs metoda u cilju uklanjanja pesticida iz prirodnih voda. Tako na primer, autori V.A. Sakkas i saradnici su ispitivali fotokatalitičku degradaciju flufenaceta (iz grupe

hloracetamida) u vodi u prisustvu TiO_2 kao katalizatora. Vodeni uzorci su ozračivani pod promenljivim eksperimentalnim uslovima, sa različitom količinom katalizatora, H_2O_2 , kao i pH vrednošću rastvora. Nađeno je da je degradacija ovog hloracetamida u vodi efikasnija u prisustvu UV zračenja uz dodatak H_2O_2 uz odgovarajuću pH vrednost sredine. Rezultati studije su jasno pokazali da je odnos parametara pod kojima se odvija degradacija od presudnog uticaja na efikasnost procesa [52]. Ren-JangWu i saradnici su proučavali fotokatalitičku degradaciju terbufosa u vodenoj suspenziji TiO_2 . Dobijeni rezultati su pokazali da se oko 99% ovog pesticida razgradi nakon 90 min ozračivanja. Ustanovljeno je da faktori kao što su koncentracija TiO_2 , zatim pH vrednost i prisustvo anjona značajno utiču na brzinu degradacije [8]. U radu autora Fenolla i saradnika ispitivana je heterogena fotokataliza osam pesticida: etoprofosa, izoksabena, metalaksila, metribuzina, pensikurona, pendimetalina, propanila i tolklofos-metila u pijućoj vodi, primenom sunčeve svetlosti. Kao poluprovodnici za heterogenu fotokatalizu korišćeni su: cink-oksidi, volfram(VI)-oksidi, titan(IV)-oksidi, cink-sulfid i kalaj(IV)-oksidi. Rezultati ispitivanja su pokazali da je degradacija pesticida najefikasnija u prisustvu ZnO i da nakon četiri časa ozračivanja dolazi skoro do njihove potpune degradacije [53]. Degradacija pesticida acefata [54] je ispitivana primenom istoimene tehnike i TiO_2 kao katalizatora. Nađeno je da se pri koncentraciji od 4 g dm^{-3} pod definisanim uslovima postiže visok stepen degradacije i mineralizacije, a primenom Langmuir – Hinshelwoodovog modela izračunate su konstante adsorpcije i brzine (od $2,0 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ i $0,6 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$). D.A. Lambropoulou i saradnici su proučavali degradaciju fungicida fenheksamida u dejonizovanoj vodi primenom UV/ TiO_2 . Dobijene produkte transformacije su indentifikovali korišćenjem LC–(ESI)–TOF/MS. Broj identifikovanih intermedijera sugerisao je na postojanje različitih puteva degradacije. Glavni transformacioni produkti bili su hidroksi i/ili keto derivati [55]. Lučija Pareja i saradnici su ispitivali fotolitičku i fotokatalitičku degradaciju kvinhloraka u ultračistoj i vodi sa pirinčanih polja. Rezultati koje su dobili pokazali su da se fotolizom u ultračistoj vodi razorilo 26% herbicida, dok se za isto vreme u vodi sa pirinčanih polja koncentracija kvinhloraka gotovo nije promenila. Za razliku od navedenog, fotokatalitička degradacija ove aktivne materije pokazala je potpunu degradaciju u ultračistoj vodi za 40 min, odnosno u vodi sa pirinčanih polja za 130 min. Analitičkim određivanjem pomoću LC–QTOF–MS/MS identifikovani su proizvodi

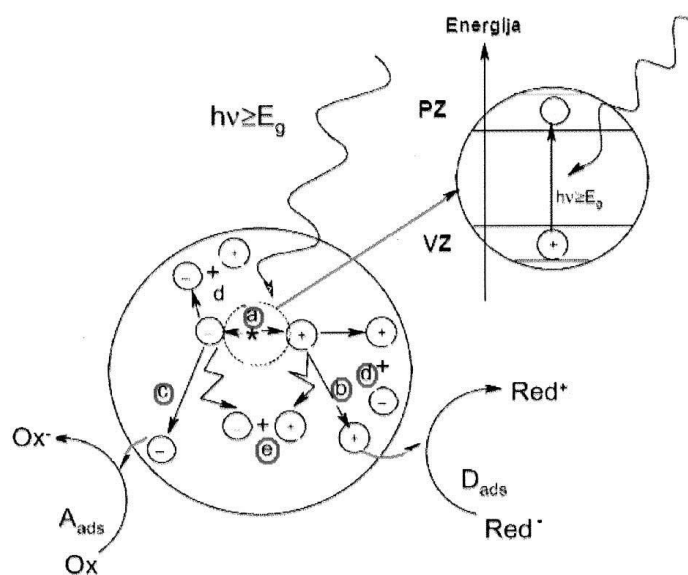
transformacije ovog pesticida i zaključeno je da se oni nalaze u oba tipa vode nakon fotodegradacije [56]. Fenoll i saradnici su ispitivali uklanjanje ostataka selektivnog herbicida metanbenztiazurona u jezerskoj vodi primenom fotolitičkog tretmana u prisustvu TiO_2 i ZnO . Rezultati do kojih se došlo su pokazali značajan stepen povećanja brzine procesa u prisustvu dva navedena fotokatalizatora u odnosu na proces njihove fotolize. Takođe se ustanovilo da ZnO ima veću efikasnost u oksidaciji metanbenztiazurona u poređenju sa TiO_2 . Sa druge strane smanjenje mobilnosti ovog herbicida u zemljištu proporcionalno je dodatku organske materije koja srazmerno povećava kapacitet njegove sorpcije. U skladu sa tim smanjuje se sposobnost spiranja [57]. U studiji istraživanja objavljenoj u 2012. godini prethodno navedena grupa naučnika je proučavala fotodegradaciju pet s-triazina (simazina, prometrina, terbutrina, atrazina i terbutilazina) i tri hloracetamida (propahlora, s-metolahlora i alahlora) u jezerskoj vodi ozračivanjem suspenzije sa TiO_2 i ZnO prirodnom svetlošću. Nađeno je da dodatak oksidansa natrijum-persulfata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u suspenziju poluprovodnika, vodi do porasta brzine fotooksidacije. Poređenje fotokatalizatora pokazalo je da je ZnO efikasniji u procesu eliminacije testiranih komponenti. Naime više od 85% početne količine herbicida bilo je uklonjeno nakon 240 min ozračivanja na sistemu $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, izuzev alahlora koji degradiran oko 70%. Analizirani rastvori tokom procesa fotooksidacije pomoću HPLC-MS/MS pokazali su četiri triazinska metabolita kao produkte degradacije [53].

2.3.1 Mehanizam heterogene fotokatalize

Detaljan mehanizam heterogene fotokatalize nije sasvim poznat. Pirkanniemi i Sillanpä su pretpostavili da se heterogena fotokataliza odvija u pet koraka, kroz reakcije na površini katalizatora [58]:

1. difuzija reaktanata na površinu fotokatalizatora,
2. adsorpcija reaktanata na aktiviranoj površini fotokatalizatora,
3. reakcije na površini fotokatalizatora,
4. desorpcija proizvoda reakcije sa površine fotokatalizatora i
5. difuzija proizvoda reakcije sa površine fotokatalizatora u rastvor.

Fotokatalitička reakcija na površini poluprovodnika je indukovana apsorpcijom fotona energije ($h\nu$) jednake ili veće od energetskog procepa (E_g) poluprovodnika, što dovodi do nastajanja para elektrona-šupljina (e^-h^+). Jedan broj para e^-h^+ može da se rekombinuje, oslobađajući apsorbovano zračenje kao toplotu, dok drugi deo difunduje na površinu poluprovodnika gde učestvuje u redoks-reakcijama sa adsorbovanim supstratom iz rastvora. Vrednosti potencijala šupljine valentne zone (VZ) i elektrona iz provodne zone (PZ) su u intervalu od +1,0 do +3,5 V, odnosno od +0,5 do -1,5 V u zavisnosti od tipa katalizatora i uslova oksidacije [1]. Kada fotogenerisana šupljina dospe na površinu poluprovodnika može reagovati sa supstratom koji ima elektron-donorska svojstva, pri čemu se supstrat oksiduje. Istovremeno, adsorbovani elektron-akceptor može biti redukovan u reakciji sa fotogenerisanim elektronom. U vodenim rastvorima u prisustvu kiseonika, šupljine na površini katalizatora reaguju sa hidroksil-jonima (OH^-) i molekulima vode adsorbovanim na površini poluprovodnika, pri čemu nastaju $\cdot\text{OH}$ -radikali, dok se adsorbovani molekuli kiseonika u reakciji sa elektronima iz PZ redukuju u visoko-reaktivne superoksidne radikale ($\text{O}_2^{\cdot-}$) [1,7]. Na slici 2.3 su prikazani glavni procesi koji se odigravaju na poluprovodniku tokom fotokatalitičke reakcije.



Slika 2.3 Glavni procesi na poluprovodniku: a) nastanak e^-h^+ , b) oksidacija donora (D), c) redukcija akceptora (A), d) i e) rekombinacija e^-h^+ [60]

Adsorpcija supstrata na površini katalizatora zavisi od svojstava supstrata, karakteristika površine katalizatora, prirode rastvarača, jonske jačine i pH vrednosti rastvora [59]. Prema objavljenim tumačenjima jedne grupe autora, adsorpcija organskog jedinjenja na površini katalizatora je bitan preduslov za proces fotodegradacije [60]. Međutim, po mišljenju drugih, radikalske reakcije se mogu odvijati i u unutrašnjosti rastvora, zbog mogućnosti difuzije slobodnih radikala od površine katalizatora [61]. Međutim, s obzirom da su radikali veoma reaktivni, procesi fotoredukcije i fotooksidacije se uglavnom odvijaju na površini ili u okviru par monoslojeva blizu površine poluprovodnika [62].

Kao katalizatori u heterogenoj fotokatalizi primenjuju se različiti poluprovodnički materijali. Da bi se neki poluprovodnik koristio u fotokatalizi mora imati određena svojstva, pre svega odgovarajući energetski procep, otpornost na fotokoroziju, hemijsku i biološku stabilnost, netoksičnost, ekonomsku povoljnost i dr. [63]. U tabeli 2.2 prikazani su potencijali valentne i provodne zone, energetski procepi i talasne dužine koje odgovaraju energiji energetskog procepa (pri pH 1,0) za poluprovodnike koji se najčešće koriste u fotokatalizi [7]. Poluprovodnici CdS i GaP zbog malog energetskog procepa (2,5 eV, odnosno 2,3 eV) apsorbuju zračenje u vidljivoj oblasti i njihovom fotoaktivnošću mogu nastati hemijski aktivni intermedijeri vezani za površinu katalizatora. Međutim, višestrukom upotrebom CdS i GaP u heterogenoj fotokatalizi ovi poluprovodnici se na kraju razgrađuju, što ima za posledicu nastanak toksičnih proizvoda [7]. Kada je u pitanju fotokatalitička degradacija u prisustvu ZnO, glavni nedostatak pomenutog poluprovodnika je da pri ekstremnim pH vrednostima rastvora podleže fotokoroziji [64]. TiO₂ je najčešće ispitivan i primenjivan katalizator pre svega zbog hemijske i biološke stabilnosti, niske cene, netoksičnosti, dostupnosti i izuzetne fotokatalitičke aktivnosti [59]. S obzirom na činjenicu da TiO₂ apsorbuje deo zraka iz bliske UV oblasti sunčevog spektra (300-390 nm) pogodan je i za fotodegradaciju uz primenu sunčeve svetlosti kao izvora energije [7].

Da bi došlo do oksidacije molekula vode na površini fotokatalizatora, redoks-potencijal ove reakcije mora biti niži od potencijala valentne zone poluprovodnika. Pošto je potencijal oksidacije molekula vode adsorbovane na površini TiO₂ (+2,27 V)

negativniji od potencijala valentne zone (+2,53 V), oksidacija vode do $\cdot\text{OH}$ -radikala je termodinamički moguća [65].

Tabela 2.2 Potencijali VZ i PZ (u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SVE \pm 0,1 V) energetske procepi i talasne dužine, koje odgovaraju energiji energetskog procepa poluprovodnika pri pH 1,0 [7]

Fotokatalizator	VZ (V)	PZ (V)	Energetski procep (eV)	λ (nm)
TiO ₂ (rutil)	+3,1	-0,1	3,0	380
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	2,8	440
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	730
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	887
GaP	+2,2	-0,1	2,3	540

Naime, fotogenerisane šupljine zarobljene na površini katalizatora reaguju sa adsorbovanim molekulima i jonima kao što su H₂O i OH⁻-joni. Reaktivnost im je uporediva sa slobodnim šupljinama. Međutim, šupljine zarobljene u unutrašnjosti su dugoživeće, ali neaktivne [66,67].

Takođe je moguća i direktna oksidacija organskih jedinjenja šupljinama iz VZ, s obzirom da su potencijali oksidacije mnogih organskih jedinjenja niži od potencijala

valentne zone TiO_2 [59,67]. Mada su reakcioni putevi oksidacije sa šupljinama i $\cdot\text{OH}$ -radikalima različiti, oba vode do nastanka istih proizvoda slične zastupljenosti, zbog čega je teško razlikovati ova dva procesa [67].

Redoks-potencijal elektrona u provodnoj zoni TiO_2 (-0,52 V) je u principu negativniji od potencijala redoks-sistema $\text{O}_2/\text{O}_2\cdot^-$ (-0,28 V) i $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (+0,28 V). Shodno tome, redukcijom adsorbovanog molekula O_2 fotogenerisanim elektronom nastaje $\text{O}_2\cdot^-$ -radikal ili H_2O_2 [65].

Međutim, u većini slučajeva su rezultati istraživanja pokazali da je fotokatalitička aktivnost gotovo u potpunosti suzbijena u odsustvu vode i kiseonika [7]. Naime, kao što je već rečeno, tokom fotodegradacije u prisustvu H_2O i O_2 nastaju visoko reaktivni $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$ i $\text{HO}_2\cdot$ -radikali, pri čemu njihove reakcije predstavljaju dominantne procese u mehanizmu degradacije organskih molekula [68-73].

Za razliku od drugih oksidanasa, $\cdot\text{OH}$ -radikali su veoma jaka oksidaciona sredstva i praktično mogu oksidovati sva organska jedinjenja do mineralnih produkata [74]. U zavisnosti od hemijske strukture i prirode supstrata poznata su dva osnovna načina degradacije organskih jedinjenja u prisustvu $\cdot\text{OH}$ -radikala. Kod aromatičnih jedinjenja fragmentacija polaznog jedinjenja praćena je sukcesivnom zamenom H-atoma na aromatičnom prstenu sa OH- grupom, što dalje dovodi do otvaranja prstena i nastanka aldehida i karboksilnih kiselina. Daljom dekarboksilacijom kao krajnji proizvodi fotodegradacije nastaju CO_2 i H_2O [7,75].

Mehanizam fotokatalitičkog procesa nije poznat u potpunosti, pretpostavlja se da je degradacija jedinjenja na površini TiO_2 bazirana na reakcijama u kojima učestvuju $\cdot\text{OH}$ -radikali [1,73,75] i da se odvija u pet faza:

1) Pobuđivanje katalizatora fotonima energije veće od energetskog procepa uz nastanak elektrona i šupljina:



gde e_{pz}^- predstavlja elektron u provodnoj, a h_{vz}^+ šupljinu u valentnoj zoni, dok e_{zr}^- i h_{zr}^+ predstavljaju zarobljeni elektron, odnosno šupljinu;

2) Difuzija molekula H_2O i supstrata i njihova adsorpcija na površini katalizatora:



gde R_1 predstavlja organski molekul, a R_{1ads} adsorbovani organski molekul;

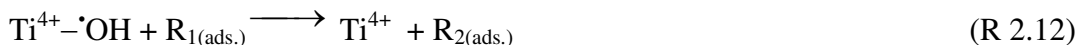
3) Zarobljavanje šupljina i elektrona na površini katalizatora:



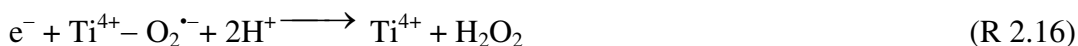
4) Rekombinacija parova $e^- - h^+$ može se odvijati na površini ili u unutrašnjosti TiO_2 uz oslobađanje toplote:

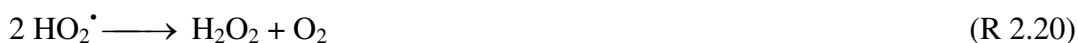


5) Reakcije oksidacije adsorbovanih ili slobodnih organskih vrsta sa slobodnim ili vezanim $\cdot OH$ -radikalima:

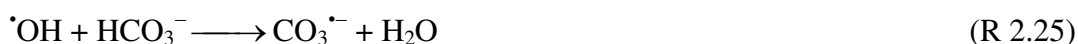
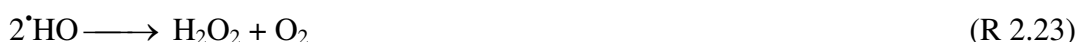


Reakcije HO_2^{\cdot} -radikala i H_2O_2 na površini TiO_2 :





Neproductivne radikalske reakcije:



Stepen mineralizacije pesticida tokom procesa fotodegradacije prati se određivanjem nastalog CO_2 i neorganskih jona [76,77]. Tako, fotokatalizom 2-hlorfenola i 3-hlorfenola u prisustvu TiO_2 izdvaja se Cl^- , pri čemu je za potpunu mineralizaciju jedinjenja potrebno duže vreme ozračivanja nego za dechlorovanje i dearomatizaciju [78]. Pesticidi koji sadrže atome sumpora mineralizuju se do sulfatnih jona, a potpunom mineralizacijom organofosfornih pesticida izdvajaju se fosfatni joni, koji u zavisnosti od pH vrednosti sredine mogu biti različito adsorbovani na površini TiO_2 , usled čega dolazi do delimičnog smanjenja brzine fotodegradacije [69]. U toku fotodegradacije jedinjenja koja sadrže organski azot uglavnom se izdvaja amonijum-jon i/ili nitrat. Odnos amonijum- i nitratnih jona zavisi od hemijske strukture supstrata i reakcionih uslova [79]. Proučavanjem fotokatalitičke oksidacije nekoliko herbicida iz klase tiokarbamata u prisustvu TiO_2 , zaključeno je da se ovi herbicidi na kraju mineralizuju do CO_2 , H_2O , NO_3^- i SO_4^{2-} . Što se tiče degradacije herbicida iz klase anilida i amida, njihova kompletna mineralizacija dovodi do izdvajanja Cl^- , CO_2 i NO_3^- nakon dužeg vremena ozračivanja zbog prisustva velikog broja aromatičnih intermedijera koji sadrže azot [69].

2.3.2 Kinetika heterogene fotokatalize

Za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke degradacije organskih jedinjenja u prisustvu TiO_2 kao fotokatalizatora najčešće se koristi Langmuir-Hinshelwood-ov kinetički model [80]. Kako je ovaj model razvijen za opis reakcija koje se odigravaju između čvrstih supstanci i gasova, da bi se uspešno primenio za reakcije koje se odigravaju između čvrste i tečne faze neophodne su određene modifikacije. Uslov za primenu Langmuir-Hinshelwood-ovog (L-H) modela je da je koncentracija $\cdot\text{OH}$ -radikala koji nastaju na površini poluprovodnika konstantna i da su $\cdot\text{OH}$ -radikali primarni oksidansi u fotokatalitičkom procesu. To je moguće samo u slučaju kada su masena koncentracija TiO_2 i intenzitet zračenja konstantni.

Prema L-H modelu, brzina reakcije, R , je proporcionalna stepenu pokrivenosti površine katalizatora organskim supstratom:

$$R = -dC/dt = k\theta = kK_{C_0}/(1+K_{C_0}) \quad (2.1)$$

gde su: k - konstanta brzine reakcije ($\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$);

K - konstanta ravnoteže adsorpcije ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$);

C_0 - početna koncentracija organske supstance (mol dm^{-3}) i

θ - stepen pokrivenosti površine katalizatora organskim supstratom.

Transformacijom jednačine 2.1 dobija se linearna zavisnost recipročne vrednosti početne brzine reakcije od recipročne vrednosti početne koncentracije organskog supstrata:

$$1/R = -dt/dC = 1/k + 1/kK_{C_0} \quad (2.2)$$

Integracijom jednačine 2.1 od c_0 do c u vremenskom intervalu od 0 do t dobija se izraz:

$$\ln(c_0/c) + K(c_0 - c) = kKt \quad (2.3)$$

Ova jednačina predstavlja zbir jednačina za reakciju prvog i nultog reda. Znači, ukupna brzina reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanta. Pri nižim početnim koncentracijama supstrata drugi član postaje zanemarljivo mali u odnosu na prvi i tada je:

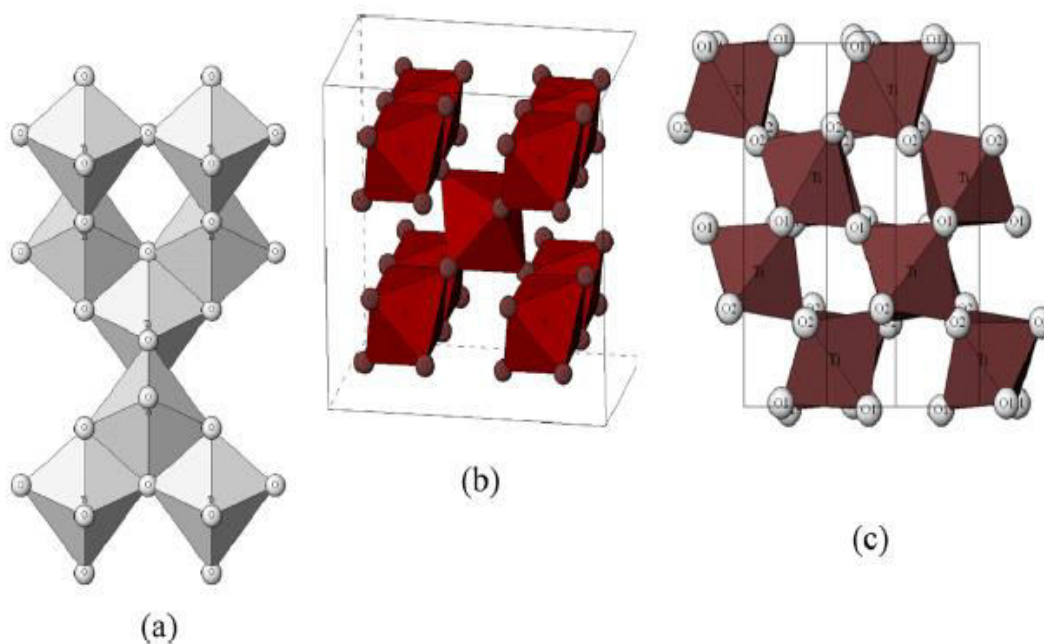
$$\ln(c_0/c) = k't \quad (2.4)$$

gde je $k' = kK$, tj. prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda [20]. Pri višim koncentracijama reaktanata pri kojima se postiže zasićenje površine katalizatora (kada je $Kc_0 \gg 1$) jednačina (2.1) se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda:

$$- dC/dt = k \quad (2.5)$$

2.3.3 TiO₂ kao fotokatalizator

Titan(IV)-oksid je kao poluprovodnik predstavlja najčešće korišten fotokatalizator zbog svoje hemijske i biološke stabilnosti, netoksičnosti, niske cene, komercijalne dostupnosti, nerastvorljivosti u vodi, kiselim i baznim sredinama, otpornosti na fotokoroziju, različitih formi visoke fotoaktivnosti i mogućnosti stvaranja tankog filma na čvrstoj podlozi [81]. TiO₂ se industrijski dobija sulfatnim i hloridnim postupkom iz minerala ilmenita (FeTiO₃), odnosno rutila [82]. Postoje tri standardna kristalna polimorfna oblika TiO₂: anataz, rutil i brukit. Na slici 2.4 su prikazani polimorfni oblici ovog poluprovodnika. Anataz i rutil modifikacije imaju tetragonalnu, dok brukit ima ortorombičnu kristalnu formu [19,81]. Rutil je termodinamički stabilnija modifikacija od anataz modifikacije i zagrevanjem na povišenoj temperaturi, dolazi do prelaska iz anataza u rutil oblik. Entalpija anataz-rutil transformacije je niska (od -1,3 do - 6,0 kJ mol⁻¹)[73]. Veća gustina rutil-oblika (4,13 g cm⁻³) u odnosu na anataz (3,79 g cm⁻³) uslovljava razlike u mnogim fizičkim svojstvima [19]. Energetski procep anataza je 3,2 eV, a rutila 3,0 eV. U odabiru fotokatalizatora, koji učestvuje u procesima fotooksidacije anataz ima prednost kada je u pitanju hemijska stabilnost, dostupnost i aktivnost. Sa druge strane, rutil u većoj meri učestvuje u apsorpciji kada je u pitanju bliska UV oblast (350-400 nm), zbog manjeg energetskog procepa u odnosu na anataz-oblik [83].



Slika 2.4 Kristalni polimorfni oblici TiO₂: (a) anataz; (b) rutil i (c) brukit [19]

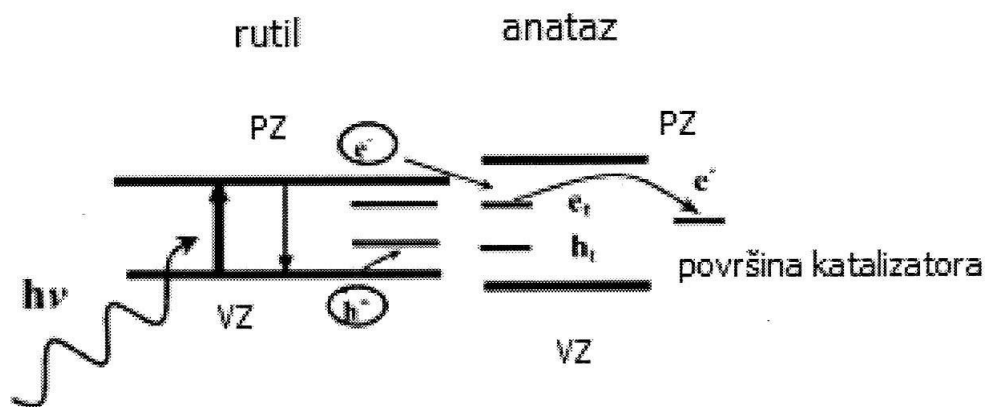
Efikasnost fotokatalitičke degradacije u velikoj meri zavisi od strukturnih i površinskih karakteristika TiO₂ kao što su: sastav kristalne rešetke, aktivna površina, poroznost, veličina čestica, energetski procep i broj adsorbovanih hidroksilnih grupa na površini katalizatora [84].

