



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Marina Lazarević

Fotokatalitička aktivnost modifikovanih
nanokompozita u razgradnji odabranih
herbicida iz grupe triketona

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2021.



UNIVERZITET U
NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET

Departman za hemiju, biohemiju
i zaštitu životne sredine



**FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST
MODIFIKOVANIH
NANOKOMPOZITA U RAZGRADNJI
ODABRANIH HERBICIDA IZ GRUPE
TRIKETONA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
Prof. dr Daniela Šojić Merkulov

Kandidat:
Marina Lazarević

Novi Sad, 2021. godine

Doktorsku disertaciju posvećujem uspomeni na oca

Doktorska disertacija pod naslovom „**Fotokatalitička aktivnost modifikovanih nanokompozita u razgradnji odabranih herbicida iz grupe triketona**” rađena je na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

Želim da izrazim izuzetnu zahvalnost mentorki **dr Danieli Šojić Merkulov**, redovnom profesoru, koja je predložila temu i rukovodila radom. Najlepše i najiskrenije joj se zahvaljujem na savetima, podršci, motivaciji i nesebičnoj pomoći pri izradi ove doktorske disertacije. Takođe, hvala joj na poverenju i svim sugestijama koje mi je pružila u toku doktorskih studija, prilikom eksperimentalnog rada, kao i pri pisanju ove disertacije.

Najiskreniju zahvalnost dugujem **dr Vesni Despotović**, vanrednom profesoru, na savetima, podršci i pomoći koju mi je pružala tokom izrade eksperimentalnog dela rada, kao i pri pisanju rada.

Najtoplije se zahvaljujem **dr Nini Finčur**, docentu, na interesovanju, korisnim savetima, podršci i sugestijama pri pisanju rada.

Iskreno se zahvaljujem **dr Aleksandru Đorđeviću**, redovnom profesoru, na interesovanju i korisnim savetima tokom izrade, kao i pisanja rada.

Koristim priliku da se zahvalim i **dr Jaroslavi Švarc-Gajić**, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, na interesovanju i korisnim savetima tokom pisanja rada.

Takođe bih želela da se zahvalim i **dr Dragani Četojević-Simin**, naučnom savetniku Medicinskog fakulteta Instituta za onkologiju Vojvodine, za izvedene eksperimente toksičnosti.

Zahvaljujem se svojim **kolegama, prijateljima** i svima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj **porodici**, koja mi je dala podstrek da istrajem u pisanju ovog rada. Veliku zahvalnost dugujem mom **mužu Aleksandru**, koji mi je svojom nesebičnom ljubavlju, podrškom i savetima, pomogao da privedem kraju pisanje doktorske disertacije. Takođe se zahvaljujem i mojoj **sestri Mihaeli David Tarbuk** na velikoj pomoći oko sređivanja slika i motivaciji. Pored toga jedno veliko hvala **mami**

Dojni na podršci i konstantnoj motivaciji koju mi je davala. Veliku zahvalnost dugujem svojoj deci **Mihajlu** i **Alekseju** koji su mi pružili ljubav i nisu mi dopustili da odustanem u teškim trenucima. Na kraju jedno veliko hvala dugujem mom **tati Julijanu** koji me je ohrabrio da upišem doktorske studije.

Disertacija je rađena u okviru projekta „Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine” (ON 172042), koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kao i u okviru kratkoročnih projekata „Primena polianilin/TiO₂ nanočestičnih fotokatalizatora za uklanjanje organskih polutanata iz vode i procena njihove toksičnosti” (114-451-1504/2014-03) i „Poređenje fotokatalitičke efikasnosti Zr/Fe₃O₄ i Si/ZrO₂ nanoprahova u razgradnji biološki aktivnih jedinjenja prisutnih u životnoj sredini primenom simuliranog sunčevog zračenja” (142-451-2727/2017-01/01) koji su finansirani od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučno-istraživačku delatnost APV.