Kristalna struktura i veličina čestica TiO₂ značajno zavise od temperature kalcinacije fotokatalizatora tokom njegove sinteze. Naime, termičkom obradom TiO₂ gela na povišenoj temperaturi, dolazi do fazne transformacije iz termodinamički manje stabilnog anataza u stabilniji rutil-oblik [85]. Isto tako, dehidratacijom na povišenoj temperaturi dolazi do povećanja dimenzija kristala u odnosu na prvobitnu veličinu. U radu autora Górska i saradnika ispitan je uticaj temperature kalcinacije TiO₂ (u intervalu od 350 do 750 °C) na njegovu fotoaktivnost pri degradaciji fenola. Kao izvor svetlosti korišćeno je UV (250 λ <math>< 400\text{ nm}</math>) i vidljivo ($\lambda > 400\text{ nm}$) zračenje. Vodena suspenzija Ti(IV)-izopropioksida je bila na temperaturi od 80 °C u trajanju od 12 časova, nakon čega je talog odvojen od rastvora i sušen na 80 °C. Suvi prah je zatim kalcinisan na odgovarajućim temperaturama na vazduhu u trajanju od 2 časa.

Na osnovu rezultata fotoemisione spektroskopske analize sa rentgenskim zracima (XPS) autori su detektovali ugljenične vrste na površini TiO_2 . Pikovi C-C, C-OH, C=O i COOH se pojavljaju u intervalu od 284 do 289 eV, među kojima je površinska C-C struktura najzastupljenija. S obzirom da stepen fotosenzitizacije katalizatora u vidljivoj oblasti spektra zavisi od sadržaja ugljenika, ispitano je kada je njegov sadržaj najveći i utvrđeno je da je udeo ugljenika u TiO_2 najveći na temperaturi kalcinacije od 350 °C. Daljim ispitivanjima nađeno je da sa povećanjem temperature kalcinacije opada BET površina katalizatora. Tako na temperaturi od 350 °C, odnosno 750 °C BET površina za TiO_2 je iznosila 205,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, odnosno 8,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Isto tako, metodom difrakcije rentgenskih zraka (XRD) je potvrđeno da se sa povećanjem temperature kalcinacije u kristalnoj strukturi katalizatora smanjuje udeo anataz-oblika. Rezultati ispitivanja su pokazali da kalcinacijom katalizatora do 750 °C u kristalnom sastavu TiO_2 preovlađuje rutil-oblik. Transformacija anataz u rutil-oblik dovodi i do smanjenja energetske procepa za TiO_2 (vrednost E_g na 350 °C, odnosno 750 °C iznosi 3,41 eV, odnosno 3,04 eV) [86]. Kako rutil-oblik može da apsorbuje svetlost veće talasne dužine, moglo bi se pretpostaviti da je mnogo pogodniji kao fotokatalizator. Međutim, pokazalo se da anataz-oblik ima veću fotokatalitičku aktivnost. Jedan od razloga je razlika u energiji struktura između ova dva oblika. U oba slučaja položaj energetske nivoa valentne zone je širok i nastale pozitivne šupljine pokazuju dovoljno veliku oksidacionu moć. Međutim, provodna zona se nalazi u blizini oksido-redukcionog potencijala vodonika, što upućuje na to da su oba oblika slaba redukciona sredstva. Poznato je da energetski položaj PZ anataz-oblika ima negativniju vrednost nego što je to slučaj kod rutil-oblika. Stoga je anataz-oblik jače redukciono sredstvo u odnosu na rutil-oblik [87].

Komercijalno dostupan TiO_2 Degussa P25 (mešana kristalna struktura rutil i anataz) pokazuje mnogo veću fotokatalitičku aktivnost nego čiste pojedinačne kristalne strukture TiO_2 . Ovo se objašnjava činjenicom da u slučaju TiO_2 Degussa P25 prvo biva ekscitovana rutil-kristalna struktura, koja apsorbuje zračenje niže energije nakon čega fotogenerisani elektron prelazi u anataz-kristalnu strukturu. Na ovaj način anataz-oblik biva ekscitovan indirektno, zračenjem niže energije [88]. Autori Hurum i saradnici veću fotokatalitičku aktivnost mešane faze rutil i anataz-oblika objašnjavaju posledicom tri efekta: a) manji energetski procep rutil-oblika omogućava fotokatalitičku aktivnost u vidljivoj oblasti, b) prelazak fotogenerisanog elektrona sa rutil na anataz-kristalnu

strukturu smanjuje mogućnost rekombinacije i c) mala veličina čestica fotokatalizatora (rutil-kristalne strukture) olakšava ovaj transfer čineći katalitički „vruću“ tačku na rutil-anataz granici kristalnih faza. Slika 2.5 prikazuje šematski prikaz nastanka (e^-) i šupljina (h^+) ozračivanjem površine



Slika 2.5 Šema nastanka elektrona (e^-) i šupljina (h^+) ozračivanjem površine TiO_2 Degussa P25 [88]

Daneshvar i saradnici su u svom radu ispitivali efikasnost katalizatora TiO_2 Degussa P25 (80% anataz i 20% rutil-oblika) i TiO_2 rutil na primeru degradacije herbicida erioglaucina primenom UV zračenja. Rezultati fotokatalitičke oksidacije su pokazali da nakon 25 minuta ozračivanja, koliko je potrebno da se supstrat potpuno razgradi u prisustvu TiO_2 Degussa P25, primenom TiO_2 rutil katalizatora se ukloni samo 10% polaznog jedinjenja. Veća efikasnost TiO_2 Degussa P25 u poređenju sa rutil formom, može biti posledica razlike u veličini čestica, kristalnom sastavu, specifičnoj površini i broju adsorbovanih hidroksilnih grupa na površini ispitivanih katalizatora. XRD metodom je određena veličina čestica, koja je u slučaju TiO_2 Degussa P25 i čistog rutila iznosila 21 pm, odnosno 30 nm. Manja veličina čestica dovodi do povećanja broja aktivnih mesta na površini poluprovodnika, što ima za posledicu veću fotoaktivnost TiO_2 Degussa P25 u odnosu na TiO_2 rutil. Rezultati FTIR analize ukazuju na to da se kod oba katalizatora uočava široka traka na 3350 cm^{-1} koja odgovara hidroksilnoj grupi, dok traka na 1635 cm^{-1} potiče od adsorbovanih molekula vode. Nakon poređenja intenziteta traka na 3350 i 1635 cm^{-1} zaključeno je da se na površini ovog

fotokatalizatora adsorbuje veći broj hidroksilnih grupa i molekula vode nego u slučaju TiO₂ rutil, što doprinosi većoj efikasnosti TiO₂ Degussa P25 [89].

Proučavanje degradacije herbicida prometrina u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (65% anataz i 35% rutil-oblika) i Hombikat UV-100 katalizatora, došlo se do saznanja da je degradacija pomenutog herbicida efikasnija u prisustvu TiO₂ Degussa P25 katalizatora. Rezultati su pripisani mešanoj kristalnoj strukturi rutil i anataz-forme [90].

Tomašević i saradnici su proučavali heterogenu fotokatalitičku degradaciju insekticida metomila u prisustvu različitih TiO₂ katalizatora: Degussa P25 (80% anataz i 20% rutil-oblika), Merck (anataz) i Merck R-706 (rutil) kao i TiO₂ Merck Eusolex[®] T (anataz). Dobijeni rezultati su pokazali da su reakcije degradacije metomila pratile kinetiku pseudo prvog reda, kao i da je proces najbrže tekao u prisustvu TiO₂ Degussa P25. Naime kada je upotrebljen ovaj katalizator konstanta brzine ($k = 0.0151 \text{ min}^{-1}$) je bila je 2.2 puta veća u odnosu na konstantu brzine kada je korišten Merck (anataz) ($k = 0.0069 \text{ min}^{-1}$) i tri puta veća nego u prisustvu TiO₂ Merck Eusolex[®] T (anataz) ($k = 0.0047 \text{ min}^{-1}$). Fotokataliza u prisustvu Merck R-706 (rutil), tekla je sporije približno 17 puta [91]. Konstatovana razlika je objašnjena poznatom činjenicom da je modifikacija anataza efikasnija u fotokatalitičkim procesima nego rutil. Fotokatalizator TiO₂ Degussa P25 predstavlja smešu obe modifikacije u odnosu 3:1(anataz : rutil) koja ispoljava njihovo sinergistično dejstvo (anataz je nosač za rutil). Pozivajući se na ranije objavljena istraživanja [88,92], može se objasniti visok stepen fotoreaktivnosti Degusse P25, kroz smanjenu rekombinaciju elektrona i šupljina. Dobijeni rezultati ove studije su u saglasnosti sa rezultatima Laoufija i saradnika [93].

U radu autora Swarnalatha i Anjaneyulu proučavana je degradacija 2,6-dinitrofenola u prisustvu TiO₂ Degussa P25, TiO₂ (Merck), ZnO, CdS i WO₃. Pokazalo se da nakon 3 sata ozračivanja dolazi do potpune mineralizacije 2,6-dinitrofenola u prisustvu TiO₂ Degussa P25. Za isti period degradacije u prisustvu CdS, TiO₂ (Merck), WO₃, odnosno ZnO mineralizuje se oko 65, 74, 53, odnosno 79% polaznog jedinjenja [94]. Za fotodegradaciju organskih jedinjenja koriste se različiti komercijalni tipovi TiO₂ koji se međusobno razlikuju po kristalnom sastavu, specifičnoj površini i veličini čestica.

2.3.4 Faktori koji utiču na mehanizam heterogene fotokatalize

Rezultati dosadašnjih istraživanja ukazuju na to da efikasnost fotodegradacije zavisi od mnogih parametara kao što su: početna koncentracija fotokatalizatora, priroda i početna koncentracija supstrata, pH vrednost rastvora, dodatak elektron-akceptora, dodatak organskog rastvarača, neorganskih anjona, prisustvo metalnih jona itd.

2.3.4.1 Uticaj početne koncentracije reaktanta

Početna koncentracija reaktanta ima značajan uticaj na kinetiku fotokatalitičkog procesa. Zavisnost brzine reakcije od početne koncentracije reaktanta može se dobro opisati Langmuir-Hinshelwood-ovim modelom. Pri nižim koncentracijama (do oko $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, $Kc_o \ll 1$) brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji supstrata što je u skladu sa reakcijom pseudo-prvog reda (jednačina 2.4). Međutim, pri koncentracijama supstrata $> 5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ postiže se zasićenje površine katalizatora ($Kc_o \gg 1$). Pošto brzina reakcije u tom slučaju ne zavisi od koncentracije supstrata, jednačina 2.4 se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda (jednačina 2.5) [95].

Sa povećanjem početne koncentracije supstrata na površini katalizatora povećava se i broj molekula/jona koji reaguju sa $\cdot\text{OH}$ -radikalima, a samim tim i brzina degradacije. Međutim, povećanje početne koncentracije supstrata iznad optimalne, dovodi do smanjenja efikasnosti fotokatalitičkog procesa. Ova pojava može biti posledica adsorpcije molekula supstrata na površini katalizatora umesto OH^- jona i molekula vode, pri čemu nastaje manji broj $\cdot\text{OH}$ -radikalima. Isto tako, molekuli organske supstance mogu apsorbovati svetlost kao i čestice katalizatora, što ima za posledicu smanjenu fotoaktivnost poluprovodnika [95]. Nadalje, zbog spore difuzije intermedijera sa površine katalizatora tokom procesa degradacije smanjuje se broj slobodnih aktivnih mesta, a samim tim i efikasnost fotokatalize [96]. Mijin i saradnici su objavili da brzina degradacije metamitrona u vodi opada sa povećanjem koncentracije reaktanta od $4,5$ do $18,0 \text{ mg dm}^{-3}$ u prisustvu ZnO [97]. Istraživanje fotodegradacije acefata [98], pokazalo je da se sa porastom koncentracije ovog organofosfata od $22,0$ do $75,0 \text{ mg dm}^{-3}$ brzina procesa smanjuje. Stepenn konverzije bio je veoma nizak u intervalu

između 147 i 228 mg dm⁻³ aktivne komponente, dok se daljim povećavanjem koncentracije insekticida konverzija gotovo nije beležila. U radu autora Kusvurana i saradnika proučavan je uticaj početne koncentracije reaktanta (od 0,1 do 0,5 mmol dm⁻³) na brzinu degradacije di- i trisupstituisanih fenola u prisustvu TiO₂ (Aldrich) i UV zračenja. [99]. U slučaju degradacije trisupstituisanih fenola, nađeno je da konstanta brzine degradacije opada od 0,0372 do 0,0136 L min⁻¹ za 2,4,6-trihlorfenol (THP), zatim od 0,0252 do 0,0071 L min⁻¹ za 2,4,6-tribromfenol (TBP) i od 0,0153 do 0,0034 L min⁻¹ za 2,4,6-trimetilfenol (TMP) sa povećanjem koncentracije supstrata. Takođe, uočeno je da se u prisustvu TiO₂ najbrže razgrađuje molekul THP koji na aromatičnom prstenu ima vezane atome hlora. Isto tako, autori nalaze da je kod ispitivanih jedinjenja konstanta brzine degradacije obrnuto proporcionalna njihovoj konstanti adsorpcije. Ovu pojavu autori tumače polarnošću molekula ispitivanih jedinjenja. Naime, polarnija jedinjenja imaju manji afinitet da se adsorbuju na površini TiO₂, ali zato reaguju sa [•]OH-radikalima što dovodi do povećanja brzine degradacije. Nasuprot tome, manje polarna jedinjenja se lakše adsorbuju, pri čemu utiču na smanjenje broja aktivnih centara na površini katalizatora, a samim tim i na efikasnost degradacije. Slični rezultati su dobijeni i u slučaju degradacije disupstituisanih fenola [99].

2.3.4.2 Uticaj masene koncentracije fotokatalizatora

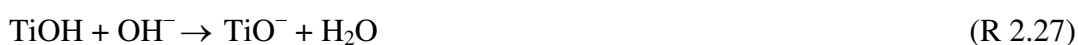
Koncentracija katalizatora u procesima heterogene katalize je upravo proporcionalna brzini reakcije [90,100,101]. Povećanjem količine katalizatora povećava se raspoloživa površina za adsorpciju supstrata. Međutim, ona se povećava samo do neke optimalne vrednosti, pri čemu se sa daljim povećanjem koncentracije fotokatalizatora povećava i zamućenje rastvora (zbog povećanog rasipanja svetlosti na česticama katalizatora) i dolazi do smanjenja prodiranja svetlosti u rastvor čime se smanjuje i brzina degradacije. Ovo ima za posledicu smanjenu efikasnost fotokatalize usled nastanka manjeg broja parova e⁻-h⁺ [102,103]. Isto tako, visoka koncentracija katalizatora može dovesti i do aglomeracije čestica TiO₂, a samim tim i do smanjenja površine katalizatora dostupne za apsorpciju svetlosti [12]. Pri koncentraciji katalizatora većoj od optimalne nastaje veći broj HO₂[•]-radikala koji su slabiji oksidansi od [•]OH-radikala, što dovodi do smanjenja brzine degradacije [60].

Istraživanja pokazuju da optimalna koncentracija katalizatora varira u širokom opsegu ($0,1$ do $10,0 \text{ g dm}^{-3}$) u zavisnosti od tipa katalizatora i organskog polutanta [90, 101,103]. Isto tako vrednost optimalne masene koncentracije fotokatalizatora varira u širokom opsegu za različite fotokatalitičke sisteme i fotoreaktore i najčešće se u slučaju TiO_2 Degussa P25 nalazi u opsegu od $0,15$ - $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ [104]. Autori Ren-JangWu i saradnici navode da se sa povećanjem koncentracije TiO_2 Degussa P25 (80% anataz i 20% rutil-oblika) povećava i efikasnost degradacije pesticida terbufosa sve dok se ne dostigne optimum u intervalu od $0,1$ - $2,0 \text{ g dm}^{-3}$. Daljim povećanjem masene koncentracije katalizatora brzina degradacije opada [105]. Chen Shifu i Liu Yunzhang su ispitivali uticaj koncentracije TiO_2 na brzinu fotodegradacije glifosata. Katalizator je pripremljen termalnom dekompozicijom i kalcinacijom koloidnog rastvora hidrolizovanog titan(IV)-izopropoksida ($\text{Ti}(\text{izo-OC}_3\text{H}_7)_4$). Naučnici su pomenuti uticaj ispitivali u opsegu koncentracije katalizatora od $1,0$ do $9,0 \text{ g dm}^{-3}$. Nađeno je da efikasnost procesa rapidno raste u intervalu od $1,0$ do $6,0 \text{ g dm}^{-3}$, nakon čega daljim povećavanjem doze katalizatora, fotodegradaciona efikasnost glifosata blago opada [106]. Liu i saradnici su pratili uticaj koncentracije katalizatora TiO_2 , pripremljenog na isti način na fotokatalitičku degradaciju trihlorfona u otpadnoj vodi. U ovom slučaju nakon dostignute maksimalne brzine degradacije pomenutog insekticida pri koncentraciji od $8,0 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, efikasnost dekompozicije trihlorfona je postepeno opadala sa povećanjem sadržaja fotokatalizatora [107]. Fenoll i saradnici su u svojoj studiji proučavanja fotokatalitičke degradacije različitih triazina i hloracetamida, između ostalog ispitali i uticaj koncentracije TiO_2 i ZnO na kinetiku reakcija. Autori su objavili da u fotokatalizovanim procesima postoji neposredna veza između količine fotokatalizatora i oksidacionog sredstva u pogledu efekata na brzinu degradacije polutanta. Našli su da je za opseg sadržaja poluprovodničkog materijala od 0 do 250 g dm^{-3} , konstanta brzine direktno proporcionalna porastu koncentracije katalizatora do optimalne vrednosti ($\text{ZnO}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{TiO}_2=150 \text{ mg dm}^{-3}$). Isto tako koncentracija od $150 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u reakcionoj suspenziji proučavanih pesticida za vreme ozračivanja od 240 min , poboljšala je efekat degradacije za 25% u odnosu na procese bez njegovog unosa. Stimulativni efekat oksidansa pripisuje se elektron-akceptorskom dejstvu koje vodi do smanjenog stepena rekombinacije $e^- - h^+$ [108].

2.3.4.3 Uticaj pH vrednosti rastvora

pH vrednost sredine predstavlja jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na efikasnost fotokatalitičkog procesa [7]. Tumačenje uticaja pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju je kompleksno zbog interakcije brojnih faktora, kao što su elektrostatičke interakcije između površine fotokatalizatora i rastvarača, zatim supstrata kao i nastalih radikala [96]. Objavljeni rezultati većine naučnika dokazuju da stepen aglomeracije u velikoj meri zavisi od pH vrednosti rastvora [109,110].

Kao što je poznato izoelektrična tačka za TiO_2 (pH_{IET}), kada je naelektrisanje njegove površine jednako nuli se kreće u intervalu od 4,5 do ~ 7 [7,52]. To znači da pri višim vrednostima pH, površina čestica ovog fotokatalizatora postaje negativno naelektrisana (TiO^-), dok pri nižim vrednostima pH od pH_{IET} , postaje pozitivno naelektrisana (TiOH_2^+). Reakcije protonovanja ili deprotonovanja površine TiO_2 u vodenom rastvoru, mogu se predstaviti na sledeći način [111]:



Iz ovoga se zaključuje da su interakcije sa katjonskim elektron-donorima i elektron-akceptorima zastupljenije pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IET}}$, dok su interakcije sa anjonskim elektron-donorima i elektron-akceptorima zastupljene pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IET}}$ [112].

Naelektrisanje jedinjenja prisutnih u rastvoru takođe zavisi od pH vrednosti sredine. Kada je pH vrednost sredine niža od pK_a jedinjenja, tada je ono primarno zastupljeno u molekulskom obliku i suprotno, a kada je $\text{pH} > \text{pK}_a$ uglavnom je zastupljeno u disosovanom obliku. Međutim, zavisnost pK_a vrednosti i interakcija jedinjenja sa površinom katalizatora je samo gruba aproksimacija budući da formiranje dvostrukog sloja na granici faza čvrsto-tečno utiče na disocijaciju i polarizabilnost jedinjenja [60].

Vrednost pH rastvora može da utiče i na količinu nastalih $\cdot\text{OH}$ -radikala. Naime, u kiseloj sredini katalitička degradacija polivinil-alkohola je verovatno posledica nastajanja $\cdot\text{OH}$ -radikala saglasno sledećim reakcijama [113]:





Nasuprot tome, veću brzinu fotodegradacije glifosfata u baznoj sredini Chen i Liu pripisuju nastanku veće koncentracije $\cdot\text{OH}$ -radikala u reakciji šupljina sa molekulima vode i OH^- -jonima na površini TiO_2 [114]. Međutim, iznad optimalne koncentracije OH^- -jona u rastvoru se stvaraju nepovoljne električne sile, tj. dolazi do odbijanja između negativno naelektrisane površine katalizatora i OH^- -jona. U skladu sa tim efikasnost fotokatalize opada sa porastom pH vrednosti sredine [115].

U radu autora Mahalakshmi i dr. proučavan je između ostalih parametara, koji utiču na fotokatalitičku degradaciju karbofurana i uticaj pH vrednosti rastvora. Rezultati istraživanja su pokazali da brzina procesa fotodegradacije pesticida raste sa poratom pH vrednosti u intervalu od 4,0 do 7,0. Daljim povećanjem pH vrednosti, brzina naglo opada. Autori su rezultate obrazložili na sledeći način: s obzirom da je $\text{pH}_{\text{IET}} \text{TiO}_2$ 6,8, u kiselj sredini je površina katalizatora protonovana i pozitivno naelektrisana. Pod istim uslovima karbofuran može biti protonovan do karbonil-kiseonika. Ovo za posledicu ima dejstvo odbojnih elektrostatičkih sila i smanjenu adsorpciju karbofurana na površini poluprovodnika. Smanjenje brzine procesa fotodegradacije pri vrednostima većim od pH 7,0 uzrokovano je odbojnim silama između negativno naelektrisanog karbofuran fenoksidnog jona koji nastaje hidrolizom karbofurana u baznoj sredini i negativno naelektrisane površine TiO_2 [116]. Prema Zhu i saradnicima fotokatalitička degradacija piridabena je pod snažnim uticajem pH vrednosti sredine. Kako je objavljeno, brzina degradacije se neznatno menja u intervalu pH od 4,5 do 6,5, nakon čega postepeno opada sa porastom pH vrednosti od 7,0 do 11,0. Takođe je jasno zapaženo da u kiselj sredini pri pH ispod 4,0, brzina degradacije rapidno raste. Kao u većini objavljenih radova, autori se u tumačenju dobijenih rezultata pozivaju na pH_{IET} titan(IV)-oksida, tj.

na činjenicu da je površina poluprovodnika pretežno pozitivno naelektrisana pri pH vrednostima koje su ispod pH_{IET} , odnosno negativno naelektrisana iznad pH_{IET} . U cilju određivanja pojedinačnog naelektrisanja svakog atoma u molekulu elektroneutralnog piridabena, primenuli su PM3 metodu. Nađeno je da atom kiseonika $-O=C-$ grupe poseduje snažno negativno naelektrisanje, pri opisanim eksperimentalnim uslovima (pH 3,0) i biva privučen elektrostatičkim silama na površinu katalizatora, što se odražava na kinetiku procesa. Međutim, u baznoj sredini veza nije moguća zbog elektrostatičkog odbijanja između supstrata i negativno naelektrisane površine TiO_2 , te se usled toga smanjuje efikasnost degradacije pesticida [117].

2.3.4.4 Uticaj prisustva elektron-akceptora

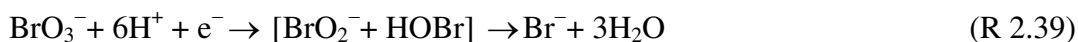
Uticaj tipa elektron-akceptora na kinetiku fotokatalitičke degradacije je takođe dosta proučavan. Jedan od problema koji se pojavljuju pri korišćenju TiO_2 kao fotokatalizatora je pojava rekombinacije parova $e^- - h^+$, koja dolazi do izražaja u odsustvu odgovarajućeg elektron-donora ili elektron-akceptora, što vodi do smanjene efikasnosti fotokatalitičkog procesa [115].

Rekombinacija se obično sprečava razdvajanjem slobodnih nosilaca naelektrisanja i „hvatanjem” elektrona pomoću odgovarajućeg elektron-akceptora. Elektron-akceptori povećavaju efikasnost fotokatalize tako što se:

- ❖ povećava broj „uhvaćenih” elektrona, što sprečava rekombinaciju,
- ❖ izbegavaju problemi izazvani niskom koncentracijom O_2 ,
- ❖ stvaraju $\cdot OH$ -radikali i drugi snažni oksidacioni radikali koji mogu da povećaju efikasnost fotokatalitičke degradacije.

Kod prečišćavanja veoma zagađenih vodenih tokova dodatak elektron-akceptora je veoma opravdan u cilju povećanja efikasnosti fotodegradacije. Kao elektron-akceptor najčešće se koristi molekulski kiseonik. Pored kiseonika, u te svrhe se koristi i H_2O_2 , $KBrO_3$ i $(NH_4)_2S_2O_8$ [118]. Poznato je da u prisustvu ovih elektron-akceptora nastaju $\cdot OH$ ili drugi jako oksidujućii radikali što je prikazano u reakciji (R 2.34) i sledećim reakcijama:





Sa termodinamičke tačke gledišta svi navedeni elektron-akceptori bi trebalo da budu efikasniji u sprečavanju rekombinacije parova $\text{e}^- - \text{h}^+$ u odnosu na molekularni kiseonik [119]. Shodno tome, izvestan broj autora nalazi da se brzina fotodegradacije različitih pesticida povećava u prisustvu drugih elektron-akceptora u odnosu na sam kiseonik [119-122]. U većini ispitivanih slučajeva BrO_3^- se pokazao kao najefikasniji elektron- akceptor [119,120,123,124].

Međutim, istraživanja su pokazala da višak elektron-akceptora može dovesti i do smanjenja efikasnosti fotokatalitičkog procesa [125,126]. Tako autori Chen i Liu, navode da u slučaju fotodegradacije glifosfata efikasnost fotodegradacije raste sa povećanjem koncentracije H_2O_2 do $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok pri daljem povećanju koncentracije počinje da opada. Naime, pri višim koncentracijama H_2O_2 postaje efikasan "hvatač" $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina na površini katalizatora, pri čemu nastaje slabiji oksidujući HO_2^\bullet -radikal, što je prikazano sledećim reakcijama:



Inhibitorski efekat H_2O_2 usled adsorpcije na površini katalizatora zavisi od svojstava supstrata, ali i od odnosa koncentracija H_2O_2 /polutant. Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti, da je optimalan molski odnos H_2O_2 /polutant u intervalu od 10 do 100 [7]. Isto tako, višak H_2O_2 može da apsorbuje zračenje u UV oblasti, što ima za posledicu smanjenje intenziteta svetlosti dostupne za fotokatalitičku degradaciju [125]. San i saradnici na primeru degradacije 2-aminofenola nalaze da dodatak različitih elektron-akceptora (2 mmol dm^{-3}) dovodi do ubrzanja reakcije najviše u prisustvu BrO_3^- u poređenju sa H_2O_2 i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [123]. Singh i saradnici najveću efikasnost BrO_3^- objašnjavaju nastankom jakih oksidansa (BrO_3^- , HOBr), kao i činjenicom da se i jon može ponašati kao oksidans [119]. Evgenidou i saradnici su proučavali fotokatalitičku

degradaciju herbicida prometrina. U objavljenoj studiji, pokazali su da niska koncentracija dodatog oksidansa značajno ubrzava fotokatalitički proces. Ispitivanjem uticaja H₂O₂, pokazana je njegova dvojna uloga u reakcijama degradacije. Prva je njegovo elektron-akceptorsko svojstvo i nastajanje hidroksil-radikala prateći reakcije (R 2.36) i (R 2.43):



Nasuprot tome, dodatak ovog oksidansa iznad koncentracije od 2 mmol dm⁻³, utiče na smanjenje brzine fotokatalize kao posledice modifikacije površine fotokatalizatora koju izaziva vodonik-peroksid hvatajući fotogenerisane šupljine i reagujući sa hidroksil-radikalima (reakcije R 2.40 i R 2.44) [127].



Pored pomenutih elektron-akceptora i drugi oksidansi kao što su: IO₄⁻, ClO₃⁻ i HSO₅⁻ mogu da posluže u iste svrhe. Međutim, zbog njihove visoke cene u poređenju sa H₂O₂ i S₂O₈²⁻ pomenuti joni nemaju široku primenu u fotodegradaciji. Nadalje, u prisustvu nekih elektron-akceptora izdvajanje Br⁻ i I⁻ predstavlja dodatni problem zbog zagađenja voda [7].

2.3.4.5 Uticaj organskog rastvarača

Kao što je poznato, u industrijskim otpadnim vodama prisutni su različiti organski rastvarači. Iz tog razloga poželjno je ispitati njihov uticaj na efikasnost fotokatalize. Tako su, na primer, Sohrabi i saradnici ispitivali uticaj različitih rastvarača na efikasnost fotokatalitičke degradacije benzidenžutog (Y12). Utvrđeno je da efikasnost degradacije supstrata opada sa dodatkom ispitivanih rastvarača prema sledećem redosledu: heksan < acetonitril < 2-propanol < 1-butanol < 2-metil-2-propanol. Dobijeni rezultati potvrđuju činjenicu da su alkoholi dobri hvatači ·OH-radikala, što ima za posledicu nastanak slabijih oksidansa (alkoksi-radikala), koji zatim reaguju sa supstratom. U slučaju 2-metil-2-propanola sterna efekat otežava reakciju nastalog alkoksi-radikala sa bojom, što dodatno smanjuje efikasnost fotodegradacije supstrata u prisustvu ispitivanog alkohola [128]. Lin i Lin su ispitivali uticaj prisustva acetonitrila i 2-propanola u reakcionoj smeši sa vodom na efikasnost fotokatalitičke oksidacije 4-hlorfenola. Nađeno je da sa

povećanjem udela acetonitrila u reakcionoj smeši konstanta brzine fotodegradacije supstrata opada od $1,7074 \text{ L h}^{-1}$ (bez acetonitrila) do $0,1411 \text{ L h}^{-1}$ (sa jednakim udelom acetonitrila i vode). Autori ovu pojavu tumače manjom adsorpcijom 4-hlorfenola na površini katalizatora. Pored toga, smanjenje efikasnosti degradacije je verovatno posledica i rekombinacije slobodnih elektrona sa šupljinama, jer su elektroni manje solvatisani zbog većeg udela acetonitrila u reakcionoj smeši. Isto tako, dodatak 5% 2-propanola u reakcionu smešu acetonitril:voda (1:1), dovodi do smanjenja efikasnosti degradacije [129]. Šojić i saradnici su ispitivali efikasnost fotodegradacije klopivalida primenom TiO_2 Degussa P25 u prisustvu UV zračenja kada je u reakcionu smešu dodato $400 \mu\text{L}$ etanola. Dobijeni rezultati su pokazali da je reakcija šest puta sporija u odnosu na istu reakciju u odsustvu etanola, što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke degradacije klopivalida odvija uglavnom preko $\cdot\text{OH}$ -radikala [130].

2.3.4.6 Uticaj prisustva neorganskih jona

Prisustvo neorganskih jona u prirodnim vodama može značajno uticati na efikasnost fotodegradacije, zbog čega je predmet brojnih istraživanja [1,131-133]. Poznato je da se u prisustvu oksidanasa kao što su: ClO_2^- , ClO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i BrO_3^- povećava brzina fotodegradacije, jer se pomenuti anjoni ponašaju kao elektron-akceptori, odnosno sprečavaju rekombinaciju para e^-h^+ . Kao što je već pomenuto, proces degradacije u velikoj meri zavisi od adsorpcije molekula supstrata na površini katalizatora, a zatim i od reakcije adsorbovanog molekula sa fotogenerisanim šupljinama i $\cdot\text{OH}$ -radikalima [132,134]. S druge strane, neorganski anjoni (H_2PO_4^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) inhibiraju proces degradacije tako što ulaze u kompeticiju sa supstratom za aktivna mesta na površini fotokatalizatora u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Takođe, anjoni mogu da reaguju sa šupljinama i $\cdot\text{OH}$ -radikalima pri čemu nastaju radikal-joni (Cl^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$). Međutim, redoks-potencijali nastalih radikal-jona su niži u poređenju sa potencijalom $\cdot\text{OH}$ -radikala, što dovodi do smanjenja efikasnosti procesa degradacije [135,136]. Proučavanje fotokatalitičke degradacije pesticida metamidofosa, pružilo je nova saznanja o uticaju anjona na kinetiku procesa njegovog uklanjanja iz vode. Naime, Wei i saradnici su ispitali uticaj dodatka SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- -jona u reakcionu suspenziju u koncentracionom opsegu od 0,001 do 0,1 mmol

dm^{-3} pa su uočili da dodatak navedenih anjona u tragovima nema uticaj na brzinu fotokatalize. Sa druge strane ista studija je pokazala da dodatak $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ u količini većoj od $4,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ izaziva nastajanje SO_4^{2-} -jona u višku, što se inhibitorno odražava na brzinu degradacione reakcije [107]. U radu autora Wanga i saradnika ispitan je uticaj različitih anjona na efekat adsorpcije i brzinu degradacije azo boje AO7 (Acid Orange 7) u prisustvu TiO_2 . Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje koncentracije NO_3^- , do 10 mmol dm^{-3} ne utiče na adsorpciju i brzinu fotodegradacije AO7 u prisustvu UV, odnosno vidljivog zračenja. S druge strane, isti autori navode da adsorpcija AO7 i efikasnost degradacije u prisustvu Cl^- opadaju sa povećanjem njegove koncentracije u prisustvu UV i vidljive svetlosti. Naime, u prisustvu UV zračenja Cl^- -jon se adsorbuje na površini katalizatora i pri tom reaguje sa $\cdot\text{OH}$ -radikalima, dok se u prisustvu vidljivog zračenja smanjenje brzine degradacije dešava pre svega zbog kompeticije Cl^- sa molekulima supstrata za aktivna mesta na površini poluprovodnika. Rezultati ispitivanja uticaja SO_4^{2-} i HCO_3^- -jona pokazuju da u prisustvu UV zračenja povećanje koncentracije anjona značajno utiče na smanjenje adsorpcije AO7 na površini katalizatora, dok brzina fotodegradacije ostaje skoro nepromenjena, na osnovu čega autori zaključuju da se fotokatalitička reakcija pretežno odigrava u rastvoru. S druge strane, primenom vidljivog zračenja, dodatak istih anjona dovodi do smanjenja kako adsorpcije tako i brzine fotodegradacije supstrata, što ukazuje da se fotokatalitička reakcija u ovom slučaju dešava na površini TiO_2 . Wang i saradnici su došli do saznanja da prisustvo malih koncentracija NO_3^- -jona ($< 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) dovodi do blagog ubrzanja fotokatalitičke degradacije bifenola A (BPA) u prisustvu Bi_2WO_6 . Ovu pojavu autori tumače fotolizom NO_3^- -jona prilikom koje nastaju $\cdot\text{OH}$ -radikali. Međutim, pri koncentracijama NO_3^- u intervalu od $0,1$ do $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ efikasnost fotodegradacije BPA neznatno opada, što autori tumače njegovom adsorpcijom na površini katalizatora. [133].

Santiago i saradnici su proučavali efekat neorganskih anjona na proces fotokatalitičke degradacije fungicida imazalila u industrijskoj otpadnoj vodi. Eksperimenti su izvođeni dodavanjem soli NaCl i Na_2SO_4 u opsegu od 300 do 1500 mg dm^{-3} . Dobijeni rezultati o uticaju Cl^- -jona pokazali su redukujući efekat procesa mineralizacije u oblastima pH vrednosti ispod pH_{IET} fotokatalizatora TiO_2 , što je objašnjeno adsorpcijom anjona na površinu katalizatora koja umanjuje dostupnost poluprovodnika za adsorpciju intermedijara karboksilne kiseline koja nastaje u reakciji

oksidacije sa šupljinama. Međutim ono što je interesantno to je inhibitorni efekat sulfata u kiseloj sredini, a ubrzavajući pri pH 7,0. Ovo je pripisano činjenici da iako manje reaktivan od $\cdot\text{OH}$ -radikala, sulfatni anjon-radikal koji nastaje u reakciji sa šupljinama, može da izvrši oksidaciju organskog jedinjenja [137]. Isto tako, dodavanje sulfata neznatno povećava formiranje hidroksil-radikala u fotokatalitičkom procesu [84,138,139]. Takođe je pri pH < 7,0 sulfatni radikal-anjon dominantan, pa je to najverovatniji razlog sporije degradacije imazalila [140]. Prema navedenim autorima, u neutralnoj sredini oba radikala (i $\text{SO}_4^{\cdot-}$ i $\cdot\text{OH}$) učestvuju u degradaciji organskog molekula [141]. U slučaju fotodegradacije naftalena, Lair i saradnici su zaključili da je neznatno povećanje efikasnosti degradacije supstrata u prisustvu HCO_3^- (< 0,1 mol dm⁻³) verovatno posledica uticaja povećanja pH vrednosti rastvora (od pH 6,0 do 8,0) [142]. Međutim, povećanje koncentracije HCO_3^- iznad 0,1 mol dm⁻³ dovodi do smanjenja efikasnosti fotodegradacije, usled nastanka većeg broja $\text{CO}_3^{\cdot-}$ -radikal-jona koji su manje reaktivni od $\cdot\text{OH}$ -radikala [143]. Naime, HCO_3^- -jon, se ponaša kao hvatač $\cdot\text{OH}$ -radikala, kao što je bilo već pomenuto. U prirodnim vodama, gde je pH vrednost u intervalu od 6,5 do 8,5, HCO_3^- su u većoj meri prisutni u poređenju sa CO_3^{2-} (pK_a $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}=10,2$) i njihova koncentracija je u malom broju slučajeva veća od 0,05 mol dm⁻³, pri čemu autori nisu zapazili uticaj ovog jona [142].

Dodatak jona metala M^{n+} može dovesti do ubrzanja, ali i do smanjenja brzine fotokatalitičke oksidacije supstrata. Povećanje efikasnosti fotodegradacije u prisustvu jona metala, prema Yangu i saradnicima je posledica vezivanja fotogenerisanog elektrona u reakciji redukcije M^{n+} čime se sprečava rekombinacija para $e^- - h^+$ [144]. Wang i saradnici su došli do saznanja da u intervalu koncentracija Cu^{2+} -jona od 0,001 do 1 mmol dm⁻³ dolazi do smanjenja brzine degradacije BPA u prisustvu Bi_2WO_6 , što se objašnjava reakcijom Cu^{2+} -jona sa šupljinama površini katalizatora [133]. Na osnovu dosadašnjih ispitivanja nađeno je da kada su koncentracije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} -jona veće od optimalnih dolazi do smanjenja efikasnosti fotokatalize [133]. S druge strane, u mnogim slučajevima se pokazalo da prisustvo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} ne utiče na brzinu fotodegradacije. Ovo se objašnjava činjenicom da se pomenuti joni nalaze u najvišem stabilnom oksidacionom stanju, pri čemu ne pokazuju afinitet za vezivanje fotogenerisanih elektrona i šupljina [133].

2.4 ELEKTROHEMIJSKI PROCESI DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P

U poslednjoj dekadi porasla je svest ljudi o važnosti očuvanja životne sredine. Zbog toga se usvajaju zakoni koji imaju za cilj minimiziranje nivoa opasnih polutanata u otpadnim vodama. Shodno tome, istražuju se i razvijaju u efikasnije alternativne tehnologije koje će omogućiti tretman otpadnih voda, bez nanošenja novih štetnih efekata životnoj sredini. Industrijske otpadne vode obično sadrže organske i neorganske komponente koje otežavaju tretman dekontaminacije, tako da ne postoji univerzalna strategija prečišćavanja [145]. U tom smislu se razvijaju tehnologije koje su vrlo selektivne, efikasne, ekonomične i čiste [146,147]. Metode elektrohemijske degradacije imaju sve širu primenu u eliminaciji boja, farmaceutskih proizvoda i pesticida [146,148,149]. Jedan od fokusa ove doktorske disertacije je primena navedenih metoda u uklanjanju pesticida dimetenamida-P, s obzirom da njega kao i druge fitofarmaceutske komponente odlikuje stabilna molekulska struktura, pa se zbog toga rezidue ovih materija nalaze u zemljištu, usevima, prirodnim vodenim sredinama i naravno veoma su štetne po zdravlje čoveka i ekosistem [150].

U daljem tekstu opisani su samo osnovni pojmovi elektrohemijskih procesa, koji su upotrebljavani za degradaciju dimetenamida-P.

2.4.1 Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija predstavlja metodu koja se koristi za proučavanje svih procesa koji se odigravaju u elektrohemijskom sistemu u širokom opsegu potencijala. To se postiže jednostrukim korišćenjem ili višestrukim ponavljanjem trougaonog pulsa potencijala, tako što se potencijal menja linearno u opsegu potrebnom da se sagledaju procesi.

Kako odgovarajući hemijski proces prati promena potencijala, u skladu sa tim znak da je reakcija počela da se odigrava merljivom brzinom je kada struja počne naglo da raste. Sa nastupanjem difuzione polarizacije dolazi do usporavanja tog porasta, da bi se dostigao maksimum posle koga struja za taj proces opada na nulu, ali registrovana

struja zadržava neku minimalnu vrednost (određenu kapacitetom elektrohemijskog dvosloja koji se puni usled stalne promene potencijala) ukoliko se nije dostigao potencijal započinjanja sledećeg procesa [151].

Za proces oksidacije obično se polazi od elektrodnog potencijala na kome nema oksidacije i u toku snimanja elektrodni potencijal se menja prema pozitivnijim vrednostima. Obrnuto, za proces redukcije polazi se od elektrodnog potencijala na kome nema redukcije, a elektrodni potencijal se menja prema negativnijim vrednostima.

Elektrodni potencijal u određenom trenutku ima vrednost:

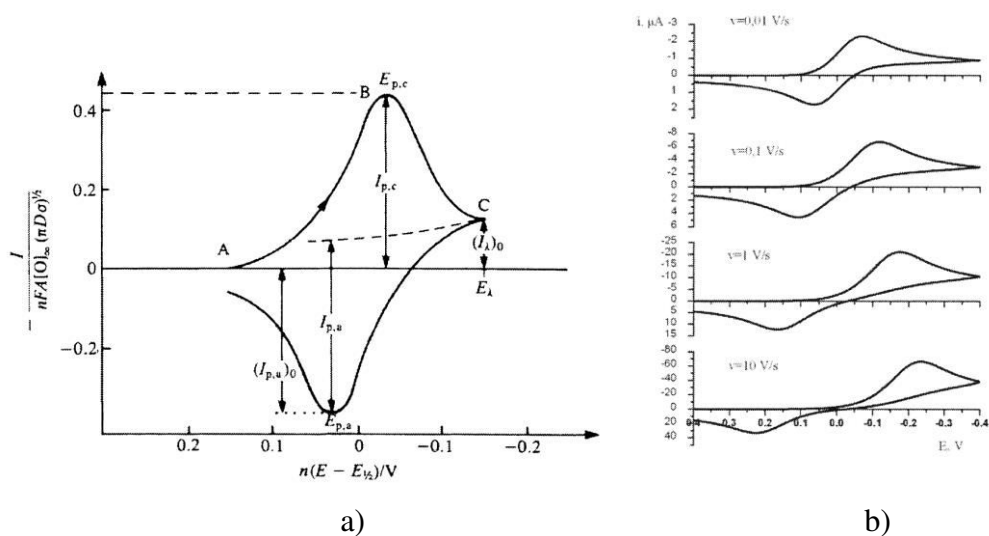
$$E(t) = E_i + vt \quad (2.6)$$

Nakon postizanja konačne vrednosti elektrodnog potencijala, koja se za primer oksidacije obično postavlja na vrednost nešto manju od potencijala oksidacije rastvarača ili osnovnog elektrolita, elektrodni potencijal se vraća na početnu vrednost, a u određenom trenutku ima vrednost:

$$E(t) = E_i - vt \quad (2.7)$$

Brzina promene potencijala v , brzina polarizacije ili brzina skeniranja kao i kod lineame voltametrije kreće se od nekoliko mV s^{-1} do nekoliko stotina mV s^{-1} [151].

Tipični ciklični voltamogrami za reverzibilne i ireverzibilne procese prikazani su na slici 2.6.



Slika 2.6 Izgled cikličnog voltamograma reverzibilnog procesa a) [152] i ireverzibilnog b) [151]

Uobičajeno je da reduktivnom procesu odgovara negativna struja, a oksidacionom pozitivna. Svaki proces karakterišu potencijal vrha maksimuma struje i strujni vrh na voltamogramu. Za ciklične voltamograme reakcija na koje se odnose je karakteristična veća ili manja naspramnost pikova, pa se u tome se razlikuju reverzibilni i ireverzibilni procesi [152].

2.4.2 Indirektna i direktna elektrohemijaska degradacija

Elektrohemijaska degradacija organskih zagađivača u vodenim rastvorima može da se vrši pomoću direktne ili indirektno anodne oksidacije. Direktna elektrohemijaska oksidacija organskih jedinjenja se normalno odvija stvaranjem hidroksil-radikala oksidacijom molekula vode na površini elektrode [153].

Svojstva materijala od koga su napravljene elektrode utiču na selektivnost i efikasnost oksidacije, a maseni transfer postaje veoma važan proces, često važniji i od brzine oksidacije. Za oksidaciju organskih jedinjenja kao anode se koriste različiti materijali koji se uobičajeno svrstavaju u dve grupe prema svom ponašanju u direktnim procesima degradacije. Neke anode proizvode blagu oksidaciju organskih jedinjenja (takozvane aktivne anode) dok druge (takozvane neaktivne anode) proizvode veoma burne oksidacione uslove i organska jedinjenja se lako mineralizuju [154].

Kod obe vrste anoda, prva reakcija (R 2.45) je oksidacija molekula vode na površini elektrode koja vodi do formiranja adsorbovanih hidroksil-radikala [155,156]:



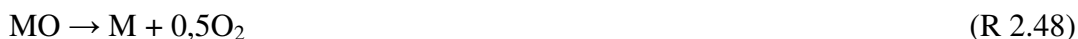
Elektrohemijaska kao i hemijska reaktivnost adsorbovanih hidroksil-radikala zavise od prirode materijala od koga su napravljene elektrode. Aktivne elektrode se odlikuju jakom interakcijom između elektrode (M) i hidroksil-radikala ($\cdot OH$). Adsorbovani hidroksil-radikali mogu da obrazuju takozvani viši oksid MO sa anodom (R 2.46).



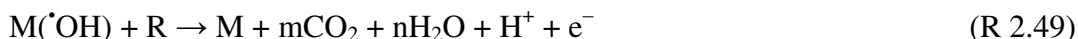
Redoks par MO/M učestvuje u selektivnoj oksidaciji organskih jedinjenja (R) bez potpunog sagorevanja (R 2.47).



Sporedna reakcija izdvajanja kiseonika (R 2.48), kao rezultat hemijskog razlaganja višeg oksida, je u kompeticiji sa reakcijom navedenom u reakciji (R 2.47).



Neaktivne elektrode karakteriše slaba interakcija između hidroksil-radikala i površine elektrode. Na njima se oksidacija organskih jedinjenja odigrava posredstvom hidroksil-radikala (R 2.49) i može da dovede do potpune mineralizacije organskog jedinjenja.



Ova reakcija je u kompeticiji sa sporednom reakcijom hidroksil-radikala (R 2.50) u kojoj se proizvodi kiseonik:



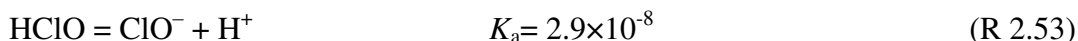
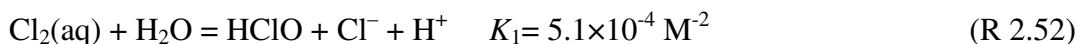
Treba naglasiti da ne-aktivne elektrode ne učestvuju u anodnoj reakciji i takođe nemaju aktivno katalitičko mesto za adsorpciju organskih jedinjenja ili proizvoda. [156].

U indirektnoj oksidaciji se indirektnom degradacijom dobija hemijski reaktant koji reaguje sa zagađivačem [157]. Mogu se koristiti različiti elektrognerisani oksidansi (Fentonov reagens, ozon) [158,159]. Natrijum-hlorid se najčešće preporučuje u indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji [157] zbog svoje niske cene i vrlo aktivnih proizvoda elektrolize. Mehanizam ove elektrohemijske degradacije uključuje generisanje jakih oksidacionih vrsta – hlora, hipohlorne kiseline i/ili hipohlorita, iz rastvora koji sadrži hloridne jone i čine ga dva koraka [160,161]:

Prvi korak je oksidacija anjona hloriga u hidratisan hlor i odigrava se složenom ukupnom reakcijom:



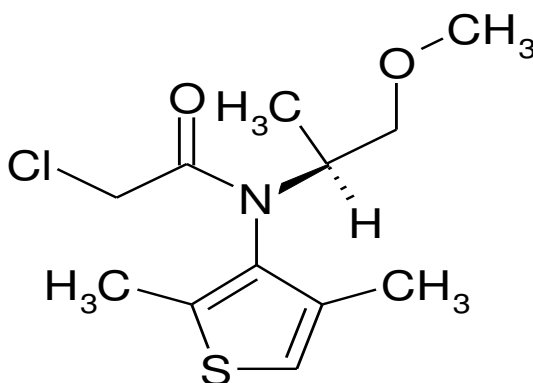
Drugi korak je brzo disproporcionisanje hidratisanog hloriga u HOCl i njihova disocijacija u OCl⁻:



Na pH > 6,0, hipohlorna kiselina disosuje i formira hipohlorit i H⁺, na pH ispod ~ 3,5, HOCl daje Cl₂. Mešavina ovih vrsta se zajednički naziva “aktivni hlor” [162].

2.5 DIMETENAMID-P – SVOJSTVA I PRIMENA

Dimetenamid-P (2-hloro-*N*-(2,4-dimetil-3-tienil)-*N*-(2-metoksi-metiletil)acetamid) po svojoj strukturi pripada grupi hloracetamida. Zajedno sa ostalim predstavnicima grupe (acetohlorom, alahlorom, flufenacetom i metolahlorom predstavlja važnu klasu herbicida koji se primenjuju u poljoprivrednoj proizvodnji Evrope i Sjedinjenih Američkih Država [163]. Dimetenamid je registrovan u martu 1993. god od strane kompanije Sandoz Agro (sadašnja Syngenta). Danas se nalazi u paleti proizvoda BASF-a kao aktivna materija koja ulazi u sastav herbicida. Dimetenamid-P, kao njegov s-izomer je odobren i registrovan u okviru američke agencije za zaštitu životne sredine (U.S.Environmental Protection Agency's Reduced-Risk Initiative). Primarno se koristio u zaštiti useva kukuruza, ali se primena ovog pesticida proširila na čitav niz useva (soje, pasulja, krastavca, tikve, krompira, suncokreta pa čak i pšenice [164]. Na slici 2.7 je predstavljena strukturna formula dimetenamida-P.



Slika 2.7 Strukturna formula dimetenamida-P

Dimetenamid-P ima relativno dobru rastvorljivost u vodi u odnosu na druge herbicide koji se koriste u zaštiti kukuruza. Tako na primer, rastvorljivosti u vodi za

acetohlor, atrazin, dimetenamid i metolahlor iznose redom 223, 33, 1174, i530 g dm⁻³ [165]. Rastvorljivost flufenaceta u vodi iznosi 56 g dm⁻³ [166]. Stoga poređenjem navedenih vrednosti postoji opasnost migracije ovog herbicida u podzemne i površinske vode [167-169]. Najvažnija fizičko-hemijska svojstva dimetenamida-P prikazana su u tabeli 2.3.