Lista skraćenica

ACN – Acetonitril
ANI – Anilin
ANOVA – Analiza varijanse
BET – Brunauer-Emmett-Teller-ova metoda
DDV – Dva puta destilovana voda
DLS – Dinamičko rasejanje svetlosti (eng. Dynamic Light Scattering)
DRS – Difuziono-refleksiona spektroskopija (eng. Diffuse Reflectance Spectroscopy)
 e^- – Elektron
EDTA – Etilendiamintetrasirćetna kiselina
EDX – Elektronska disperziona spektroskopija (eng. Energy Dispersive Spectroscopy)
 e^- - h^+ – Elektron–šupljina
ELS – Elektroforetsko rasejanje svetlosti (eng. Electrophoretic Light Scattering)
FNP – Fulerenol nanočestice (eng. Fullerene Nanoparticles)
 h^+ – Šupljina u valentnoj zoni
H-4-II-E – Epitelni karcinom jetre pacova
HepG2 – Čelijska linija humanog karcinoma jetre
HOMO – Najviša zauzeta molekulska orbitala (eng. Highest Occupied Molecular Orbital)
HRTEM – Visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (eng. High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
HT-29 – Humani adenokarcinom
I – Intermedijer
ICP-OES – Optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (eng. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
IET – Izoelektrična tačka
 k' – Pravidna konstanta brzine reakcije
L-H – Langmuir–Hinshelwood-ov model
LUMO – Najniža slobodna molekulska orbitala (eng. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MRC-5 – Humani fetalni fibroblasti pluća
MS – Srednji kvadrat (eng. Mean Square)
Neuro-2a – Neuroblastoma miša
NIR – Blisko infracrveno zračenje (eng. Near Infrared Radiation)
P – Polutant
PANI – Polianilin
 pK_a – Kiselinska konstanta disocijacije
R – Brzina hemijske reakcije
 r – Koeficijent korelacije
SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. Scanning Electron Microscopy)
SS – Suma kvadrata (eng. Sum of Squares)
STEM-EDX – Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija sa elektronskom disperzionom spektroskopijom (eng. Scanning Transmission Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)
STEM-HAADF – Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija sa visokouganim kružnim tamnim poljem (eng. Scanning Transmission Electron Microscopy with High-Angle Annular Dark-Field)
TEM – Transmisioni elektronski mikroskop (Transmission Electron Microscopy)
THF – Tetrahidrofur

THF-nC₆₀ – Fuleren sa tetrahidrofuranom
TiO₂-D – TiO₂ Degussa P25
TiO₂-H – TiO₂ Hombikat
TOC – Ukupni organski ugljenik (eng. Total Organic Carbon)
UFLC – Ultra brza tečna hromatografija (eng. Ultra Fast Liquid Chromatography)
UV – Ultraljubičasto zračenje (eng. Ultraviolet)
UVA – Ultraljubičasto zračenje u oblasti talasnih dužina od 320-400 nm
Vis – Vidljivo zračenje (eng. Visible)
XRD – Rendgenska strukturna analiza (eng. X-Ray Diffraction)
β-CD-Au I – Modifikovan β-cicludekstrinima sa Au pri odnosu 1:1
β-CD-Au II – Modifikovan β-cicludekstrinima sa Au pri odnosu 2:1
BrO₂[•] – Bromatni radikal
HO₂[•] – Peroksilni radikal
SO₄^{•-} – Sulfatni radikal-anjon
O₂^{•-} – Superoksidni radikal-anjon
•OH-radikal – Hidroksilni radikal

ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Марина Лазаревић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	Др Даниела Шојић Меркулов, редовни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду
Наслов рада:	Фотокаталитичка активност модификованих наноконтролита у разградњи одабраних хербицида из групе трикетона
Језик публикације (писмо):	Српски језик (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 255 Поглавља 6 Референци 340 Табела 60 Слика 129 Графикона Прилога
Научна област:	Хемија
Ужа научна област:	Аналитичка хемија
Кључне речи / предметна одредница:	Фотокаталитичка разградња, хербициди из групе трикетона, сулкотрион, мезотрион, темботрион, модификовани катализатори, токсичност, механизам, потпуни факторијални дизајн, фракциони факторијални дизајн
Резиме на језику рада:	Због велике примене хербицида у пољопривреди, услед спирања са површине земљишта и биљака или доношењем ветром услед прскања, ове супстанце могу доспети у површинске и подземне воде, при чему их на тај начин загађују. Једна од метода која се показала ефикасном у уклањању хербицида из воде је фотокаталитичка разградња применом различитих полупроводника као катализатора. Истраживања везана за ову докторску дисертацију су везана за фотокаталитичку разградњу три хербицида из групе трикетона, сулкотрион, мезотрион и темботрион, у присуству модификованих и немодификованих катализатора применом УВ или симулираног сунчевог зрачења. Испитана је стабилност сулкотриона, мезотриона и темботриона у мраку и приликом озрачивања УВ и симулираним сунчевим зрачењем. У случају фотокаталитичке разградње сулкотриона коришћени су катализатори TiO_2 модификовани полианилином (ПАНИ), затим катализатори на бази ZrO_2 , као и комерцијално доступни TiO_2 Дегусса П25 и TiO_2 Хомбикат. На примеру разградње мезотриона коришћени су TiO_2 /ПАНИ, TiO_2 Хомбикат модификован различитим наночестицама, као што су фулерен са

¹Аутор докторског уметничког пројекта потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штампаном и електронском облику и не кориче се са тезом.