Tabela 2.3 Fizičko-hemijske karakteristike dimetenamida-P [170]

Hemijska/fizička svojstva	Vrednost
CAS broj	163515-14-8
Molarna masa [g mol ⁻¹]	275,79
Rastvorljivost u vodi [g dm ⁻³]:	1,2 (na 25 °C, pH 7)
pK _a	Ne disosuje pri pH 1-11
log K _{OW}	2,2 (25°C)
log K _{OC}	2,47
Napon pare [Pa]	3,7 x 10 ⁻² (25°C)
Tačka topljenja [°C]	
Tačka ključanja [°C]	
Henrijeva konstanta [Pa m ³ mol ⁻¹]	8,6 x 10 ⁻³ (25°C)

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 MATERIJALI

U ekperimentalnom radu korišćeni su sledeći analitički standardi, katalizatori i hemikalije:

1. dimetenamid-P, 99%, Riedel-de Haën
2. titan(IV)-oksid P25, Degussa
3. acetonitril, HPLC, J. T. Baker
4. metanol, HPLC, J. T. Baker
5. sirćetna kiselina, HPLC, J. T. Baker
6. natrijum-hlorid, p.a., Lachema
7. natrijum-hidroksid, p.a., Riedel-De Haën
8. hlorovodonična kiselina, p.a., 35 %, Lachema
9. vodonik-peroksid, p.a., (30 %, v/v), Carlo Erba
10. etanol, 96,6 %, Reahem

3.2 APARATI I UREĐAJI

U eksperimentalnom radu korišćeni su sledeći aparati i uređaji:

1. Ultra-Vitalux lampa (300 W), Osram, Minhen, Nemačka
2. UV/Vis spektrofotometar, Shimadzu 1700, Kyoto, Japan
3. Tečni hromatograf, Agilent 1100, Santa Clara, California
4. Potenciostat Pine RDE4 XY pisač Phylips PM 8134
5. Tečnomaseni hromatograf (HPLC-ESI-MS), (HPLC Thermo survey, MS detektor LCQ Deca, Waltham, MA, USA)
6. Jonski hromatograf, Dionex DX-300
7. Analizator ukupnog organskog ugljenika, Zellweger LabTOC 2100
8. pH metar, Inolab pH 730
9. Magnetna mešalica, Heidolph MR 3001

10. Vodeno kupatilo VEB MLW U8, Nemačka
11. Centrifuga, Spectrafuge™ mini-centrifuge
12. Ultrazvučno kupatilo UZ-4P, Iskra Kranj, Slovenija
13. DSA Ti/PtO_x elektroa [171]
14. DSA Ti/RuO₂ elektroda [172]
15. Uređaj za dobijanje dejonizovane vode, Milipore Waters Milli Q

Eksperimenti fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P izvršeni su u dejonizovanoj i podzemnoj vodi. Osnovni rastvori dimetenamida-P (34,5 mg dm⁻³) su pripremljeni tako što je odmerena odgovarajuća masa supstance na analitičkoj vagi i rastvorena u odgovarajućoj zapremini vode. Rastvori su bili zaštićeni od svetlosti. Dejonizovana voda dobijena je iz jedinice za prečišćavanje vode Milipore Waters Milli Q, dok su uzorci podzemne vode aluviona Dunava uzimani iz vodovodnog sistema JKP „Vodovod i kanalizacija“ Novi Sad. Kao fotokatalizator korišten je TiO₂ Degussa P25 (75% anataze i 25% rutil-oblika, specifična površina $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, veličina čestica oko 20 nm).

Eksperimenti elektrohemijske degradacije dimetenamida-P izvršeni su u dejonizovanoj vodi na Au, DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO₂ elektrodama.

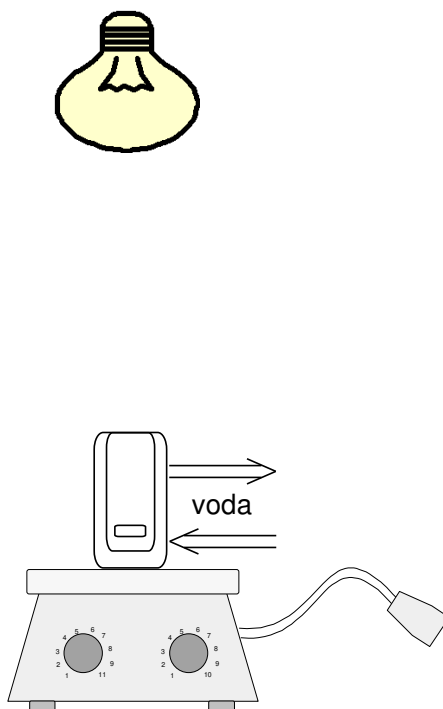
3.3 METODE DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P

3.3.1 Fotokatalitička degradacija dimetenamida-P

Degradacija dimetenamida-P primenom heterogene fotokatalize je proučavana korišćenjem komercijalno dostupnog fotokatalizatora nanometarske granulacije TiO₂ P25 proizvedenog od firme Degussa. Fotokatalitički eksperimenti su izvedeni u staklenom termostatom reaktoru cilindričnog oblika, čija zapremina je iznosila 100 cm³. Dvostruki zidovi reaktora omogućili su održavanje temperature reakcije cirkulacijom termostatomirane vode.

Reakcioni uslovi eksperimenata bili su sledeći: zapremina ispitivanog rastvora dimetenamida-P, $V=25,00 \text{ cm}^3$, koncentracija katalizatora $C_{\text{kat}}=2,0 \text{ g dm}^{-3}$, početna

koncentracija rastvora dimetenamida-P $C_0=34,5 \text{ mg dm}^{-3}$, temperatura $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$. Samo u eksperimentima gde su proučavani uticaji jednog od parametara kao što su: masa katalizatora, početna koncentracija supstrata, pH vrednosti, uticaj prisustva soli, uticaj prisustva elektron-akceptora, odnosno uticaj prisustva hvatača $\cdot\text{OH}$ -radikala na brzinu fotodegradacije, ispitivanim parametrima su menjane vrednosti. Tokom ozračivanja suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici (500 rpm), čime je postignuta ravnomerna raspodela TiO_2 čestica. Na slici 3.1 je prikazana aparatura za fotokatalitičku degradaciju koja je bila postavljena u digestoru uz zaštitu od dnevne svetlosti. Tokom trajanja eksperimenata, u određenim vremenskim intervalima su uzimani uzorci za analitička ispitivanja koji su prethodno centrifugirani na 17000 rpm tokom 10 minuta, a potom filtrirani kroz najlonski špric filter (Cronus, 13 mm, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$)



Slika 3.1 Aparatura za fotokatalizu pesticida

Nakon centrifugiranja praćena je promena koncentracije ispitivanog jedinjenja na UV/Vis spektrofotometru (Shimadzu 1700) u oblasti 200-400 nm, u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm. Kinetika degradacije dimetenamida-P određivana je na 235 nm.

Proučavanje eksperimentalnih parametara koji utiču na kinetiku fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P

Optimizacija metode fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P izvršena je u suspenziji dejonizovane i podzemne vode, praćenjem uticaja ključnih parametara procesa. U cilju ispitivanja uticaja početne koncentracije fotokatalizatora pripremljeni su rastvori dimetenamida-P u odgovarajućoj vodi koncentracije $34,5 \text{ mg dm}^{-3}$. U seriji fotokatalitičkih eksperimenata pod istim reakcionim uslovima menjana je samo koncentracija TiO_2 u intervalu od $0,5\text{-}3,0 \text{ g dm}^{-3}$. Rezidualne koncentracije ispitivanog herbicida, uzorkovane u određenim vremenskim intervalima (0, 10, 20, 30, 60 i 90 min) su praćene pomoću UV/Vis spektrofotometra, a koncentracije su dodatno određivane primenom tečne hromatografije pod visokim pritiskom (HPLC).

U cilju ispitivanja uticaja inicijalne koncentracije supstrata na kinetiku degradacionog procesa pripremljeni su radni rastvori sledećih koncentracija supstrata: $16,0, 25,0, 30,0$ i $34,5 \text{ mg dm}^{-3}$. U svaki od radnih rastvora dodata je optimalna količina katalizatora od $2,0 \text{ g dm}^{-3}$, dok su ostali parametri procesa bili nepromenjeni. Koncentracije dimetenamida-P u vodi, uzorkovane u definisanim vremenskim intervalima su praćene pomoću UV/Vis spektrofotometrijske metode i tečne hromatografije pod visokim pritiskom .

Pri ispitivanju uticaja inicijalne vrednosti pH na kinetiku fotodegradacije ispitivanog herbicida, pripremljeni su rastvori odgovarajućih pH vrednosti koje su postignute dodavanjem vodenog rastvora HCl ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$), odnosno NaOH ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$). Fotokatalitički eksperimenti su izvedeni pri sledećim pH vrednostima rastvora: $2,0, 4,0, 6,3, 9,0$ i $11,0$ za dejonizovanu vodu, odnosno $2,0, 4,0, 7,34, 9,0$ i $11,0$ za podzemnu vodu. Treća pH vrednost predstavlja pH rastvora koji se dobija rastvaranjem dimetenamida-P u odgovarajućoj vodi. Rezidualne koncentracije dimetenamida-P u navedenim vremenskim intervalima su praćene pomoću UV/Vis spektrofotometra, a tačno analitičko određivanje je sprovedeno tečnom hromatografijom pod visokim pritiskom.

Uticaj inicijalne koncentracije elektron-akceptora sproveden je pripremanjem serije radnih rastvora dimetenamida-P koncentracije $34,5 \text{ mg dm}^{-3}$ sa optimalnom količinom TiO_2 ($2,0 \text{ g dm}^{-3}$). Serija fotokatalitičkih eksperimenata vršena je uz dodatak

vodonik-peroksida kao elektron-akceptora u koncentracijama od: 0, 0,03, 0,05 i 0,08 mmol dm⁻³. Nakon završetka reakcije u radnim rastvorima je kao i u ostalim eksperimentima određena preostala koncentracija herbicida.

Efekat inicijalne koncentracije „hvatača” [•]OH-radikala ispitan je dodatkom etanola u rastvoru dimetenamida-P (34,5 mg dm⁻³). Ovi rastvori sadržali su etanol u količini od: 0,34, 0,50 i 0,80 mol dm⁻³. Proces ozračivanja je nastavljen po standardnoj proceduri, nakon koje je preostala koncentracija ispitivanog hloracetamida praćena UV/Vis spektrofotometrom, odnosno taćno određena tećno-hromatografskim putem.

Proućavanje heterogene katalize dimetenamida-P obuhvatilo je i proućavanje uticaja soli na kinetiku procesa. U tom cilju je izvedena serija fotokatalitićkih eksperimenata pod optimalnim uslovima uz dodatak dve vrste soli (NaCl i NaSO₄) ćije koncentracije su iznosile 20 i 200 mmol dm⁻³. Preostala koncentracija dimetenamida-P, određena analitićkim putem, poslućila je za izraćunavanje kinetićkih parametara degradacionog procesa.

Određivanje efikasnosti fotokatalitićke degradacije

Stepen uklonjenosti dimetenamida-P i konstanta brzine reakcije (*k*) su korišćeni kao mera katalitićke aktivnosti TiO₂ u procesima fotokatalitićke degradacije. Stepen uklonjenosti jedinjenja je određen korišćenjem sledeće jednaćine:

$$\text{Stepen uklonjenosti (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) 100 \quad (3.1)$$

gde je :

*C*₀ (mg dm⁻³) - poćetna koncentracija dimetenamida-P,

C (mg dm⁻³) - koncentracija boje u vremenu *t*.

Konstanta brzine degradacije pseudo prvog reda, *k* je odrećena korišćenjem Langmuir-Hinshelwoodov-og kinetićkog modela prema jednaćini (2.4).

Konstanta brzine degradacije pseudo prvog reda je dobijena iz linearne zavisnosti ln(*C*₀/*C*) od vremena.

3.3.2 Elektrohemijska degradacija dimetenamida-P

Proučavanje elektrohemijskog ponašanja dimetenamida-P obuhvatilo je eksperimente njegove direktne i indirektno degradacije.

Direktna elektrohemijska degradacija

Istraživanje ove doktorske disertacije je obuhvatilo ispitivanja elektrohemijske aktivnosti dimetenamida-P na elektrodi od zlata u neutralnom elektrolitu (NaHCO_3 0,05 mol dm^{-3}). Degradaciji je prethodila priprema rastvora herbicida u dejonizovanoj vodi koncentracije 34,5 mg dm^{-3} iz koga je alikvot od 4 cm^3 prenet u ćeliju za cikličnu voltometriju u kojoj se nalazilo 155 cm^3 gore navedenog rastvora neutralnog elektrolita. Za ciklična voltometrijska merenja korišćena je standardna elektrohemijska ćelija sa tri elektrode. Elektrohemijsko razlaganje dimetenamida-P izvedeno je korišćenjem elektrode od zlata (Gamry) (prečnika 3mm), žice od zlata kao pomoćne elektrode i kalomel elektrode kao referentne. Ispitivanje elektrolita posle indirektno elektrohemijske degradacije izvršeno je primenom staklastog ugljenika (Pine, prečnika 5mm) kao radne elektrode [173,174].

Indirektna elektrohemijska degradacija

Indirektna elektrohemijska degradacija proučavanog herbicida izvedena je u cilindričnoj staklenoj elektrohemijskoj ćeliji sa zapreminom elektrolita od 250 cm^3 . Kao anoda prvo je korišćena 5 cm^2 DSA Ti/PtO_x, dok je katoda bila pločica površine 10 cm^2 napravljena od austenita 18 Cr/8Ni nerđajućeg čelika serije 304. Elektroda sa razmakom od 3 mm uronjena je u vrh elektrolita. Takođe je kao anoda korišćena i pločica od 5 cm^2 DSA Ti/RuO₂. Za elektrolizu rastvora primenjen je galvanostatički mod PAR M273 potencijostat/galvanostat. Mešanje elektrolita je izvršeno pomoću magnetne mešalice (400 obrtaja/min). Svi eksperimenti su izvedeni sa početnom koncentracijom od 118,8 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi (koncentracija NaCl kao neutralnog elektrolita bila je 0,17 mol dm^{-3} , dok je jačina struje bila $I = 150$ mA).

3.4 INSTRUMENTALNE METODE

Koncentracija DMA-P određivana je primenom dve metode:

Za **spektrofotometrijska merenja** degradacije dimetenamida-P uzimani su alikvoti od 2,0 cm³ reakcione smeše na početku eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja. Uzorkovanje je vršeno špricom, nakon čega su uzeti alikvoti centrifugirani i filtrirani kroz špric filter (Cronus, 13 mm, 0,45 μm) kako bi se katalizator razdvojio od rastvora za analizu). Koncentracija ispitivanog jedinjenja merena je na UV/Vis spektrofotometru (Shimadzu 1700) u oblasti 200-400 nm, u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm.

Za **HPLC-DAD** praćenje fotodegradacije dimetenamida-P, uzorci su uzimani na isti način kao i za spektrofotometrijska ispitivanja. Nakon toga, injektovano je 5 μL uzorka i analizirano na tečnom hromatografu Agilent Technologies 1100 Series sa UV/Vis DAD detektorom i kolonom Zorbax Eclipse XDB-C18 (150 mm×4,6 mm i.d., veličina čestica 5 μm, 25 °C). Ispitivanje je sprovedeno u izokratičnom modu. Mobilna faza bila je smeša vode, metanola i sirćetne kiseline u odnosu (voda/metanol/sirćetna kiselina 200:300:5 v/v/v). Protok je iznosio 0,8 cm³ min⁻¹, temperatura kolone je bila 25°C, a hromatogrami su snimani na 240,4 nm.

pH vrednosti uzoraka su podešavane dodatkom rastvora NaOH (0,05 mol dm⁻³) ili rastvora HCl (0,05 mol dm⁻³) i merene pomoću pH metra (Inolab pH 730).

Za određivanje sadržaja jona nastalih u degradacionim procesima svi rastvori su razblaživani i filtrirani kroz membranske filtere (Milex-GV 0,22 μm), a potom analizirani pomoću Dionex DX-300 **jonskog hromatografa** na sobnoj temperaturi (25 °C) sa konduktometrijskim detektorom. Jonski hromatograf je bio snabdeven Dionex IonPac AS 14 kolonom 250 x 4.0 mm (i.d.) za određivanje anjona. Kao mobilna faza za određivanje anjona, korišćen je karbonatno/bikarbonatni rastvor (3,5 mmol dm⁻³ Na₂CO₃+1,0 mmol dm⁻³ NaHCO₃). Protok mobilne faze bio je 1,0 cm³ min⁻¹. Zapremina injektiranja je iznosila 50 μl. Pre analiziranja uzoraka kao slepa proba je korišćena dejonizovana, odnosno podzemna voda.

Za određivanje **sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC)**, uzorci su analizirani pomoću Zellweger LabTOC 2100 instrumenta koji koristi visokotemperaturno sagorevanje praćeno infracrvenom CO₂ detekcijom.

Za kvalitativno određivanje proizvoda degradacije korišćena je **HPLC-ESI-MS**-a. ESI-MS dozvoljava dobijanje masenih spektara direktno iz tečnog uzorka. Blagi uslovi jonizacije ESI izvora minimizuju fragmentaciju, ostavljajući prisutne molekulske i jonske vrste uglavnom u neizmenjenom obliku. Druga pogodna karakteristika ESI-MS je niska granica detekcije, tako da su koncentracije do 10^{-6} mol dm⁻³ moguće za određivanje. Relativno mala količina (zapremina) uzorka potrebna za analizu, takođe proširuje mogućnosti primene ove metode. Uzorkovani su alikvoti od 2,0 cm³ reakcione smeše na početku eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja. Uzorkovanje je kao za spektrofotometrijska i HPLC merenja izvedeno pomoću šprica, nakon čega su uzeti alikvoti centrifugirani i filtrirani kroz špic filter (Cronus, 13 mm, 0,45 μm) kako bi se katalizator razdvojio od rastvora za analizu. Metodom je automatski injektovano po 50 μL uzorka i analizirano na Thermo Survey HPLC instrumentu sa LCQ Deca masenim spektrometrom kao detektorom i Xcalibur 1.2 softverom. Komponente su razdvojene na Hypersil Gold Thermo Scientific koloni (50 x 2,1mm, 3 μm veličina čestice). Kao mobilna faza protoka 0,2 cm³ min⁻¹, korišćen je eluent A (0,10% sirćetna kiselina / 99,9% voda) i eluent B (0,10% sirćetna kiselina / 99,9 % acetonitril) u gradijentu prema metodi. Za jonizaciju analita sa azotom kao gasom za sušenje rastvarača (temperatura 275 °C, protok gasa 20 arbitrarnih jedinica) i raspršivanje (napon spreja 6 KV, napon na kapilari od 45V) korišćena je elektrosprej jonizaciona tehnika. Analize su izvedene u jon-pozitivnom modu. Azot visoke čistoće (0,99999) je korišćen kao kolizioni gas kod MS/MS eksperimenata uz SRM režim rada koji je služio za određivanje prekursor jona dimetenamida-P (m/z 167,5 i m/z 244). SCAN režim rada opsegu od 100-400 m/z, izabran je u cilju identifikacije intermedijera degradacije matičnog herbicida.

3.5 HEMIJSKI SASTAV VODE

Eksperimenti fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P izvedeni su u suspenzijama dejonizovane i podzemne vode. U tabeli 3.1 prikazana su fizičko-hemijska svojstva dva tipa vode.

Tabela 3.1 Fizičko-hemijska svojstva dejonizovane i podzemne vode

Tip vode	TOC	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Mn ²⁺	NH ₃	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe(ukupno)	pH	Električna provodljivost
jedinica	[mg dm ⁻³]										-	[μS cm ⁻³]
Dejonizovana voda	<5x10 ⁻³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,9	0,55
Podzemna voda	3,1	269,6	57,5	20	1,496	0,343	0,600	84	17,5	2,810	7,20	585

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom poglavlju predstavljene su rezultati proučavanja fizičko-hemijskih metoda degradacije dimetenamida-P u vodenoj sredini. U prvom delu su prikazani rezultati studije fotokatalitičke degradacije ovog hloracetamida u dejonizovanoj vodi u prisustvu TiO_2 kao katalizatora. Ispitivani su uticaji bitnih faktora na kinetiku degradacionog procesa i to: uticaj masene koncentracije TiO_2 , uticaj početne koncentracije dimetenamida-P, uticaj koncentracije NaCl i Na_2SO_4 , uticaj pH vrednosti rastvora, zatim uticaj electron-akceptora i uticaja dodatog etanola kao "hvatača" $\cdot\text{OH}$ -radikala. Tokom fotokatalitičkog procesa praćen je stepen mineralizacije proučavanog herbicida i na kraju, tumačenjem rezultata HPLC-MS ispitivanja procesa degradacije u smislu identifikacije pikova intermedijera, pretpostavljeni su mogući putevi degradacije.

S obzirom na prisustvo rastvorenih organskih materija i različitih vrsta jona u prirodnim vodenim sistemima, pristupilo se ispitivanjima kojima se mogu uporediti brzine fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u podzemnoj i dejonizovanoj vodi. U drugom delu ovog poglavlja dati su rezultati i analiza efikasnosti proučavanih procesa.

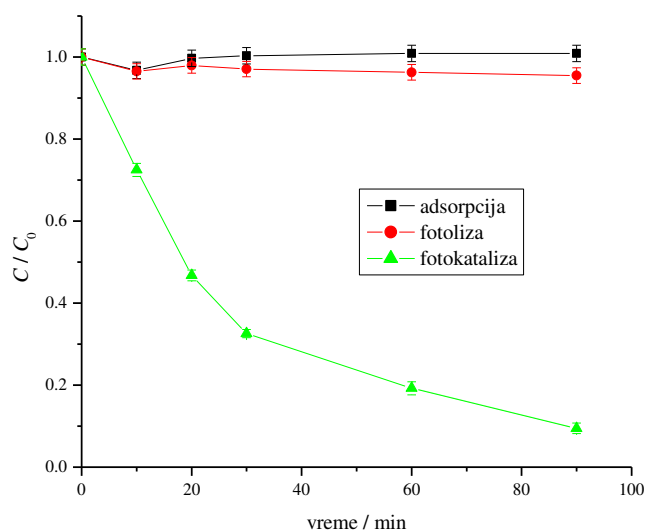
U trećem delu ovog poglavlja su predstavljene rezultati elektrohemijske degradacije dimetenamida-P sa komparativnom analizom ponašanja dimetenamida-P pod uslovima elektrohemijske degradacije na elektrodi od zlata, DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO_2 elektrodama.

4.1 FOTOKATALITIČKA DEGRADACIJA DIMETENAMIDA-P

Fotokatalitička degradacija dimetenamida-P (2-hloro-*N*-(2,4-dimetil-3-tienil)-*N*-(2-metoksi-1-metiletil)acetamid) proučavana je korišćenjem nanogranulisanog fotokatalizatora TiO_2 P25 proizvedenog od firme Degussa u dejonizovanoj i podzemnoj vodi. Pre ispitivanja fotokatalitičke degradacije izvedena su dva kontrolna eksperimenta:

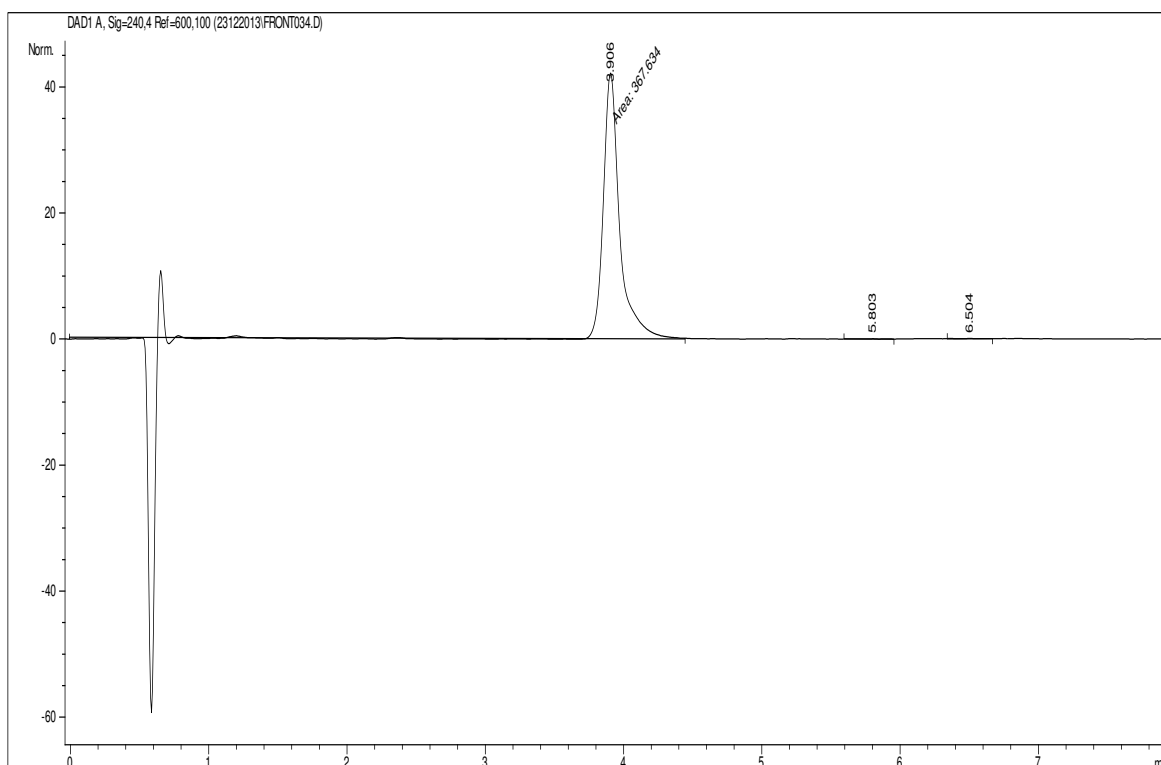
- ❖ ispitivanje adsorpcije boje na TiO_2 u mraku ($C_{\text{kat}}=2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0=34,5 \text{ mg dm}^{-3}$, $V=25 \text{ cm}^3$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$),
- ❖ ispitivanje degradacije dimetenamida-P na simuliranoj sunčevoj svetlosti, bez prisustva TiO_2 (fotoliza) ($C_0=34,5 \text{ mg dm}^{-3}$, $V=25 \text{ cm}^3$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Na slici 4.1 su prikazani rezultati različitih uslova na proces fotodegradacije dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi. Koncentracije dimetenamida-P se nisu značajnije promenile u prva dva slučaja. Rezultati prvog ispitivanja se slažu sa objavljenom studijom V.A. Sakkasa i saradnika [52] i pokazuju blagi pad koncentracije herbicida (manje od 5%) u toku vremenskog perioda od 90 minuta, što ukazuje da je herbicid tek neznatno adsorbovan na TiO_2 površini. Rezultati fotolize takođe pokazuju neznatan pad početne koncentracije dimetenamida-P. Za razliku od prva dva eksperimenta, fotokataliza u trajanju od 90 min je pokazala gotovo potpunu degradaciju aktivne materije (> 99 %). Isto tako poređenje procesa fotokatalize i adsorpcije potvrđuje važnost mešanja reakcione suspenzije u vremenu od 30 minuta u mraku pre početka procesa fotokatalize, kako bi se došlo do adsorpcione ravnoteže [55].

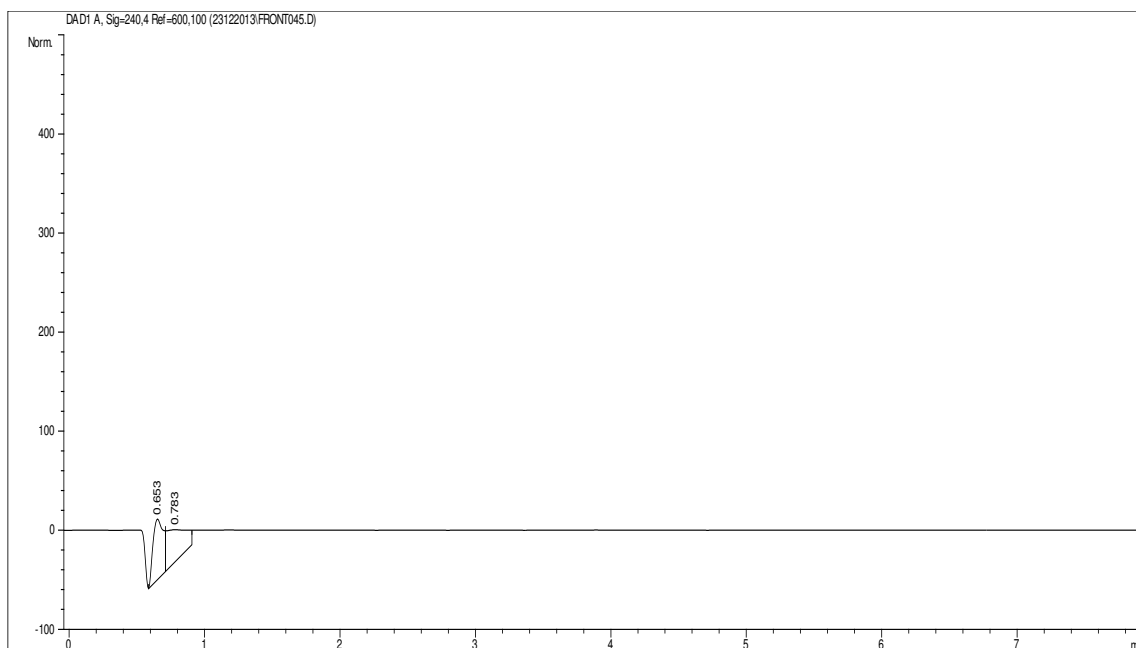


Slika 4.1 Uticaj različitih uslova na fotodegradaciju dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi ($C_{\text{kat}}=2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0=34,5 \text{ mg dm}^{-3}$, $V=25 \text{ cm}^3$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Na slikama 4.2 i 4.3 su prikazani HPLC hromatogrami rastvora dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi pre i nakon fotokatalitičke degradacije pod definisanim uslovima ($C_{\text{kat}}= 2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0= 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$, $V=25 \text{ cm}^3$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$). Retenciono vreme dimetenamida-P iznosi $t_R=3,906$ minuta. Kao što se jasno može uočiti, nakon fotokatalize u trajanju od 90 minuta, dimetenamid-P je u potpunosti degradiran.



Slika 4.2 HPLC hromatogram osnovnog rastvora dimetenamida-P ($C_0= 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$) u dejonizovanoj vodi pre fotokatalitičke degradacije



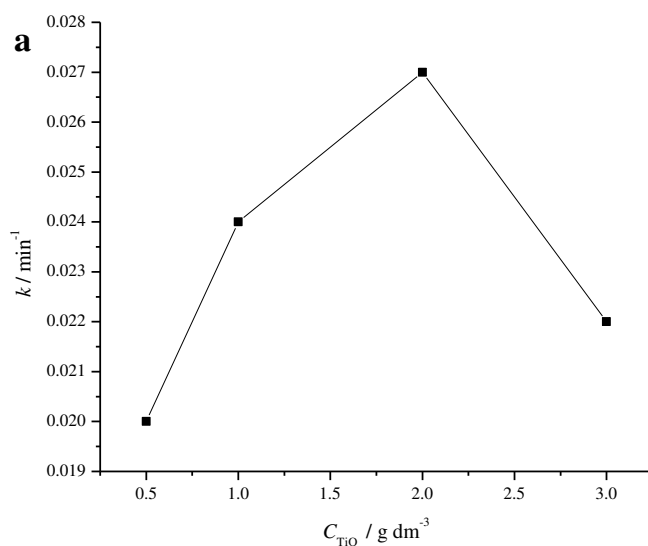
Slika 4.3 HPLC hromatogram rastvora dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi nakon fotokatalitičke degradacije

4.1.1 Optimizacija parametara fotokatalitičkog procesa

U ovoj disertaciji je proučavan uticaj različitih faktora na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P. Za opisivanje kinetike procesa degradacije korišćena je Langmuir-Hinshelwood-ova jednačina (2.1). Konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, k (min^{-1}), određena je za svaki eksperiment i korišćena kao mera fotokatalitičke efikasnosti.

Uticaj koncentracije TiO_2 Degussa P25 na kinetiku procesa fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P ($34,5 \text{ mg dm}^{-3}$) ispitan je kroz seriju eksperimenata u prisustvu različitih početnih koncentracija TiO_2 : 0,5, 1,0, 2,0 i $3,0 \text{ g dm}^{-3}$. Uticaj početne koncentracije katalizatora na brzinu fotodegradacije dimetenamida-P prikazan je na slici 4.4. Kao što se može videti sa slike, maksimum brzine fotokatalitičke degradacije se dostiže pri koncentraciji katalizatora od 2 g dm^{-3} , i pri ovoj koncentraciji je stepen uklonjenosti herbicida u izabranom tridesetom minutu ozračivanja bio najveći, te je stoga koncentracija od 2 g dm^{-3} izabrana kao optimalna. Dalje povećanje koncentracije katalizatora dovodi do smanjenja brzine reakcije. Teorijski, povećanje koncentracije katalizatora iznad optimalne vrednosti ne bi trebalo da ima uticaja na

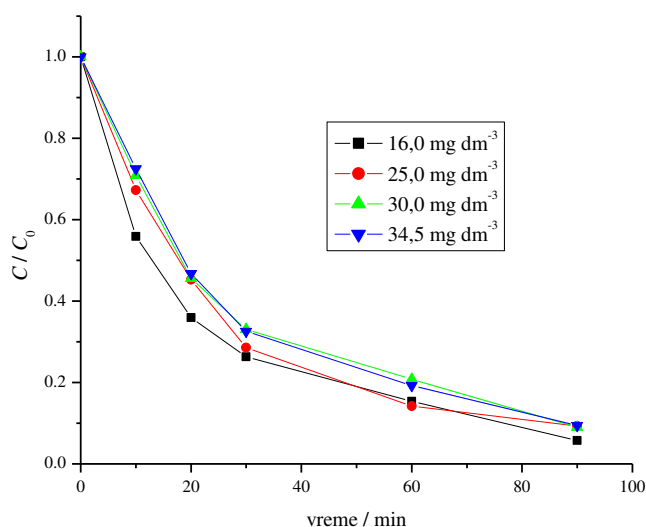
brzinu fotodegradacije jer je dostupna svetlost već iskorišćena. Međutim, pri višim koncentracijama TiO_2 Degussa P25 može doći do aglomeracije čestica čime se smanjuje dodirna površina između supstrata i fotokatalizatora [89,175,176]. Ovo dalje ima za posledicu smanjenje broja aktivnih mesta na površini katalizatora, a samim tim i smanjenje brzine reakcije fotodegradacije. Isto tako, pri koncentracijama katalizatora većim od optimalne, deo UV zračenja biva neiskorišćen zbog povećane zamućenosti rastvora i rasipanja svetlosti od strane čestica poluprovodnika, što takođe ima za posledicu smanjenje ukupne efikasnosti procesa [177].



Slika 4.4. Uticaj koncentracije TiO_2 brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P ($C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

Početna koncentracija dimetenamida-P utiče na brzinu njegove fotokatalitičke degradacije. Proučavanja ovog uticaja u dejonizovanoj vodi pokazuju da se brzina procesa smanjuje sa povećanjem koncentracije herbicida. Na slici 4.5 je prikazan uticaj početne koncentracije dimetenamida-P na brzinu fotokatalitičke degradacije u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO_2 od 2 g dm^{-3} . Primenivši Langmuir-Hinselwood-ov kinetički model bilo je moguće izračunati konstante brzina reakcija pseudo-prvog reda i vreme polureakcija za različite inicijalne koncentracije reaktanta. Izračunate vrednosti ovih parametara sumirane su u tabeli 4.1. Na osnovu

rezultata ispitivanja i rezultata objavljenih u studiji Daneshvara i saradnika ova pojava bi se mogla obrazložiti na sledeći način: povećanje početne koncentracije supstrata dovodi do sve većeg broja molekula dimetenamida-P adsorbovanih na površini TiO_2 , što doprinosi inhibiciji reakcija molekula supstrata sa šupljinama i $\cdot\text{OH}$ -radikalima, odnosno smanjenju efikasnosti fotokatalitičkog procesa [178]. Dobijeni rezultati mogu biti i posledica adsorpcije molekula supstrata na površini katalizatora umesto OH^- -jona i molekula vode, pri čemu nastaje manji broj $\cdot\text{OH}$ -radikala. Isto tako, molekuli organske supstance mogu apsorbovati svetlost kao i čestice katalizatora, što ima za posledicu smanjenu fotoaktivnost poluprovodnika [95].



Slika 4.5 Uticaj koncentracije dimetenamida-P na brzinu fotokatalitičke degradacije u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO_2 ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$)

Tabela 4.1 Kinetika degradacije dimetenamida-P pri optimalnoj koncentraciji katalizatora i različitim koncentracijama dimetenamida-P ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$)

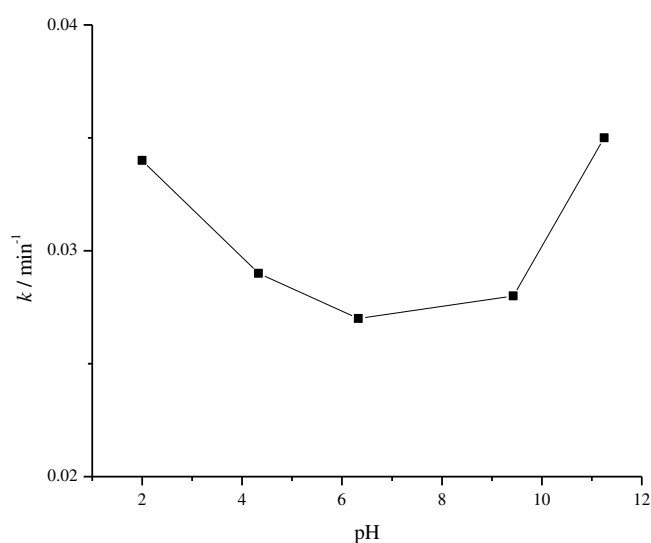
Koncentracija dimetenamida-P (mg dm^{-3})	Parametri	Tip vode
		dejonizovana voda
16.0	$k(\text{min}^{-1})$	0,033
	R	0,932
	$t_{1/2}(\text{min})$	21,00
25.0	$k(\text{min}^{-1})$	0,029
	R	0,927
	$t_{1/2}(\text{min})$	23,90
30.0	$k(\text{min}^{-1})$	0,028
	R	0,964
	$t_{1/2}(\text{min})$	24,75
34.5	$k(\text{min}^{-1})$	0,027
	R	0,961
	$t_{1/2}(\text{min})$	25,67

Prema Langmuir-Hinselwood-ovom kinetičkom modelu, početno povećanje koncentracije supstrata, do neke optimalne vrednosti bi trebalo da utiče na porast brzine fotokatalize. Međutim, pošto rezultati u ovom radu pokazuju da se sa povećanjem koncentracije dimetenamida-P brzina degradacije smanjuje, može se zaključiti da je optimalna koncentracija ove aktivne materije niža od ispitivanih koncentracija jedinjenja, tj. niža od 16 mg dm^{-3} .

Kao što je u teorijskom delu navedeno **pH vrednost sredine utiče** na efekat fotokatalitičke degradacije različitih organskih polutanata. Interpretacija ovog uticaja je složena, jer se objašnjava elektrostatičkim interakcijama između površine TiO_2 , molekula rastvarača, supstrata i naelektrisanih radikalskih formi koje nastaju tokom procesa. Za pH vrednosti veće od tačke nultog naelektrisanja TiO_2 (pH_{IET} , 6,8), površina postaje negativno naelektrisana i suprotno pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IET}}$ ona postaje pozitivno naelektrisana [52]. U okviru ove doktorske disertacije, izvedeni su eksperimenti na pet različitih pH vrednosti: 2,0, 4,0, 6,33, 9,0 i 11,0. Treća pH vrednost je dobijena rastvaranjem čistog herbicida u dejonizovanoj vodi. Niži stepen degradacije utvrđen je pri pH vrednostima bliskim pH_{IET} . Ovaj fenomen se objašnjava tendencijom TiO_2 čestica da se aglomerišu i time smanje prinos procesa degradacije. Pri pH jednakoj

pH_{IET} čestice agregata postaju veće, što za posledicu ima manji broj aktivnih mesta na površini katalizatora i smanjenje brzine procesa [109,150,179].

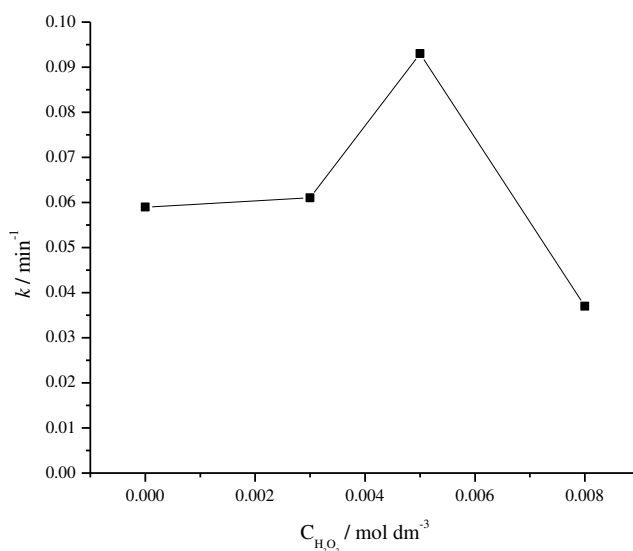
Promena pH vrednosti rastvora dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi ne utiče bitno na brzinu procesa degradacije. Na slici 4.6 prikazan je uticaj početne pH vrednosti rastvora dimetenamida-P na brzinu fotokatalitičke degradacije u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO₂ od 2 g dm⁻³. Rezultati pokazuju da je reakcija nešto sporija u neutralnoj i slabo baznoj sredini. Uticaj pH vrednosti rastvora na fotokatalitički proces se takođe može objasniti uzajamnim elektrostatičkim delovanjem naelektrisane površine TiO₂ i molekula proučavanog jedinjenja. Uprkos elektroneutralnosti molekula dimetenamida-P, on biva udaljen odbojnim silama od negativno naelektrisane površine fotokatalizatora iznad pH 6,8 zbog neravnomerne raspodele naelektrisanja i vezanog elektronegativnijeg atoma hlora u strukturi molekula [180]. S druge strane, veća brzina fotodegradacije dimetenamida-P u baznoj sredini pripisuje se nastanku veće koncentracije [•]OH-radikala u reakciji šupljina sa molekulima vode i OH⁻-jonima na površini TiO₂ [52].



Slika 4.6 Uticaj početne pH vrednosti rastvora dimetenamida-P ($C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$) na brzinu fotokatalitičke degradacije u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO₂ ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$)

Uticaj elektron-akceptora. U *Teorijskom delu* je objašnjeno da je jedan od praktičnih problema u procesima fotokatalitičke degradacije pomoću TiO₂ kao katalizatora,

rekombinacija parova $e^- - h^+$. Ovaj problem je posebno izražen u odsustvu odgovarajućih elektron-akceptora, što ima za posledicu malu efikasnost fotokatalitičkog procesa [115]. U cilju povećanja nastanka $\cdot\text{OH}$ -radikala i suzbijanja rekombinacije $e^- - h^+$ ispitan je uticaj H_2O_2 kao elektron-akceptora na efikasnost fotodegradacije [114,115]. U ovim eksperimentima varirana je koncentracija vodonik-peroksida od 0 mol dm^{-3} do $0,008 \text{ mol dm}^{-3}$). Rezultati do kojih se došlo prikazani su na slici 4.7.



Slika 4.7 Uticaj dodatka vodonik-peroksida na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P ($C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$) u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO_2 ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$)

Rezultati prikazani na slici 4.7 su pokazali da se pri koncentraciji H_2O_2 od $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ reakcija ubrzava oko 2 puta, s obzirom da, kako dosadnja istraživanja ovog uticaja ukazuju, molekuli dodatog elektron-akceptora stupaju u reakcije (R 2.33 navedene u teorijskom delu) i (R 4.1).



Veća brzina degradacije u prisustvu H_2O_2 se može pripisati generisanju $\cdot\text{OH}$ -radikala i OH^- -jona u prisustvu UV zračenja, umesto nastanka slabijeg oksidansa $\text{O}_2^{\cdot-}$ redukcijom O_2 [127].

Hidroksilni radikali takođe mogu nastati i direktnim ozračivanjem H₂O₂ (R 2.35).

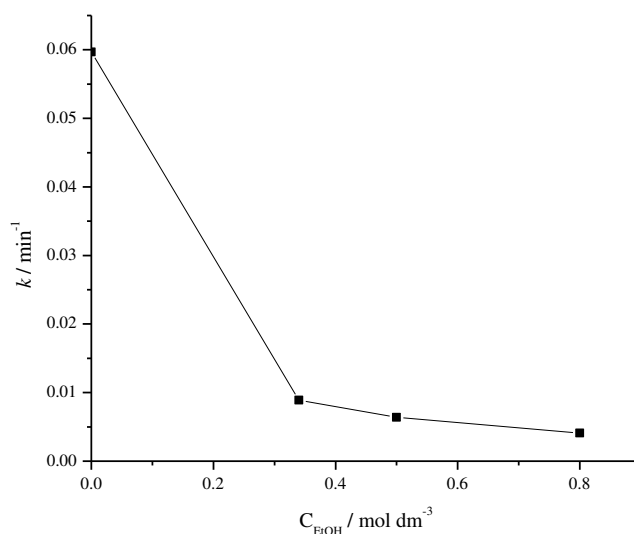
Međutim, pri višim koncentracijama (iznad 0,005 mol dm⁻³), H₂O₂ se ponaša kao “hvatač“ [•]OH-radikala i šupljina na površini katalizatora, što dovodi do nastanka HO₂[•]-radikala koji u reakciji sa [•]OH-radikalima daju kiseonik i vodu (R 4.2 i R 4.3). Ovo ima za posledicu smanjenje efikasnosti fotokatalitičkog procesa.



Pojedini naučnici smatraju da ukoliko reaktivne vrste, kao što su kiseonik i H₂O₂ nisu prisutne u blizini površine TiO₂, parovi e⁻-h⁺ se rekombinuju i apsorbovana energija se rasipa u vidu toplote. Zbog toga je H₂O₂ u malim koncentracijama sposoban da delimično suzbije ovu pojavu [126].

Dakle može se zaključiti da je H₂O₂ u količini do 0,005 mol dm⁻³ efikasan elektron-akceptor u slučaju fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P.

Uticao „hvatača“ [•]OH-radikala. U cilju ispitivanja mehanizma heterogene fotokatalize i provere da li se ovaj proces odvija preko [•]OH-radikala, kroz seriju sprovedenih eksperimenata u reakcionu smešu koja sadrži dimetenamid-P i TiO₂ P25 Degussa dodat je etanol tako da su njegove koncentracije iznosile 0,34 mol dm⁻³, 0,5 mol dm⁻³ i 0,8 mol dm⁻³. Na slici 4.8 prikazan je uticaj različitih koncentracija etanola na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO₂ od 2 g dm⁻³.



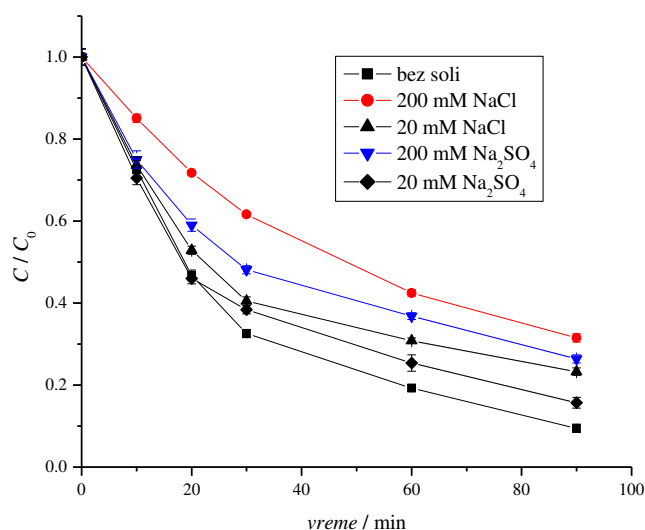
Slika 4.8 Uticaj koncentracije etanola na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P ($C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$) u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO_2 ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$)

Brzina fotokatalitičke reakcije se smanjuje povećanjem količine dodatog organskog jedinjenja u odnosu na istu reakciju bez dodatka ovog rastvarača. U tabeli 4.2 su prikazane izračunate vrednosti kinetičkih parametara proučavanog procesa, koje su u saglasnosti sa objavljenom studijom Sohrabija i saradnika [128]. Naime, utvrđeno je da je inhibitorni uticaj rastvarača na efikasnost degradacije sledeći: heksan < acetonitril < 2-propanol < 1-butanol < 2-metil-2-propanol, tj. dobijeni rezultati potvrđuju činjenicu da su alkoholi dobri „hvatači“ $\cdot\text{OH}$ -radikala, što ima za posledicu nastanak slabijih oksidanasa (alkoksi-radikala), koji zatim reaguju sa supstratom. Znači, postepenim dodatkom etanola (do $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$) reakcija se usporila tri puta.

Tabela 4.2 Kinetika degradacije dimetenamida-P pri optimalnoj koncentraciji katalizatora i različitim koncentracijama etanola ($C_{\text{kat}}= 2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0= 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

Koncentracija etanola (mol dm^{-3})	Parametri	Dobijena vrednost
0	$k(\text{min}^{-1})$	0,027
	R	0,961
	$t_{1/2}(\text{min})$	25,67
0,34	$k(\text{min}^{-1})$	0,019
	R	0,991
	$t_{1/2}(\text{min})$	36,48
0,5	$k(\text{min}^{-1})$	0,014
	R	0,989
	$t_{1/2}(\text{min})$	49,51
0,8	$k(\text{min}^{-1})$	0,009
	R	0,960
	$t_{1/2}(\text{min})$	77,02

Uticaj početne koncentracije soli na kinetiku heterogene fotokatalize je često predmet istraživanja, s obzirom da su ovi procesi pretežno vođeni oksidativnim vrstama kao što su fotogenerisane šupljine valentne zone (h^+) ili hidroksil-radikali ($\cdot\text{OH}$). Prisustvo akceptora oksidativnih vrsta može značajno inhibirati brzinu fotokatalitičke degradacije [181,182]. Stoga je u okviru ove doktorske disertacije proučavan efekat anjona Cl^- i SO_4^{2-} , dodavanjem NaCl i Na_2SO_4 do određene koncentracije (20 i 200 mmol dm^{-3}). Promena brzine degradacionog procesa pod navedenim uslovima je prikazana na slici 4.9. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da natrijum-hlorid ima jače inhibitorno dejstvo u odnosu na natrijum-sulfat.



Slika 4.9 Uticaj neorganskih soli na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P ($C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$) u dejonizovanoj vodi u prisustvu optimalne koncentracije TiO_2 ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$)

Neorganski anjoni kao što su HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^- inhibiraju proces degradacije tako što ulaze u kompeticiju sa supstratom za aktivna mesta na površini fotokatalizatora, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Isto tako, anjoni mogu da reaguju sa šupljinama i $\cdot\text{OH}$ -radikalima pri čemu nastaju radikal-joni (Cl^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$). Međutim, redoks potencijali nastalih radikal-jona su niži od redoks potencijala $\cdot\text{OH}$ -radikala, što dovodi do smanjenja efikasnosti degradacije [107,133,135,136]. Uticaj hloridnih anjona se može objasniti reakcijama (R 4.4), (R 4.5), (R 4.6) i (R 4.7). Formirani radikal-joni Cl^\cdot se trenutno dalje transformišu



Efekat sulfatnih anjona se može opisati reakcijama (R 4.8), (R 4.9) i (R 4.10). Sulfatni kao i hloridni anjoni ulaze kompeticiju sa molekulima dimetenamida-P, što

dovodi do reakcije navedenih anjona sa šupljinama i hidroksil-radikalima. Rezultat ovih reakcija je usporavanje fotokatalitičkog procesa.

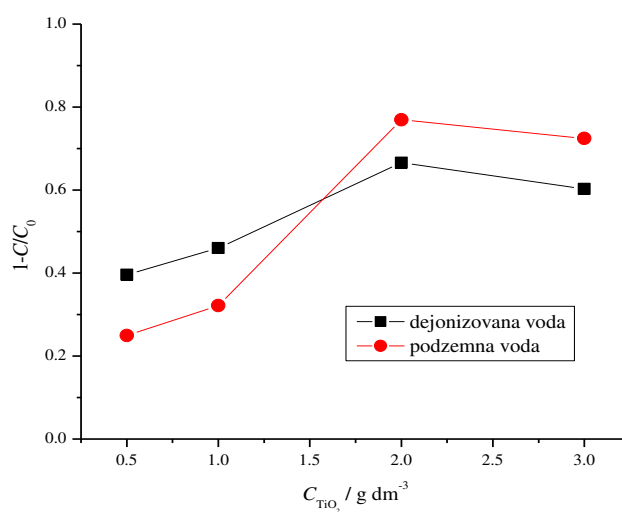


4.1.2 Poređenje efikasnosti degradacionog procesa u dejonizovanoj i podzemnoj vodi

Prirodne vodene ekosisteme odlikuje prisustvo rastvorenih organskih materija i različitih vrsta neorganskih jona. Opravdano je očekivati da konstituenti prirodnih voda utiču na proces degradacije rastvorenog dimetenamida-P. U okviru ove doktorske disertacije pored proučavanja fotokatalitičkog procesa degradacije navedenog hloracetamida u dejonizovanoj ispitana je i brzina njegove degradacije u podzemnoj vodi aluviona Dunava. Osnovna fizičko-hemijska svojstva dejonizovane (DV) i podzemne vode (PV) sumirana su u tabeli 3.1.

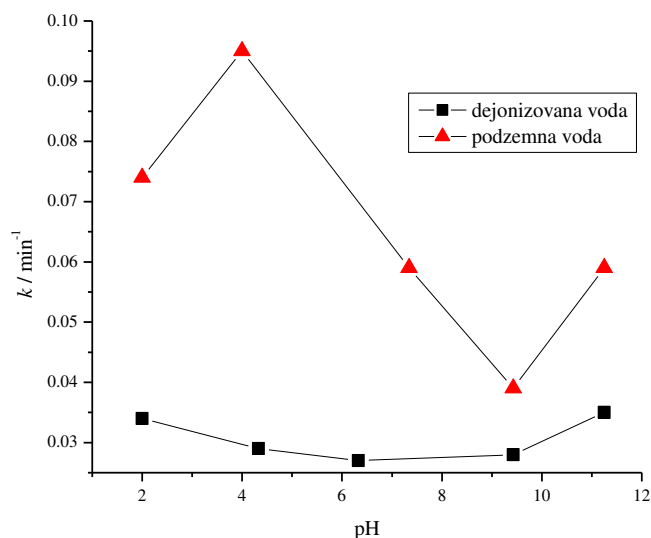
Rezultati fotolize i adsorpcije na TiO_2 pokazuju slaganje sa rezultatima dobijenim u eksperimentima sa dejonizovanom vodom. Isto tako fotokatalitičkom reakcijom u vremenu od 90 minuta izvršena je degradacija više od 99 % proučavanog hloracetamida.

Efikasnost eliminacije dimetenamida-P u podzemnoj vodi pri **različitim koncentracijama TiO_2** pokazala je da je maksimalan stepen uklonjenosti postignut pri koncentraciji fotokatalizatora od $2,0 \text{ g dm}^{-3}$. Na slici 4.10 prikazano je poređenje efikasnosti eliminacije dimetenamida-P u dejonizovanoj i podzemnoj vodi pri različitim koncentracijama TiO_2 Degussa P25.



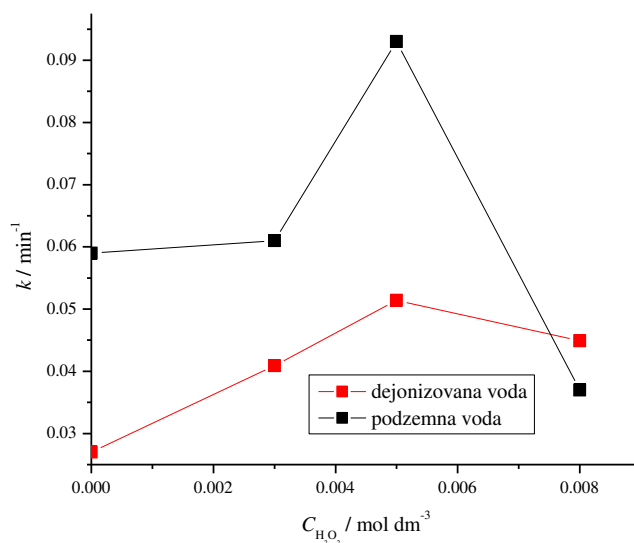
Slika 4.10 Poređenje efikasnosti eliminacije dimetenamida-P u dejonizovanoj i podzemnoj vodi pri različitim koncentracijama TiO_2 Degussa P25

Za razliku od fotokatalize proučavanog herbicida u dejonizovanoj vodi **pH vrednost** podzemne vode ima značajan uticaj na kinetiku procesa. Kao što se može videti na slici 4.11 degradacija hloracetamida uzrokovana promenom pH vrednosti sredine bila je praćena vidnom promenom brzine procesa u podzemnoj vodi. Naime dobijeni rezultati su pokazali pad brzine reakcije u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini, dok se u dejonizovanoj vodi brzina degradacije pod istim uslovima nije značajno menjala. Objašnjenje ove pojave najverovatnije može biti kako u tendenciji aglomeracije čestica TiO_2 , tako i u silama koje se pojavljuju između naelektrisanja površine katalizatora i molekula dimetenamida-P.



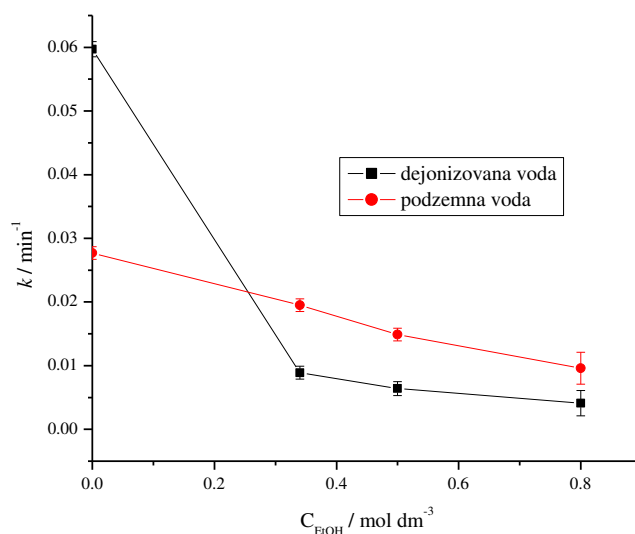
Slika 4.11 Poređenje uticaja pH vrednosti na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u dejonizovanoj i podzemnoj vodi ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

Dodatak vodonik-peroksida u rastvor dimetenamida-P u podzemnoj vodi povećava efikasnost degradacionog procesa 1,6 puta, za razliku od rastvora proučavanog pesticida u dejonizovanoj vodi u kojoj se za isti interval dodate koncentracije ovog elektron-akceptora brzina degradacije udvostruči. Na slici 4.12 prikazan je uticaj H_2O_2 na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u dejonizovanoj i podzemnoj vodi. Tumačenje povećane brzine fotokatalize dimetenamida-P u prisustvu vodonik-peroksida se pripisuje dodatnom generisanju oksidativnih vrsta kao što je već opisano, s tim da se razlika pomenutog uticaja po objavljenoj studiji Chana i saradnika povezuje sa interakcijom pH i H_2O_2 u prisustvu fiksne koncentracije TiO_2 [183]. Naime u baznoj sredini vodonik-peroksid postaje nestabilan i dolazi do samodegradacije, kojom se molekuli H_2O_2 razlažu na vodu i kiseonik, čime se u znatnoj meri smanjuju oksidacione karakteristike.



Slika 4.12 Uticaj H_2O_2 na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u dejonizovanoj i podzemnoj vodi ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

Uticaj „hvatača“ $\cdot\text{OH}$ -radikala. U toku proučavanja degradacije dimetenamida-P u vodenoj sredini, ispitan je uticaj različitih koncentracija etanola na proces fotokatalize, kako bi se proverilo da li se proces odvija preko $\cdot\text{OH}$ -radikala. Fotokatalitički eksperimenti uz dodatak etanola u podzemnoj vodi, sprovedeni su na isti način kao i u dejonizovanoj vodi. Uporedni rezultati ovih ispitivanja sa dodatkom etanola do $0,08 \text{ mol dm}^{-3}$ su prikazani na slici 4.13. Došlo se do zaključka da je inhibicija fotokatalitičke reakcije značajna u oba tipa vode, s tim što izračunate konstante u dejonizovanoj vodi pokazuju smanjenje brzine tri puta, dok se u podzemnoj vodi reakcija usporava petnaest puta. Naime, dokazano je da aromatična jedinjenja uglavnom reaguju sa šupljinama, dok su alkoholi i glikoli poznati hvatači $\cdot\text{OH}$ -radikala [184].



Slika 4.13 Uticaj etanola na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u dejonizovanoj i podzemnoj vodi ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

Efekat neorganskih jona. Poređenjem rezultata brzine fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u dva vodena sistema, uočene su značajne razlike. Brzina degradacije proučavane aktivne materije u podzemnoj vodi je dva puta veća nego u dejonizovanoj. Navedena eksperimentalna činjenica se može obrazložiti prisustvom nitratnih anjona kao prirodnog konstituenta vode. Rezultati Chena i saradnika [185] ukazuju da ozračivanjem vode u čiji sastav ulaze nitrati dolazi do reakciju sa fotonima pri kojoj se kao proizvodi grade hidroksil-radikali (R 4.11), (R 4.12) i (R 4.13).



Uzimajući u obzir činjenicu da je podzemna voda aluviona Dunava blago alkalna (što se može videti iz tabele 3.1) opravdano je zaključiti da hidroksil-radikali udruženi sa fotogenerisanim oksidacionim vrstama, koje su nastale ozračivanjem TiO_2 , utiču na povećanje brzine degradacionog procesa dimetenamida-P. Yong Chen i saradnici [183] su objavili da NO_3^- -joni prisutni u prirodnim vodama apsorbuju sunčevu svetlost u

oblasti UV zraka na talasnoj dužini manjoj od 350 nm, sa maksimumom apsorpcije na 302 nm. Fotoliza ovih anjona dovodi do formiranja $\cdot\text{OH}$ -radikala.

Podzemna voda takođe sadrži rastvorene jone metala kao što su Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Liu Wei i saradnici su objavili još jednom moguće objašnjenje razlike u dobijenim rezultatima kinetike fotokatalitičkih procesa u ispitanim vodenim sistemima [107]. Proučavan je uticaj Fe^{3+} -jona na efikasnost fotodegradacije metamidofosa, variranjem koncentracije katjona navedenog metala u opsegu od 0,001 do 0,8 mmol dm^{-3} . Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata došlo se do zaključka da sa povećanjem koncentracije katjona do 0,5 mmol dm^{-3} , rapidno raste i efikasnost fotokatalitičke degradacije (od 37,3 do 55,0%). Kada koncentracija Fe^{3+} pređe navedenu vrednost, stepen degradacije u velikoj meri opada. Na osnovu dobijenih rezultata došlo se do zaključka da se adsorbovani pozitivno naelektrisani joni Fe^{3+} lakše redukuju ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), što za posledicu ima smanjenje rekombinacije parova elektron-šupljina. Ovo favorizuje formiranje $\cdot\text{OH}$ -radikala i $\text{O}_2^{\cdot-}$ na površini TiO_2 i može se predstaviti reakcijama (R 4.14) i (R 4.15):

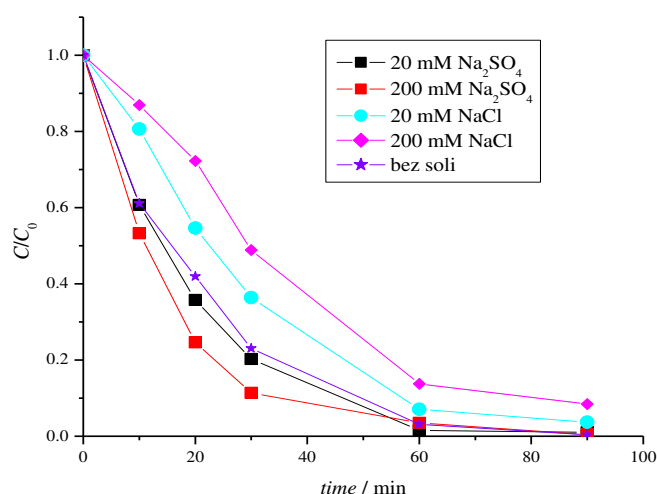


Podzemnu vodu aluviona Dunava karakteriše i prisustvo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} , no prisustvo ovih katjona metala nema uticaja na brzinu fotokatalitičkog procesa. Razlog tome je njihovo stabilno oksidaciono stanje i u skladu sa publikovanim istraživanjima, oni ne pokazuju afinitet ka vezivanju fotogenerisanih elektrona i šupljina [133].

Fizičko-hemijski sastav podzemne vode (prikazan u Tabeli 3.1), odlikuje i sadržaj HCO_3^- -jona. Literaturni podaci ukazuju da bikarbonatni jon ima inhibitorni efekat na brzinu fotodegradacije, zbog izrazitog afiniteta prema $\cdot\text{OH}$ -radikalima [137]. Rezultati sprovedenih ispitivanja do kojih se došlo ukazali su, suprotno očekivanjima, na veću brzinu fotokatalitičke degradacije u podzemnoj vodi. Pozivajući se na zaključke objavljene studije istraživanja Laira i saradnika [142], moguće objašnjenje ubrzane fotokatalize dimetenamida-P sastojalo bi se u sledećem: dokazano je da sadržaj HCO_3^- -anjona ispod 0,1 mol dm^{-3} utiče na povećanje efikasnosti degradacije organskog

jedinjenja, kao posledica pH vrednosti rastvora (od pH 6,0 do 8,0). Sadržaj iznad $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCO_3^- -anjona redukuje fotodegradacionu efikasnost u vodi usled formiranja većeg broja $\text{CO}_3^{\bullet-}$ -radikal-jona, koji su manje reaktivni od $\bullet\text{OH}$ -radikala. Podzemnu vodu aluviona Dunava karakteriše blago alkalna sredina i prisustvo HCO_3^- -jona u koncentraciji od $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, te su dobijeni rezultati u skladu sa navedenim tumačenjem.

Proučavanje *uticaja početne koncentracije dodatih soli* na brzinu procesa u podzemnoj vodi ispitano je serijom eksperimenata analognim u dejonizovanoj vodi. Sprovedena su merenja uz dodatak NaCl i Na_2SO_4 (pre dodatka katalizatora) u dve različite koncentracije (20 i 200 mmol dm^{-3}). Kao što se može videti na slikama 4.9 i 4.14. hloridni joni usporavaju fotokatalitičku degradaciju kako u dejonizovanoj, tako i u podzemnoj vodi. Inhibitorni efekat se objašnjava elektrostatičkim interakcijama između površine fotokatalizatora i dodatih anjona. U kiseloj sredini pozitivno naelektrisana površina TiO_2 privlači negativno naelektrisane jone hlorida i sulfata, što za posledicu ima smanjenje adsorpcije molekula dimetenamida-P i nastalih intermedijera. Samim tim dolazi do smanjenja brzine fotokatalitičke degradacije i mineralizacije [140]. U alkalnoj sredini bi, saglasno ovoj činjenici, adsorpcija anjona morala biti uslovljena odbojnim elektrostatičkim silama [138,186-188]. U skladu sa tim, sulfatni, kao i hloridni joni inhibiraju fotokatalitičku degradaciju u dejonizovanoj vodi (koju odlikuje blago kisela sredina sa pH 6,33). Međutim, očekivani rezultati eksperimenata u podzemnoj vodi su potvrđeni samo u prisustvu hloridnih jona, dok je prisustvo sulfata ukazalo na suprotan efekat. U slabo baznoj sredini podzemne vode (pH 7,34) dodatak sulfata utiče na povećanje brzine procesa. Naime, iako manje reaktivan od $\bullet\text{OH}$ -radikala, sulfatni radikal-jon vrši oksidaciju organskog jedinjenja. Isto tako, dodavanje sulfata neznatno povećava formiranje hidroksil-radikala u fotokatalitičkom procesu [84,138,139]. U neutralnoj sredinisu oba radikala ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ i $\bullet\text{OH}$) “odgovorna” za degradaciju organskog molekula [141], te upravo zbog toga proces u podzemnoj vodi (pH 7,34) teče brže.

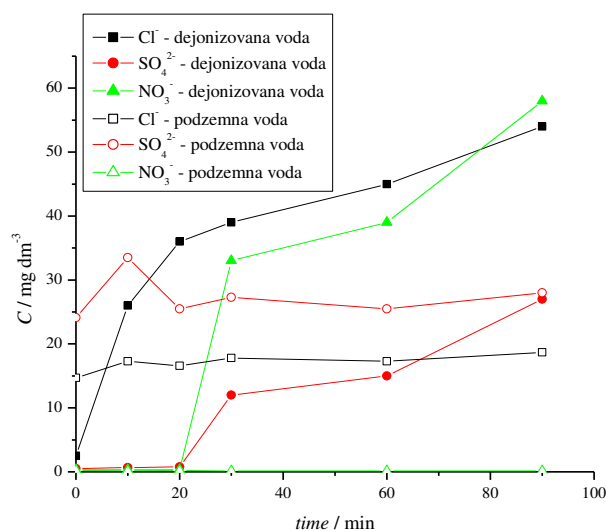


Slika 4.14 Uticaj NaCl i Na₂SO₄ na brzinu fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u podzemnoj vodi ($C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3}$)

4.1.3 Stepen mineralizacije

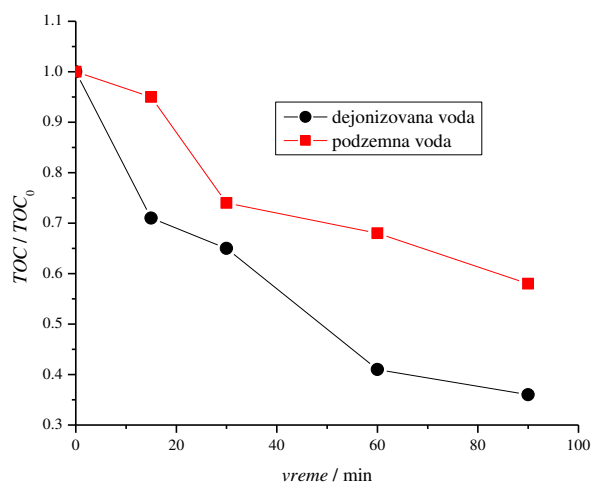
Cilj svakog degradacionog postupka je transformacija polaznog jedinjenja u netoksične materije kao što su neorganske soli, ugljenik(IV)-oksid i voda. Naravno da je takvo idealno rešenje veoma teško ostvarivo. Stoga je degradacija polaznog jedinjenja u manje toksična uz postizanje što višeg stepena mineralizacije poželjan rezultat. Radi sticanja uvida u stepen mineralizacije dimetenamida-P, odabrane su jonska hromatografija i TOC tehnika. S obzirom da molekul dimetenamida-P sadrži po jedan atom hlora, azota i sumpora, njegovom kompletnom mineralizacijom može da dođe do izdvajanja Cl^- , SO_4^{2-} i NO_3^- -jona. Rezultati degradacije u dejonizovanoj vodi pokazuju da se nakon 90 minuta (koliko je potrebno za potpunu degradaciju dimetenamida-P) 95% hlora prevede u hlorid, dok se za isto vreme ozračivanja 23% od ukupnog azota prevede u NO_3^- i 8% sumpora se prevede u SO_4^{2-} -jone. Na slici 4.15 prikazani su rezultati jonske hromatografije u određenim vremenskim intervalima fotokatalitičkog procesa. Slika 4.16 prikazuje rezultate analize sadržaja ukupnog organskog ugljenika tokom degradacionog procesa. Ustanovljeno je da je nakon potpune degradacije dimetenamida-P, stepen eliminacije ovog jedinjenja iznosio 64% u dejonizovanoj vodi,

dok se u podzemnoj vodi koncentracija organski vezanog ugljenika smanjila za 50 % (slika 4.15). Dakle, na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti može se zaključiti da su brzine nastajanja Cl^- , SO_4^{2-} i NO_3^- -jona, odnosno nestajanja organski vezanog ugljenika manje u odnosu na brzinu degradacije osnovnog jedinjenja, što ukazuje na formiranje intermedijera koji sadrže hlor, sumpor i azot.



Slika 4.15 Promena koncentracije neorganskih jona (nitrata, sulfata i hlorida) u toku fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u deionizovanoj i podzemnoj vodi

$$(C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}, C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3})$$



Slika 4.16 Promena ukupnog organskog ugljenika tokom fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P u deionizovanoj i podzemnoj vodi

$$(C_{\text{kat}} = 2,0 \text{ g dm}^{-3}, C_0 = 34,5 \text{ mg dm}^{-3})$$

4.1.4 HPLC-MS karakterizacija i identifikacija proizvoda fotokatalitičke degradacije

U cilju identifikacije intermedijera koji nastaju tokom procesa fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P, uzorci uzimani tokom različitog vremena degradacije analizirani su HPLC-MS tehnikom. U prvom delu ispitivanja izvršena je kvantitativna analiza elektrosprej masenih spektara snimljenih u pozitivnom +c ESI SRM MS² režimu sa zadatim m/z opsegom za produktne jone MS² fragmentacije osnovnog jona dimetenamida-P (277 m/z) od [166,50-169,50; 242,50-245,50]. Površine pikova osnovnog jona molekula dimetenamida-P su se smanjivale sa vremenom što je predstavljalo potvrdu degradacije matičnog jedinjenja. Tačna koncentracija proučavane aktivne materije u definisanim periodima degradacije, kao što je navedeno u *Eksperimentalnom delu* određena je primenom HPLC tehnike.

U cilju određivanja strukture intermedijera koji su formirani tokom fotokatalitičke reakcije, izvršeno je skeniranje detektovanih produkata degradacije u alikvotima uzoraka koji su uzimani na početku eksperimenta i u određenim vremenskim intervalima tokom ozračivanja. Na osnovu snimljenih masenih spektara, molarne mase matičnog jedinjenja dimetenamida-P i prirode hemijske veze u njemu, došlo se do pretpostavki strukture nagrađenih sporednih proizvoda i degradacionih puteva koji su ilustrovani na slici 4.17. U nedavno objavljenim naučnim studijama opisana je efikasnost HPLC-MS tehnike u karakterizaciji različitih fotodegradacionih proizvoda herbicida acetohloro koji pripada grupi hlorocetamida [189,190] i po strukturi je sličan sa proučavanim dimetenamidom-P.

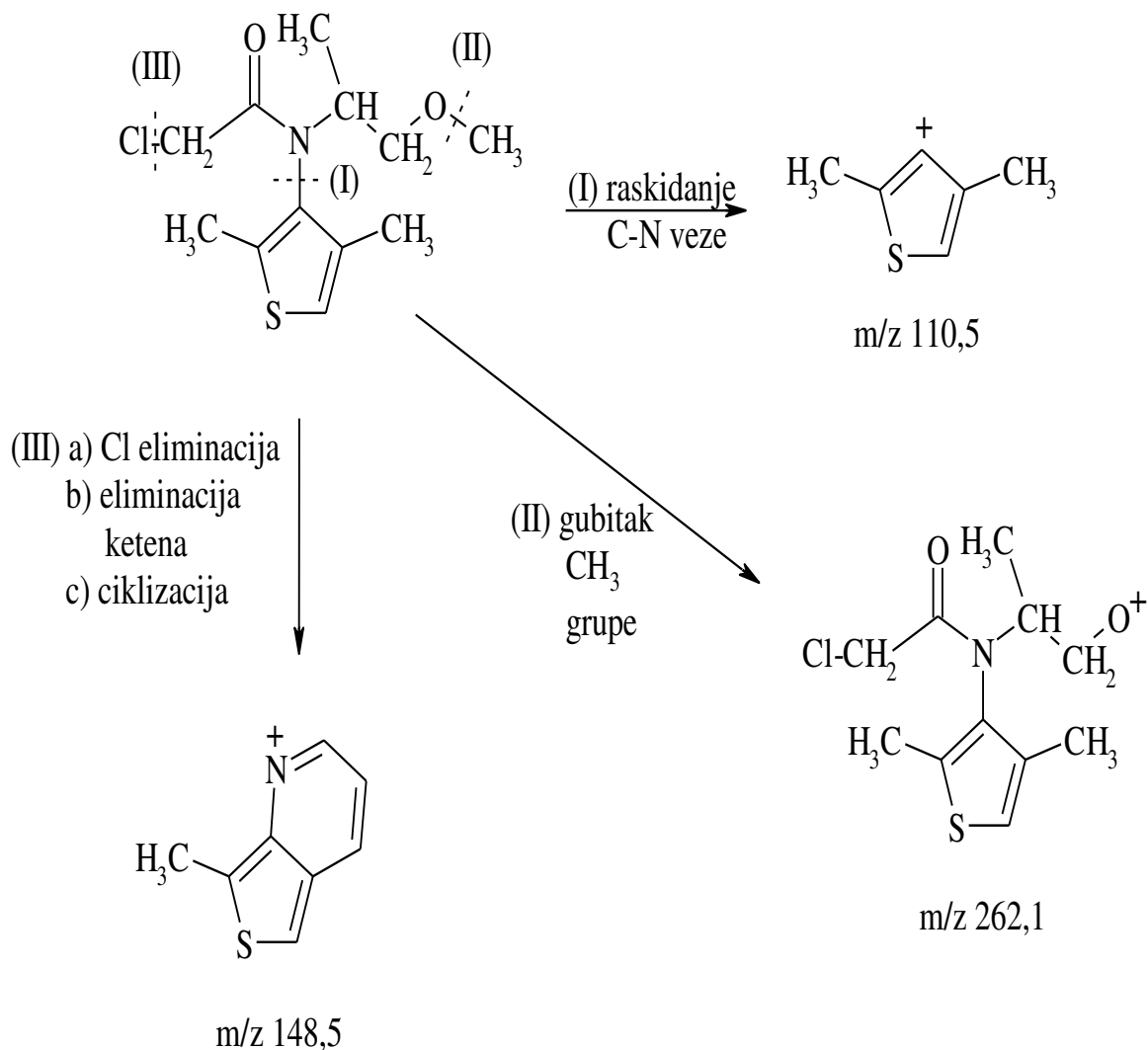
HPLC/MS analizom reakcione smeše posle 10 minutne fotokatalitičke degradacije, otkriveno je prisustvo jednog proizvoda degradacije sa m/z 110,5. Na osnovu strukturne analize dimetenamida-P može se pretpostaviti da je došlo do kidanja C-N veze (slika 4.17 putanja I) i formiranja dimetiltiofenil-katjona.

Postojanje jonskog fragmenta sa m/z 262,1 se može objasniti uobičajenim gubitkom CH₃ grupe u bočnom lancu roditeljskog molekula (slika 4.17 putanja II).

Drugi degradacioni proizvod, koga je bilo u izobilju je detektovan posle 30 minuta fotokatalitičke degradacije sa m/z 148.5 (slika 4.17 putanja III). Nastanak ove strukture se može objasniti procesima koji se odvijaju po sledećem redosledu:

eliminacija hlora, gubitak ketena, preraspodela i ciklizacija radi dobijanja bicikličnog proizvoda.

Na kraju reakcije fotodegradacije (90 min) detektovani su samo tragovi dimetenamida-P. Kada je dimetenamid-P elektrohemijski razgrađen, glavni proizvod degradacije je formiran kidanjem C-N veze, a sporedni eliminacijom hlora [178].



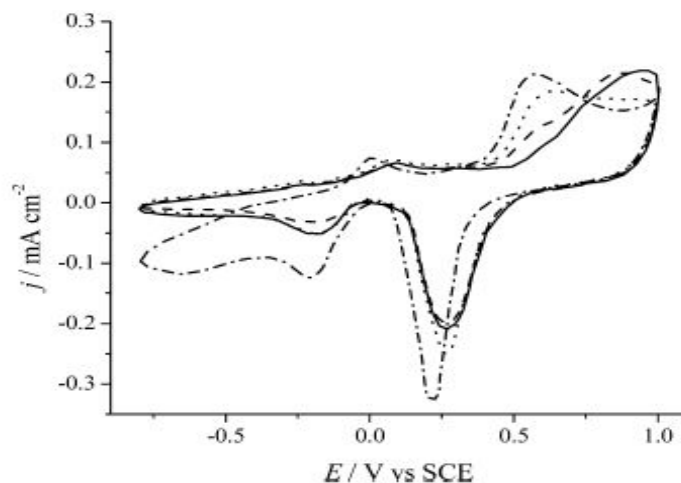
Slika 4.17 Pretpostavka mehanizma fragmentacije fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P

4.2 ELEKTROHEMIJSKA DEGRADACIJA DIMETENAMIDA-P

U okviru ove doktorske disertacije po prvi put je proučavana elektrohemijaska degradacija herbicida dimetenamida-P. U serijama eksperimenata koji su detaljno objašnjeni u *Ekperimentalnom delu*, izučavana je sposobnost degradacije ciljanog pesticida na elektrodama od: Au, DSA Ti/PtOx i DSA Ti/RuO₂.

4.2.1 Direktna elektrohemijaska degradacija

Direktna degradacija dimetenamida-P je izvršena primenom ciklične voltametrije na elektrodi od zlata pod eksperimentalnim uslovima koji su već bili uspešno primenjeni u proučavanju degradacije metomila [191]. Slika 4.18 predstavlja prvi snimljeni ciklični voltamogram pri koncentraciji ovog hloracetamida od 3,6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (puna linija) u poređenju sa čistom elektrodom od zlata (isprekidana linija). Na njoj se može videti da se početak anodne reakcije pojavljuje duboko u oblasti formiranja oksida na zlatu.



Slika 4.18 Ciklični voltamogram snimljen sa elektrodom od zlata kao radnom elektrodom u 0,05 mol dm⁻³ NaHCO₃ (isprekidana linija), u prisustvu 3,6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ dimetenamida-P, prvi sweep (puna linija), nakon dva časa cikliziranja (tačkasta linija) i nakon 72h cikliziranja (isprekidano tačkasta linija), brzina promene napona: 50 mV s⁻¹ [180].

Ovo ukazuje na prekrivanje elektrodne površine adsorbovanim herbicidom što je bilo i za očekivati, s obzirom na prisustvo metiltiofenskog prstena u strukturi molekula dimetenamida-P. Nakon 2h i 72 h cikliranja (slika 4.18, isprekidana linija i isprekidano tačkasta linija) došlo je do pomeranja potencijala početne anodne reakcije dimetenamida-P ka negativnim vrednostima. Tokom istog vremenskog perioda značajno se povećao pik redukcije oksida zlata, kao i katodna reakcija u poređenju sa prvim sweepom ($-0,2$ V). Dobijeni rezultati ukazuju, da pod gore navedenim uslovima dolazi do degradacije dimetenamida-P, kao i da proizvodi degradacionog procesa u određenoj meri učestvuju u anodnim i katodnim reakcijama, odnosno u redukciji zlato oksida. Važno je napomenuti da je po isteku 72 h cikliziranja na $0,0$ V detektovana nova anodna reakcija kao i da se u intervalu od $0,6$ do $0,9$ V pojavila nova katodna reakcija. Činjenica da se anodne reakcije odigravaju u negativnijem regionu potencijala od potencijala formiranja oksida navode na zaključak da je došlo do deblokade elektrodne površine od strane dimetenamida-P. Dobijeni rezultati se mogu pripisati dominantnoj oksidaciji degradacionih proizvoda pesticida iz rastvora elektrolita.

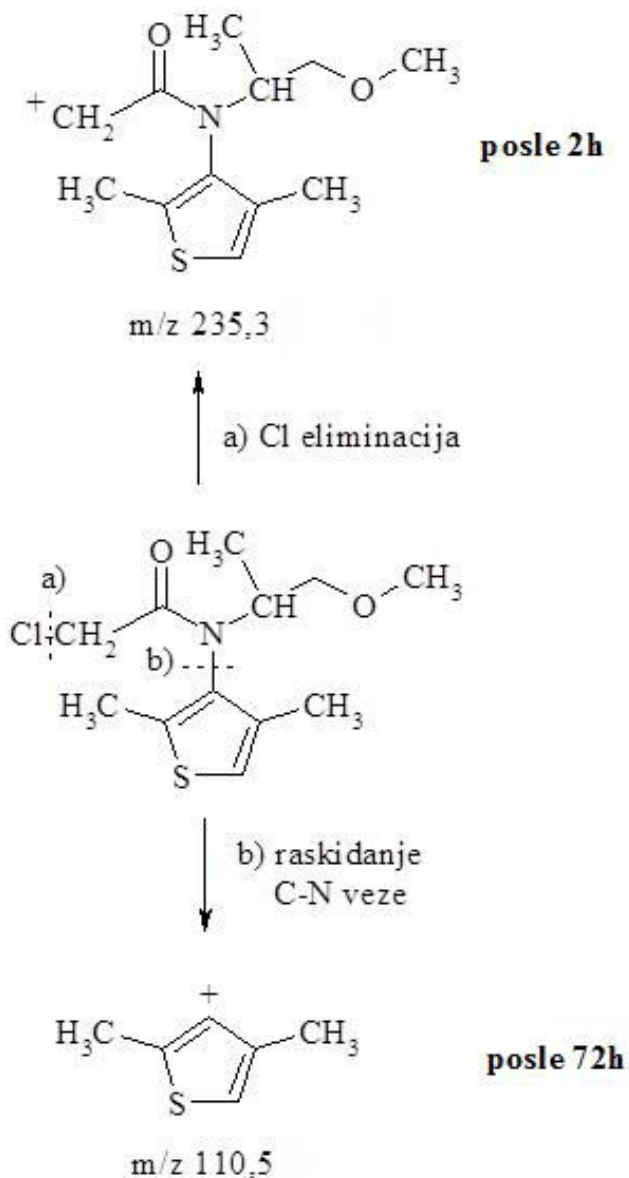
4.2.1.1 Stepen mineralizacije i identifikacija proizvoda direktne elektrohemijske degradacije dimetenamida-P

Rezultati određivanja dimetenamida-P primenom HPLC pokazali su da se početni sadržaj proučavanog pesticida u rastvoru elektrolita nakon perioda od 72 h direktne elektrohemijske degradacije umanjio za $56,8$ %.

HPLC-MS analiza primenjena je u cilju kvalitativnog određivanja formiranih produkata degradacije. Analizom masenih spektara hromatografski razdvojenih jedinjenja koja su detektovana u definisanim periodima degradacije nakon 2h i 72 h konstatovano je sledeće: maseni spektar glavnog degradacionog proizvoda karakteriše prisustvo molekulskog jona sa m/z 110,5. Detektovani sporedni proizvod nastao je raskidanjem C-N veze u matičnom molekulu uz formiranje dimetiltiofenil katjona. Proizvod identifikovan sa m/z 235,3 odgovara eliminaciji atoma hlora. Jedinjenje detektovano sa m/z 274,5 u masenom spektru sugeriše na reakciju depronovanja

molekula testiranog pesticida. Mogući mehanizam elektrohemijske degradacije dimetenamida-P prikazan je na slici 4.19.

S druge strane, jonska hromatografija (IC) i analiza sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC) pokazale su da primenom ciklične voltametrije na elektrodi od zlata kao tehnike direktne elektrohemijske degradacije nije došlo do značajnog stepena mineralizacije.



Slika 4.19 Pretpostavljeni mehanizam elektrohemijske degradacije dimetenamida-P [180].

4.2.2 Indirektna elektrohemijska degradacija

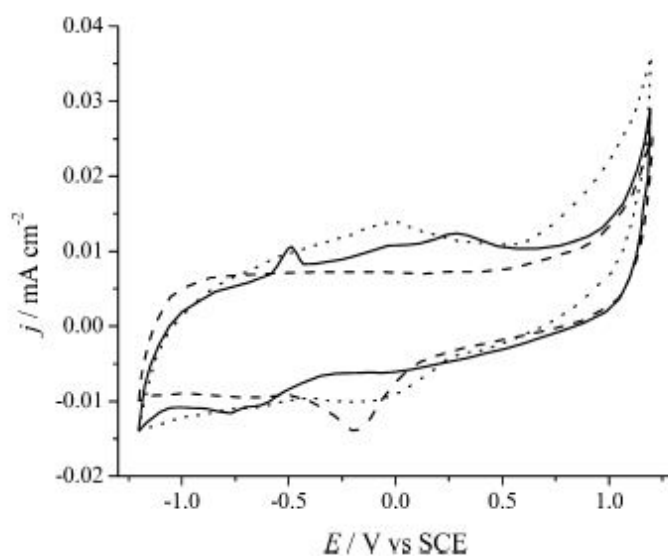
Rezultati direktne elektrohemijske degradacije dimetenamida-P primenom tehnike ciklične voltametrije na elektrodi od zlata ukazale su na mogućnost degradacije ovog herbicida i na elektrodama izrađenim od drugih materijala.

U okviru ove doktorske disertacije proučene su i metode indirektno elektrohemijske degradacije elektrolizom na DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO₂ elektrodama. HPLC određivanja sadržaja aktivne materije su jasno pokazala da se u prvih 30 minuta elektrohemijskog procesa na DSA Ti/PtO_x elektrodi uklonilo 89,4 % dimetenamida-P. Nastavkom procesa u vremenu od 60 minuta procenat degradacije nije beležio porast. Rezultati jonske hromatografije pokazali su porastu koncentraciji nitratnog anjona (od 0,55 do 1,76 mg dm⁻³ posle 30 min), što znači da se 23,50 % organski vezanog azota prevelo nitrata. Visok stepen mineralizacije potvrdili su i rezultati TOC analize. Naime sadržaj organskog ugljenika od 12,21 mg dm⁻³ redukovano je na 1,44 mg dm⁻³. Dakle, nakon 30 minuta elektrolize dimetenamida-P je na DSA Ti/PtO_x elektrodi izvršena je mineralizacija u udelu od 88,2% .

Elektrolizom herbicida na DSA Ti/RuO₂ elektrodi pod uslovima navedenim u eksperimentalnom delu u periodu od 30 minuta, početni sadržaj dimetenamida-P smanjen je za 88,3%. Povećanje koncentracije nitratnog jona od 0,1 do 2,49 mg dm⁻³ posle 30 minuta sugeriše na značajan stepen mineralizacije dimetenamida-P (34% organski vezan azot). Visok nivo mineralizacije potvrđen je i TOC analizom koja je pokazala da se organski vezan ugljenik redukovao sa početnih 12,21 mg dm⁻³ na 1,61 mg dm⁻³, odnosno da se dimetenamid-P nakon 30 minuta elektrolizom na DSA Ti/RuO₂ elektrodi konvertovao u neorganske materije u udelu od 86,8 % (30 min).

Nakon sprovedenih elektrohemijskih degradacija na DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO₂ elektrodama, rastvori elektrolita su analizirani i primenom ciklične voltametrije na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika. Na slici 4.20 je prikazan ciklični voltamogram dimetenamida-P pre degradacije u poređenju sa voltamogramima dobijenih posle završenih procesa. Kao što se može videti ciklični voltamogrami elektrolita koji sadrže produkte degradacije dobijene na DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO₂ elektrodama se razlikuju kako jedni od drugih, tako i od cikličnog voltamograma dimetenamida-P. Svi

pikovi voltamograma u prisustvu dimetenamida-P su pomereni nakon elektrolize na napred navedenim elektrodama, dok anodni pik nestaje posle reakcije na DSA Ti/PtO_x. Eksperimentalni rezultati su u slaganju sa ustanovljenim visokim stepenom mineralizacije na ovoj elektrodi. Isto tako, uporedni rezultati do kojih se došlo jasno pokazuju i različitu efikasnost elektrohemijskih procesa na DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO₂ elektrodama.



Slika 4.20 Ciklični voltamogram dimetenamida-P na elektrodi od staklastog ugljenika (koncentracija dimetenamida-P = 3,6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ u 5,70 mmol dm^{-3} u NaCl, puna linija), nakon elektrolize dimetenamida-P na DSA Ti/PtO_x elektrodi (isprekidana linija) i na DSA Ti/RuO₂ elektrodi (tačkasta linija), brzina promene napona 50 mV s^{-1} [180].

5. ZAKLJUČAK

Proučavanje degradacije dimetenamida-P primenom različitih fizičko-hemijskih metoda u vodenoj sredini obuhvatilo je prvo ispitivanje procesa fotolize, adsorpcije i fotokatalize u prisustvu TiO_2 kaofotokatalizatora. Na osnovu dobijenih rezultata izvršena je optimizacija i poređenje fotokatalitičkog procesa u dejonizovanoj i podzemnoj vodi aluviona Dunava. U drugom delu istraživanja, proučavano je ponašanje dimetenamida-P primenom metode direktne elektrohemijske degradacije (ciklične voltometrije na elektrodi od zlata) i metode indirektno elektrohemijske degradacije na DSA Ti/PtO_x i DSA Ti/RuO_2 elektrodama. Na osnovu rezultata ispitivanja do kojih se došlo može se zaključiti sledeće:

1. Rezultati fotolize i adsorpcije do kojih se došlo pokazali su neznatan pad početne koncentracije dimetenamida-P koji je manji od 5%. Za razliku od navedenih eksperimenata, fotokataliza je u trajanju od 90 minuta pokazala gotovo potpunu degradaciju aktivne materije (> 99 %).
2. Za opisivanje kinetike procesa degradacije korišćena je Langmuir-Hinshelwood-ova jednačina. Konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, k (min^{-1}), određena je za svaki eksperiment i korišćena kao mera fotokatalitičke efikasnosti.
3. Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije TiO_2 Degussa P25 na brzinu procesa fotokatalitičke degradacije u dejonizovanoj vodi su pokazali da se maksimum brzine fotokatalitičke degradacije dostiže pri količini katalizatora od $2,0 \text{ g dm}^{-3}$.
4. Rezultati ispitivanja uticaja početne koncentracije dimetenamida-P su pokazali da se sa povećanjem koncentracije dimetenamida-P brzina degradacije u dejonizovanoj vodi smanjuje. Može se zaključiti da je optimalna koncentracija ove aktivne materije niža od 16 mg dm^{-3} .
5. Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti na brzinu fotokatalize dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi su pokazali da se proces sporije odvija

pri vrednostima pH bliskim pH_{IET} . Konstanta brzine fotokatalitičkog procesa pri pH 6,33 iznosi $k= 0,027 \text{ min}^{-1}$, dok je proces neznatno brži u kiseloj (pri pH 2,0 iznosi $k= 0,034 \text{ min}^{-1}$), odnosno baznoj sredini (pri pH 11,25 iznosi $k= 0,035 \text{ min}^{-1}$).

6. Rezultati ispitivanja uticaja prisustva elektron-akceptora u dejonizovanoj vodi pokazali da se dodatkom H_2O_2 u koncentraciji od $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ reakcija fotokatalitičkog procesa ubrzava oko 2 puta.
7. Uticaj etanola, potvrdio je da se mehanizam heterogene fotokatalize odvija preko $\cdot OH$ -radikala. Naime, brzina fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P se smanjuje povećanjem koncentracije organika od $0,34 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ u odnosu na istu reakciju bez ovog rastvarača.
8. Uticaji početne koncentracije soli na kinetiku fotokatalize dimetenamida-P u dejonizovanoj vodi su pokazali da neorganski anjoni kao što su Cl^- i SO_4^{2-} , inhibiraju proces degradacije.

Poređenjem efikasnosti degradacionog procesa u dejonizovanoj i podzemnoj vodi došlo se do sledećih zaključaka:

9. Rezultati eksperimenata fotolize i adsorpcije na TiO_2 pokazuju slaganje sa rezultatima dobijenim u eksperimentima sa dejonizovanim vodom. Isto tako fotokatalitičkom reakcijom u toku 90 min izvršena je degradacija više od 99 % proučavanog hloracetamida.
10. Efikasnost eliminacije dimetenamida-P u podzemnoj vodi pri različitim koncentracijama TiO_2 pokazala je da je maksimalan stepen degradacije postignut pri koncentraciji fotokatalizatora od $2,0 \text{ g dm}^{-3}$.
11. Za razliku od fotokatalize proučavanog herbicida u dejonizovanoj vodi **pH vrednost** u podzemnoj vodi ima značajan uticaj na brzinu procesa degradacije. Naime dobijeni rezultati su pokazali pad brzine procesa u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini podzemne vode (pri pH 2,0 izračunata vrednost konstante brzine iznosi $k= 0,074 \text{ min}^{-1}$, dok su pri pH 7,34 i pH 9,43 vrednosti konstante brzine $k= 0,059$ i $k= 0,039 \text{ min}^{-1}$ redom). Ovo se objašnjava aglomeracijom čestica TiO_2 i elektrostatičkim silama između naelektrisanja površine katalizatora i matičnog molekula.

12. Dodatak vodonik-peroksida u reakcionu suspenziju podzemne vode povećava efikasnost degradacionog procesa 1,6 puta, za razliku od dejonizovane vode u kojoj se pri istim koncentracijama ovog elektron-akceptora brzina degradacije udvostruči.
13. Upoređivanjem rezultata uticaja dodatka etanola u reakcionu suspenziju podzemne vode sa rezultatima u dejonizovanoj vodi, došlo se do zaključka da je inhibicija fotokatalitičke reakcije značajna u oba tipa vode. Izračunate konstante brzine degradacije u dejonizovanoj vodi su pokazale smanjenje brzine tri puta, dok se dodatkom etanola u reakcionu smešu podzemne vode reakcija usporava petnaest puta.
14. Podzemnu voda aluviona Dunava karakteriše prisustvo nitratnog anjona, koji ozračivanjem vode reaguju sa fotonima gradeći hidroksil-radikale. Zbog ove pojave se degradacija dimetenamida-P u podzemnoj odvija dva puta brže nego u dejonizovanoj vodi.
15. Ubrzanje degradacije proučavanog hloracetamida u podzemnoj vodi tumači se i rastvorenim jonima Fe^{3+} , čije prisustvo utiče na smanjenje pojave rekombinacije parova elektron-šupljina, što se takođe reflektuje na povećanu brzinu procesa.
16. Proučavanje uticaja koncentracije dodatih soli na brzinu reakcije u podzemnoj vodi, pokazalo je da iste koncentracije NaCl i Na_2SO_4 , kao i u dejonizovanoj vodi (od 20 i 200 mmol dm^{-3}) različito deluju na brzinu degradacionog procesa. Hloridni joni usporavaju fotokatalitičku degradaciju u oba tipa vode, što se objašnjava elektrostatičkim interakcijama između površine fotokatalizatora i dodatih anjona. U alkalnoj sredini su međutim očekivani rezultati eksperimenata u podzemnoj vodi potvrđeni samo u prisustvu hloridnih jona, dok je dodatak sulfata pokazao suprotan efekat. U slabo baznoj sredini podzemne vode (pH 7,34) dodatak sulfata utiče na povećanje brzine procesa. Naime, iako manje reaktivan od $\cdot\text{OH}$ -radikala, sulfatni radikal-jon vrši oksidaciju organskog jedinjenja. Isto tako, dodavanje sulfata neznatno povećava formiranje hidroksil-radikala u fotokatalitičkom procesu. U neutralnoj sredini su oba radikala ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ i $\cdot\text{OH}$) odgovorna za degradaciju

organskog molekula i fotokatalitički proces u podzemnoj vodi (pH 7,34) teče brže.

17. Stepen mineralizacije određen je primenom jonske hromatografije i TOC-a. Utvrđeno je da se nakon 90 minuta degradacije 95% hlora prevede u hlorid, dok se za isto vreme ozračivanja 23% od ukupnog azota prevede u NO_3^- i 8% sumpora se prevede u SO_4^{2-} -jone. Analiza sadržaja ukupnog organskog ugljenika pokazala je da je nakon potpune degradacije dimetenamida-P, stepen eliminacije organski vezanog ugljenika iznosio 64% u dejonizovanoj vodi, dok se u podzemnoj vodi organski vezan ugljenik smanjio za 50 %. Zaključuje se da su brzine nastajanja Cl^- , SO_4^{2-} i NO_3^- -jona, odnosno nestajanja organski vezanog ugljenika manje u odnosu na brzinu degradacije osnovnog jedinjenja, što ukazuje na formiranje intermedijera koji sadrže hlor, sumpor i azot.
18. Identifikacija intermedijera koji su nastali tokom procesa fotokatalitičke degradacije dimetenamida-P izvršena je primenom HPLC-MS tehnike. Nakon 10 minuta fotokatalitičke degradacije HPLC/MS analiza reakcione smeše je pokazala prisustvo jednog proizvoda degradacije sa karakterističnim molekulskim jonom m/z 110,5. Strukturnom analizom dimetenamida-P došlo se do pretpostavke o raskidanju veze ugljenik-azot što znači da je došlo do formiranja dimetiltiofenil-katjona. Nakon 20 minuta od početka procesa nastala su još dva moguća sporedna proizvoda degradacije matičnog jedinjenja. Detektovan je pik proizvoda na m/z 235,9 u masenom spektru, koji se pripisuje eliminaciji hlora. Drugi identifikovani intermedijer sa m/z 262,3 najverovatnije odgovara gubitku $-\text{CH}_3$ grupe u bočnom lancu matičnog molekula. Još jedan značajan proizvod degradacije sa m/z 148,5, detektovan je posle 30 minuta od početka procesa. Formiranje ove strukture pripisano je prvo eliminaciji hlora, a zatim eliminaciji ketena praćenoj premeštanjem i ciklizaciji pri čemu nastaje biciklični produkt. Na kraju fotodegradacionog procesa (90 minuta) detektovani su samo su tragovi dimetenamida-P.
19. Dobijeni rezultati tačne hromatografije pod visokim pritiskom nakon degradacije hloracetamida primenom ciklične voltometrije na elektrodi od zlata, pokazali su da se procenat dimetenamida-P umanjio za 56 % za period

od 72 h. HPLC-MS određivanje u cilju kvalitativnog određivanja formiranih produkata degradacije ukazalo je na sledeće: Maseni spektar glavnog degradacionog proizvoda karakteriše prisustvo molekulskog jona sa m/z 110,5. Detektovani sporedni proizvod nastao je raskidanjem C-N veze u matičnom molekulu uz formiranje dimetiltiofenil-katjona. Proizvod identifikovan sa m/z 235,4 odgovara eliminaciji atoma hlora. Jedinjenje detektovano sa m/z 274,5 u masenom spektru sugeriše na reakciju depronovanja molekula testiranog pesticida. Jonska hromatografija i analiza sadržaja ukupnog organskog ugljenika potvrdile su značajan stepen mineralizacije dimetenamida-P.

20. Različiti rezultati efikasnosti indirektno elektrohemijske degradacije dimetenamida-P pokazali su da se korišćenjem DSA Ti/PtOx elektrode eliminiše 89,4 % herbicida, dok se upotrebom DSA Ti/RuO₂ elektrode eliminiše 88,3 % jedinjenja.

6. LITERATURA

- [1] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., *Water Research*, 44 (2010) 2997.
- [2] Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez J. A., *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 4141.
- [3] Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P. S., Ledin, A., *Desalination*, 215(2007) 187.
- [4] Hincapié Pérez, M., Peñuela, G., Maldonado, M. I., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 272.
- [5] Lu, J., Zhang, T., Ma, J., Chen, Z., *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 140.
- [6] United States Environmental Protection Agency (US EPA), National Primary Drinking Water Regulations (2009) <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>.
- [7] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., *Catalysis Today*, 147 (2009) 1.
- [8] Ren-Jang, W., Chiing-Chang C., Ming-Hung C., Chung-Shin, L., *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 945.
- [9] Echavia, G. R. M., Matzusawa, F., Negishi, N., *Chemosphere*, 76 (2009) 595.
- [10] Kanakaraju, D., Glass, B. D., Oelgemöller, M., *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2014) 27.
- [11] Akpan, U. G., Hameed, B. H., *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 520.
- [12] Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., Hashib, M. A., *Water, Air and Soil Pollution*, 215 (2011) 3.
- [13] Worsley, D. A., Searle, J. R., *Materials Science and Technology*, 18 (2002) 681.
- [14] Barakat, M. A., Chen, Y. T., Huang, C. P., *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 13.
- [15] Tennakone, K., Wijayantha, K. G. U., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113 (1998) 89.
- [16] Cui, Y., Du, H., Wen L., *Journal of Materials Science and Technology*. 24 (2008) 675.

- [17] Eng, Y. Y., Sharma, V. K., Ray, A. K., *Chemosphere*, 79 (2010) 205.
- [18] Watts, M. J., Cooper, A. T., *Solar Energy*, 82 (2008) 206.
- [19] Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331.
- [20] Tomašević, A., Prilog proučavanju mehanizma fotodegradacije karbamatnih pesticida, Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu, (2010).
- [21] Tomašević, A., Avramov Ivić, M., Petrović, S., Jovanović, M., Mijin, D., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74 (2009) 573.
- [22] Dostanić, J., Grbić, B., Radić, N., Stefanov, P., Šaponjić, Z., Buha, J., Mijin, D., *Chemical Engineering Journal*, 180 (2012) 57.
- [23] Zimdahl, R.L., *Herbicides and Environment*. In: *Fundamentals of weed science*, 3rd edition, Academic Press, (2007) 501.
- [24] Taylor, J.P., Mills, M.S., Burns, R.G., *Pest Management Science*, 61 (2005) 539.
- [25] Kalkhoff, S.J., Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Ferrer, I., Barcelo, D., *Environmental Science and Technology*, 32 (1998) 1738.
- [26] Verstraeten, I.M., Heberer, T., Scheytt, T., Occurance, Characteristics, Transport, and Fate of Pesticides, Pharmaceuticals, Industrial Products, and Personal Care Products of Riverbank Filtration Sites. In: *Riverbank Filtration: Improving Source-Water Quality*, Ray, C., Melin, G., Linsky, R.B. (Eds) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, (2002) 175.
- [27] Rheineck, B.D., Postle, J., *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 5339.
- [28] Hladik, M.L., Bouwer, E.J., Roberts, L., *Science of the Total Environment*, 390 (2008), 155.
- [29] Pothulari, V.J., Moorman, B.T., Obenhuber, C.D., Wauchope, D.R., *Journal of Environmental Quality*, 19 (1990) 525.
- [30] Cavalier, C.T., Lavy, L.T., Mattice, D.J., *Ground water*, 29 (1991) 225.
- [31] Hill, A.B., Jefferies, P.R., Quistad, G.B., Casida, J.E., *Mutation Research: Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 395 (1997) 159.
- [32] Jeffers, P.R., Quiseda, G.D., Casida, J.E., *Chemical Research in Toxicology*, 11 (1998) 353.

- [33] Miranda, S.R., Meyer, S. A., Food and Chemical Toxicology., 45 (2007) 871.
- [34] Damjanov S., Gajer R., Timotić D., Kovačević N., Stojnić N., Mišković M., Nežić V., Priručnik Voda izvor održivog razvoja, ISBN: 978-86-87145-07-8 (2011).
- [35] http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2005/en/index.html.
- [36] Dalmacija, B., Kvalitet vode za piće – problemi i rešenja, Institut za hemiju PMF, Novi Sad, (1998).
- [37] Janjić, V., Elezović, I., Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu u Srbiji, Društvo za zaštitu bilja Srbije, Beograd, (2010).
- [38] De Witt, J., (Ed.) Private Pesticide Applicator Study Guide, 1st Ed., Iowa State University, Ames (2002).
- [39] Gruzdyev, G. S., (Ed.) The Chemical Protection of Plants, 2nd Ed., Mir Publishers, Moskow (1988).
- [40] Pimentel, D., Journal of Agricultural and Environmental Ethics,8 (1995) 17.
- [41] Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P. S., Ledin, A., Desalination, 215 (2007) 187.
- [42] Carter, A., Water, (2000) 149.
- [43] Moore, M.T., Lizotte Jr.,R.E., Knight, S. S., Smith Jr.,S., Cooper, C.M., Chemosphere,67(2007) 2184.
- [44] LeBlanc, L.A., Kuivila, K.M., Hydrobiologia, 604(2008) 151.
- [45] Palma, P., Kuster, M., Alvarenga, P., Palma, V. L., Fernandes, R. M., Soares, A.M.V.M., López de Alda, M. J., Barceló, D., Barbosa I. R., Environment International, 35(2009) 545.
- [46] Šunjka, D. B, Ostaci atrazina i njegovih degradacionih produkata u podzemnim vodama Srbije, Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu (2012).
- [47] Bavcon Kralj, M., Černigoj, U., Franko, M., Trebše, P., Water Research, 41 (2007) 4504.
- [48] Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., Yu, W. W., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 351(2011) 17.
- [49] Hincapié, M., Maldonado, M. I., Oller, I., Gernjak, W., Sánchez-Pérez, J. A., Ballesteros, M. M., Malato, S., Catalysis Today, 101 (2005) 203.
- [50] Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., Water Research, 34 (2000) 366.

- [51] Gültekin, I., Ince, N. H., *Journal of Environmental Management*, 85 (2007) 816.
- [52] Sakkas, V.A., Calza, P., Vlachou, A.D., Medana, C., Minero, C., Albanis, T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 110 (2011) 238.
- [53] Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., Martínez, C.M., Navarro, S., *Chemosphere*, 87 (2012) 954.
- [54] ShiTong, H., Jing, L., HaiLing, X., DaNian X., Yanjun Zuo., JianHong Z., *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 1165.
- [55] Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., Fernández-Alba A.R., *Chemosphere*, 83 (2011) 367.
- [56] Pareja, L., Pérez-Parada, A., Agüera, A., Cesio, V., Heinzen, H., Fernández-Alba, A.R., *Chemosphere* 87 (2012) 838.
- [57] Fenoll, J., Flores, P., Hellín P., Hernández, J., Navarro, S., *Journal of Environmental Sciences*, 26 (2014) 757.
- [58] Pirkanniemi K., Sillanpää M., *Chemosphere* 48 (2002) 1047.
- [59] Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 398.
- [60] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., *Progress Solid State Chemistry* 32 (2004) 33.
- [61] Turchi, C.S., Ollis, D.F., *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 178.
- [62] Minero, C., Catozzo, F., Pelizzetti, E., *Langmuir*, 8 (1992) 481.
- [63] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D. W., *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69.
- [64] Han, J., Qui, W., Gao, W., *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 115.
- [65] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1.
- [66] Bahnemann, D.W., Hilgendorff, M., Memming, R., *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 4265.
- [67] Monllor-Satoca, D., Gómez, R., González-Hidalgo, M., Salvador, P., *Catalysis Today*, 129 (2007) 247.
- [68] Byrne, J.A., Eggins, B. R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 457 (1998) 61.
- [69] Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 319.
- [70] Chen, X., Mao, S.S., *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2891.

- [71] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33.
- [72] Chen, X., Mao, S.S., *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2891.
- [73] Sin, J.C., Lam, S.M., Mohamed, A. R., Lee, K.R., *International Journal of Photoenergy*, (2012) ID 185159.
- [74] Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331.
- [75] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004) 219.
- [76] Foo, K.Y., Hameed, B. H., *Advances in Colloid and Interface Science*, 159 (2010) 130.
- [77] Aramendía, M.A., Marinas, A., Marinas, J.M., Moreno, J.M., Urbano, F.J., *Catalysis Today*, 101 (2005) 187.
- [78] D'Oliveira, J.C., Ai-Sayyed, G., Pichat, P., *Environmental Science and Technology*, 24 (1990) 990.
- [79] Ruey-Shin, J., Chin-Hone, C., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 989.
- [80] Herrmann, J.M., Guillard, C., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry*, 3 (2000) 417.
- [81] Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 209.
- [82] Reck, E., Richards, M., *Pigment and Resin Technology*, 28 (1999) 149.
- [83] Chen, Z., Li, W., Zeng, W., Li, M., Xiang, J., Zhou, Z., Huang, J., *Materials Letters*, 62 (2008) 4343.
- [84] Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 311.
- [85] Gomes da Silva, C.S.C., *Synthesis, spectroscopy and characterization of titanium dioxide based photocatalysts for the degradative oxidation of organic pollutants*, PhD Thesis, Faculty of Engineering, Porto (2008).
- [86] Górska, P., Zaleska, A., Kowalska, E., Klimczuk, T., Sobczak, J.W., Skwarek, E., Janusz, W., Hupka, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 440.

- [87] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515.
- [88] Hurum, D.C., Agrios, A.G., Gray, K.A., Rajh, T., Thurnauer, M.C., *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4545.
- [89] Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., Khataee, A.R., *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41 (2006) 1273.
- [90] Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poullos, I., Albanis, T., *Catalysis Today*, 124 (2007) 156.
- [91] Tomašević, A., Mijin, D., Gašić, S., Kiss, E., *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 22.
- [92] Muneer, M., Bahnemann, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 95.
- [93] Laoufi, N.A., Bentahar, F., *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 1947.
- [94] Swarnalatha, B., Anjaneyulu, Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223 (2004) 161.
- [95] Nezamzadeh-Ejhieh, A., Moeinirad, S., *Desalination*, 273 (2011) 248.
- [96] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., *Desalination*, 261 (2010) 3.
- [97] Mijin, D., Savić, M., Perović S., Smiljanić, A., Glavaški, G., Jovanović, M., Petrović, S., *Desalination* 249 (2009) 286.
- [98] ShiTong H., Jing L., HaiLing X., DaNian X., Yanjun Z., JianHong Z., *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1165.
- [99] Kusvuran, E., Samil, A., Atanur, O.M., Erbatur, O., *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 211.
- [100] Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M. M., *Catalysis Today*, 124 (2007) 133.
- [101] Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C., Fatta-Kassinos, D., *Water Research*, 44 (2010) 5450.
- [102] Toor, A.P., Verma, A., Jotshi, C.K., Bajpai, P.K., Singh, V., *Dyes and Pigments*, 68 (2006) 53.
- [103] Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., Giménez, J., *Water Research*, 42 (2008) 585.
- [104] Ishiki, R.R., Ishiki, H.M., Takashima, K., *Chemosphere*, 58 (2005) 1461.
- [105] Ren-Jang W., Ching-Chang C., Ming-Hung C., Chung-Shin L., *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 945.
- [106] Chen S., Liu Y., *Chemosphere*, 67 (2007) 1010.

- [107] Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z., *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 154.
- [108] Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.A., Flores, P., Navarri, S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238 (2012) 81.
- [109] Minero, C., Vione, D., *Applied Catalysis. B: Environmental*, 67 (2006) 257.
- [110] Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, F.J., *Water Research*. 37 (2003) 3180.
- [111] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 145.
- [112] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., *Chemical Reviews*, 95(1995) 69.
- [113] Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y., Ke, Q., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 142 (2001) 85.
- [114] Chen, S., Liu, Y., *Chemosphere*, 67 (2007) 1010.
- [115] Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D., *Journal of Environmental Management*, 80 (2006) 99.
- [116] Mahalakshmi, M., Banumathi A., Palanichamy, M., Murugesan, V., *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 240.
- [117] Zhu, X., Yuan, C., Bao, Y., Yang, J., Wu, Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (2005) 95.
- [118] Muneer, M., Bahnemann, D., *Water Science & Technology*, 44 (2001) 331.
- [119] Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., Muneer, M., Bahnemann, D. W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264 (2007) 66.
- [120] Singh, H. K., Muneer, M., Bahnemann, D., *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2 (2003) 151.
- [121] Osajima, J.A., Ishiki, H. M., Takashima, K., *Monatshefte für Chemie*, 139 (2008) 7.
- [122] Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M.A., *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 718.
- [123] San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., Çınar, Z., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139 (2001) 225.
- [124] Chen, S., Liu, Y., *Chemosphere*, 67 (2007) 1010.

- [125] Chu, W., Wong, C.C., *Water Research*, 38 (2004) 1037.
- [126] Muruganandham, M., Swaminathan, M., *Dyes and Pigments*, 68 (2006) 133.
- [127] Evgenidou, E., Bizani, E, Christophoridis, C. Fytianos, K., *Chemosphere*, 68 (2007) 1877.
- [128] Sohrabi, M.R., Davallo, M., Miri, M., *International Journal of ChemTech Research*, 1 (2009) 446.
- [129] Lin, C., Lin, K.S., *Chemosphere*, 66 (2007) 1872.
- [130] Šojić, D.V., Anderluh, V.B., Orčić, D.Z., Abramović, B.F., *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 94.
- [131] Habibi, M.H., Hassanzadeh, A., Mahdavi, S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (2005) 89.
- [132] Zhang, W., Li, Y., Su, Y., Mao, K., Wang, Q., *Journal of Hazardous Materials*, 215–216 (2012) 252.
- [133] Wang, C., Zhu, L., Wei, M., Chen, P., Shan, G., *Water Research*, 46 (2012) 845.
- [134] Guo, C., Ge, M., Liu, L., Gao, G., Feng, Y., Wang, Y., *Environmental Science and Technology*, 44 (2010) 419.
- [135] Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Yang, S., Chen, Y., *Journal of Photochemistry and PhotobiologyA: Chemistry*, 165 (2004) 201.
- [136] Wu, R.J., Chen, C.C., Lu, C.S., Hsu, P.Y., Chen, M.H., *Desalination*, 250 (2010) 869.
- [137] Santiago, D.E., Araña, J., González-Díaz, O., Alemán-Dominguez M.E., Acosta-Dacal, A.C., Fernandez-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., José, M., Doña-Rodríguez, J.M., *Applied Catalysis. B: Environmental*, 156–157 (2014) 284.
- [138] Kashif, N., Ouyang, F., *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 527.
- [139] Sheng, H., Ma, Q., Li, W., Ji, C., Chen, H., Zhao, *Applied Catalysis. B: Environmental*, 138–139 (2013) 212.
- [140] Liang, C., Su, H-W., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 5558.
- [141] Hazime, R., Nguyen., Q.H., Ferronato, C., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J.M., *Applied Catalysis. B: Environmental*. 144 (2014) 286.
- [142] Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J.M., Herrmann, J.M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 193.

- [143] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 513.
- [144] Yang, Y., Li, X.-J., Chen, J.-T., Wang, L.-Y., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (2004) 517.
- [145] Figueredo-Sobrinho, F., Souza Lucas, F., Pacheco Fill, T., Rodrigues-Filho, E., Helena Mascaro, L., Silva Casciano, P., Lima-Neto, P., Nunes Correia, A., *Electrochimica Acta*, 154 (2015) 278.
- [146] Comninellis, C., Chen G., (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, 2010.
- [147] Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swain, G. M., *Electrochemistry and the environment*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 1077.
- [148] da Silva, R. G. Aquino Neto, S., de Andrade, A. R., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (2011) 126.
- [149] Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M. J., Lopes, A., *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1464.
- [150] Wang, J., Sun, W., Zhang, Z., Zhang, X., Li, R., Ma, T., Zhang, P., Li, Y., *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, 272 (2007) 84.
- [151] Despić, A., *Elektrohemijske tehnike i tehnologije*, SANU, Beograd. 2005.
- [152] Brett, C.M.A., *Electrochemistry, Principles, Method and Applications*, 1993, (printed 2005), Oxford University Press
- [153] Panizza, M., Cerisola, G., *Electrochimica. Acta*, 48 (2003) 3491.
- [154] Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F.J., Natividad, R., Rodrigo, M.A., *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58 (2014) 256.
- [155] Awad, H.S., Abo Galwa, N., *Chemosphere* 61 (2005) 1327.
- [156] Carlos, A., Ferro, M-H.S., *Chemical Society Reviews.*, 35 (2006) 1324.
- [157] Mijin, D.Ž., Avramov Ivić, M.L., Onjia, A.E, Grgur, B. N., *Chemical Engineering Journal*, 204–206 (2012) 151.
- [158] Khalfaoui, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Oturan, N., Oturan, M.A., *Current Organic Chemistry*, 16 (2012) 2083.
- [159] Parsa, J.B., Abbasi, M., *Journal of Applied Electrochemistry*, 42 (2012) 435.
- [160] Rauf, M.A., Salman Ashraf, S., *Chemical Engineering Journal*, 151 (2009) 10.

- [161] Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schroöder, F., Rennau, J., *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 861.
- [162] Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E., *Applied Catalysis. B: Environmental*, 87 (2009) 105.
- [163] Yokley, R.A., Mayer, L.C., Huang, S-B., Vargo, J.D., *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 3754.
- [164] Zimmerman, L.R., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 1045.
- [165] Ahrens, W. H., Weed Science Society of America. *Herbicide Handbook*, 7th ed.; Ed.; Champaign, IL. (1994).
- [166] U.S. Environmental Protection Agency. Pesticide Fact Sheets Name of Chemicals Flufenacet; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, (1998).
- [167] Stamper, D.M., Tuovinen, O.H., *Critical Reviews in Microbiology*. 24 (1998) 1.
- [168] Thurman, E.M., Goolsby, D. A., Aga, D.S. Pomes, M.L. Meyer, M.T., *Environmental Science and Technology* 30 (1996) 569.
- [169] Widmer, S. K., Spalding, R. F., *Journal of Environmental Quality*, 24 (1995) 445.
- [170] Environmental risk limits for dimethenamid-P, RIVM Letter report 601716006/2008.
- [171] Spasojević, M.D., Krstajić, N.V., Jakšić M.M., *Journal of Molecular Catalysis*, 40 (1987) 311.
- [172] Grgur, B.N., Mijin, D.Ž., *Applied Catalysis. B: Environmental*, 147 (2014) 429.
- [173] Avramov Ivić M. L., Petrović, S.D., Mijin, D.Ž., Živković, P.M., Kosović, I.M., Drljević, K.M., Jovanović, M.B., *Electrochimica. Acta*, 51 (2006) 2407.
- [174] Jovanović, V.M., Avramov Ivić M., Petrović, S.D., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 60 (1995) 879.
- [175] Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 226.
- [176] Rabindranathan, S., Suja, D.P., Yesodharan, S., *Journal of Hazardous Materials*, 102 (2003) 217.
- [177] Abramović, B., Kler, S., Šojić, D., Laušević, M., Radović, T., Vione, D., *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 123.

- [178] Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khatae, A.R., Rasoulifard, M.H., International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering, 1 (2008) 24.
- [179] Fernandez-Ibanez, P., Malato, S., de las Nieves, F.J., Catalysis Today, 54 (1999) 195.
- [180] Glavaški, O., Petrović, S., Mijin, D., Jovanović, M., Dugandžić, A., Zeremski, T., Avramov Ivić, M., Electroanalysis, 26 (2014) 1877.
- [181] Rincon, A.-G., Pulgarin, C., Applied Catalysis. B: Environmental, 51 (2004) 283.
- [182] Zhang, W., An, T., Cui, M., Sheng, G., Fu, J., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80 (2005) 223.
- [183] Chan, Y., Tao, S., Dawson, R., Wong, P.K., Environmental Pollution, 131 (2004) 45.
- [184] Carlotti, M.E., Ugazio, E., Gastaldi, L., Sapino, S., Vione, D., Fenoglio, I., Fubini, B., Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 96 (2009) 130.
- [185] Chen, Y., Zhang, K., Zuo, Y., Science of the Total Environment, 463–464 (2013) 802.
- [186] Wang, Y., Lu, K., Feng, C., Journal of Rare Earths, 31 (2013) 360.
- [187] Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., Chemosphere, 46 (2002) 1173.
- [188] Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong, P.K., Applied Catalysis. B: Environmental, 46 (2003) 35.
- [189] Souissi, Y., Bourcier, S., Ait-Aissa, S., E, Bouchonnet S., Genty, C., Sablier, M., Journal of Chromatography A 1310 (2013) 98.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313011709 - cor0005>
<mailto:sophie.bourcier@dcmr.polytechnique.fr>
- [190] Bouchonnet, S., Bourcier, S., Souissi, Y., Genty, C., Sablier, M., Roche, P., Boireau, V., Ingrand, V., Journal of Mass Spectrometry, 47 (2012) 439.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313011709 - cor0005>
<mailto:sophie.bourcier@dcmr.polytechnique.fr>
- [191] Tomašević, A.V., Avramov Ivić, M.L., Petrović, S.D., Jovanović, M.B., Mijin, D.Ž., Journal of the Serbian Chemical Society, 74 (2009) 573.

7. BIOGRAFIJA KANDIDATA

Kandidat Olivera Glavaški rođena je 22.03.1973. godine u Novom Sadu. Osnovnu školu završila je u Novom Bečeju, nakon čega školovanje nastavlja u Novom Sadu, gde završava Gimnaziju „Jovan Jovanović Zmaj“, smer: Saradnik u prirodnim naukama. Diplomirala je na Prirodno matematičkom fakultetu – Instituta za hemiju u Novom Sadu 1997. godine sa prosečnom ocenom 8,48. Iste godine započinje svoj radni odnos u farmaceutsko-hemijskoj industriji Hemofarm A.D., kao stručni saradnik za hemiju Fabrike za proizvodnju sredstava za zaštitu bilja Hemovet. Uspostavljanjem kontrole kvaliteta za praćenje licencnih tehnologija pesticidnih formulacija, 2005. godine imenovana je za rukovodioca službe kontrole kvaliteta. Najvažniji segment službe bilaje Hemovet laboratorija za ispitivanje pesticida, koja je pod njenim rukovodstvom 2008. godine akreditovana prema standardu SRPS ISO 17025. Ovim je postala prva akreditovana laboratorija za ispitivanje u sferi privredne delatnosti, a četvrta u Republici Srbiji. Tokom višegodišnjeg radnog iskustva u Hemovet laboratoriji saradivala je i bila pod stručnim nadzorom renomiranih stranih proizvođača pesticida (BASF, SINGENTA, SINTEZIJA) po čijim licencama i standardima je proizvodila fabrika Hemovet.

2009. godine svoju radnu karijeru nastavlja u Galenici-Fitofarmaciji A.D., sa sedištem u Zemunu u akreditivanoj laboratorija gde, obzirom na stečeno iskustvo u analitici, radi na praćenju i usavršavanju razvojne metodologije ispitivanja pesticida.

Krajem decembra 2009. godine počinje sa radom u međunarodno priznatoj laboratorija za ispitivanje namirnica za ljudsku upotrebu, poljoprivrednih proizvoda, tekstila i mineralnih đubriva SGS Multilab sa predstavništvom u Novom Sadu.

2010. godine nastavlja sa radom u JKP „Vodovod i kanalizacija“ Novi Sad na funkciji pomoćnika direktora za kontrolu kvaliteta, gde u cilju obezbeđenja kvaliteta vode za piće kao osnovnog ljudskog dobra postavlja za cilj akreditaciju Laboratorije za ispitivanje vode za piće, koji biva i realizovan.

2013. godine nastavlja profesionalnu karijeru u Laboratoriji za zemljište i agroekologiju – Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu kao saradnik za laboratorijske poslove i odgovorno lice sistema kvaliteta Laboratorije, koja u svom obimu broji preko sto metoda na predmetima ispitivanja pesticida, đubriva, zemljišta, vode i biljnog materijala.

Od 2015. godine je u radnom odnosu u DP NOVI SAD-GAS-u, na poslovima tehničkog rukovodioca akreditovane Laboratorije za hemijska i mehanička ispitivanja i Laboratorije za overavanje merila.

Doktorske studije na studijskom programu hemije i hemijske tehnologije Tehnološko-Metalurškom Fekultetu u Beogradu upisuje školske 2007/2008, pod mentorstvom Prof. Dr Slobodana Petrovića. Položila je sve planom i programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 9,42 uključujući i odbranjen završni ispit.

Objavljeni i saopšteni rezultati koji čine deo teze

M21. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1.O. S. Glavaški, S. D. Petrović, D. Ž. Mijin, M. B. Jovanović, A. M. Dugandzić, T. M. Zeremski, M. L. Avramović, *Electrochemical Degradation of the Pesticide Dimethenamid-P at Gold, DSA Platinum and Ruthenium Oxide Electrodes in Different Electrolytes*, *Electroanalysis* 26(9) (2014) 1877-1880.

M23. Rad u međunarodnom časopisu

1.Glavaški, O.S., Petrović, S.D., Rajaković-Ognjanović, V.N., Zeremski, T.M., Dugandzić, A.M., Mijin, D.Ž., *Photodegradation of Dimethenamid-P in Deionised and Ground Water*, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2015 OnLine-First (00):25-25, DOI:10.2298/CICEQ150608025G.

M33. Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja štampano u celini

1. **Glavaški O.**, Mijin D., Dugandžić A., Avramov Ivić M., Petrović S.: *Degradation of Acetamide Pesticides in Water by Photocatalytic and Electrochemical Processes*, 14th International Conference „Research and Development in Mechanical Industry“ RaDMI 2014, Volume II, pp. 843-847, 18-21 September 2014, Topola, Serbia.

M34. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu:

1. Milka L. Avramov Ivić, **Olivera Glavaški**, Branimir N. Grgur, Dušan Ž. Mijin, Ana Dugandžić, Slobodan D. Petrović: *Electrochemical Activity and Degradation of Dimethenamide-P*, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Ubiquitous Electrochemistry, s12-012, 31 August - 5 September, 2014, Lausanne, Switzerland.

2. Anđelka Tomašević, Slavica Gašić, Dušan Mijin, Slobodan Petrović, Ana Dugandžić, **Olivera Glavaški**: *Application of photochemical processes for removal of sulfonylurea and chloroacetamide residues from water*, VII Congress on plant protection „Integrated Plant Protection Knowledge – Based Step Towards Sustainable Agriculture, Forestry and Landscape Architecture“, Book of Abstracts, pp.343-344, 24-28. November, 2014, Zlatibor, Serbia.

8. IZJAVA O AUTORSTVU

Potpisani-a OLIVERA S. GLAVAŠKI _____

broj upisa 4035 / 2014 (studenti upisuju br.indeksa, a doktorandi koji su direktno prijavili doktorsku disertaciju ostavljaju prazno)

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

**PROUČAVANJE DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P U VODENOJ
SREDINI RAZLIČITIM FIZIČKO-HEMIJSKIM METODAMA**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 16. 10. 2015.



9. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE

Ime i prezime autora OLIVERA S. GLAVAŠKI _____

Broj upisa 4035/2014

Studijski program HEMIJA

Naslov rada PROUČAVANJE DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P U
VODENOJ SREDINI RAZLIČITIM FIZIČKO-HEMIJSKIM
METODAMA

Mentor DR SLOBODAN D. PETROVIĆ

Слободан Петровић

Potpisana OLIVERA S. GLAVAŠKI

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 16.10.2015.

Olivera Glavaški

10. IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

PROUČAVANJE DEGRADACIJE DIMETENAMIDA-P U VODENOJ SREDINI RAZLIČITIM FIZIČKO-HEMIJSKIM METODAMA

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Beogradu, 16. 10. 2015.

Potpis doktoranda

Olivera Glavaški