	тетрахидрофураном, фулеренол наночестице, различитим наночестицама злата, као и комерцијално доступни TiO ₂ Degussa P25 и ZnO. Надаље, у случају темботриона, коришћени су новосинтетисани катализатори TiO ₂ , ZnO и MgO, као и TiO ₂ Хомбикат модификован β-циклодекстринима са Au при односу 1:1 и 2:1. Такође су испитани и утицаји природних вода, различитих фактора који утичу на разградњу, степен минерализације, токсичност и механизам разградње путем радикала и шупљина, а поред тога су идентификовани и интермедијери настали у току фотокаталитичке разградње сулкотриона, мезотриона и темботриона. Надаље, у случају мезотриона и темботриона примењен је факторијални дизајн експеримената за бољу процену статистички значајних фактора и интеракција.
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	23.11.2017.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	Председник: др Александар Ђорђевић, редовни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду Ментор: др Даниела Шојић Меркулов, редовни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду Члан: др Весна Деспотовић, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду Члан: др Нина Финчур, доцент, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду Члан: др Јарослава Шварц-Гајић, редовни професор, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду
Напомена:	

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Marina Lazarević
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr. Daniela Šojić Merkulov, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Photocatalytic activity of modified nanocomposites in degradation of selected triketon herbicides
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 255 Chapters 6 References 340 Tables 60 Illustrations 129 Graphs Appendices
Scientific field:	Chemistry
Scientific subfield:	Analytical chemistry
Subject, Key words:	Photocatalytic degradation, triketon herbicides, sulcotrione, mesotrione, tembotrione, modified catalysts, toxicity, mechanism, full factorial design, fractional factorial design
Abstract in English language:	Due to the large application of herbicides in agriculture, washing off from the surface of soil and plants or drift in the wind during spraying, these substances can reach surface and groundwaterc polluting them. One of the methods that was shown to be effective in removing herbicides from water is photocatalytic degradation using various semiconductors as catalysts. Research of this doctoral dissertation is related to the photocatalytic degradation of three herbicides from the group of triketone, sulcotrione, mesotrione and tembotrione, in the presence of modified and unmodified catalysts using UV or simulated solar irradiation. The stability of sulcotrione, mesotrione and tembotrione in the dark and under UV and simulated solar irradiation was examined. During photocatalytic degradation in the case of sulcotrione, TiO ₂ catalysts modified with polyaniline (PANI), catalysts based on ZrO ₂ , as well as commercially available TiO ₂ Degussa P25 and TiO ₂ Hombikat were used. TiO ₂ /PANI, TiO ₂ Hombikat modified with various nanoparticles, such as fullerene with tetrahydrofuran, fullerenol nanoparticles, various gold nanoparticles, as well as commercially available TiO ₂ Degussa P25 and ZnO were used on the example of mesotrione degradation. Furthermore, in the case of tembotrione, newly synthesized catalysts TiO ₂ , ZnO and MgO were used, as well as TiO ₂ Hombikat modified with β-cyclodextrins with Au ratio of 1:1

² The author of doctoral art project has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

5B – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

	and 2:1. The influence of natural waters matrix, various factors influencing the degradation, degree of mineralization, toxicity and the mechanism of degradation by radicals and holes were also examined, and the intermediates formed during photocatalytic degradation of sulcotrione, mesotrione and tembotrione were identified. Furthermore, in the case of mesotrione and tembotrione, a factorial design of experiments was applied to better assess statistically significant factors and interactions.
Accepted on Scientific Board on:	23.11.2017.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	President: Dr. Aleksandar Djordjevic, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Supervisor: Dr. Daniela Šojić Merkulov, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: Dr. Vesna Despotović, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: Dr. Nina Finčur, Assistant Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Member: Dr. Jaroslava Švarc-Gajić, Full Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad
Note:	

SADRŽAJ

REZIME.....	1
SUMMARY	3
1. UVOD	5
2. TEORIJSKI DEO.....	9
2.1. Napredni procesi oksido-redukcije	9
2.1.1. Homogene reakcije	10
2.1.1.1. UV/H ₂ O ₂	10
2.1.1.2. Fentonov i foto-Fentonov proces	11
2.1.2. Heterogena fotokataliza	14
2.1.2.1. Mehanizam heterogene fotokatalize	18
2.1.2.2. Kinetika heterogene fotokatalize.....	22
2.1.2.3. Faktori koji utiču na kinetiku heterogene fotokatalize	23
2.2. Fotokatalitička svojstva TiO ₂ katalizatora i njegovih modifikacija	33
2.2.1. TiO ₂ modifikovan polianilinom	38
2.2.2. TiO ₂ modifikovan nanočesticama fulerena i fulerenola.....	41
2.2.3. TiO ₂ modifikovan nanočesticama zlata	44
2.3. Fotokatalitička svojstva ZnO katalizatora	48
2.4. Fotokatalitička svojstva MgO katalizatora	51
2.5. Fotokatalitička svojstva i modifikacija ZrO ₂ katalizatora	54
2.6. Osobine herbicida iz grupe triketona.....	56
2.6.1. Sulkotrion.....	57
2.6.2. Mezotrion	60
2.6.3. Tembotrion.....	62
2.7. Faktorijalni dizajn eksperimenata	65
2.7.1. Potpuni faktorijalni dizajn	66
2.7.2. Frakcioni faktorijalni dizajn.....	74
3. EKSPERIMENTALNI DEO	79
3.1. Hemikalije i rastvori	79
3.2. Fotokatalizatori	83
3.3. Priprema uzoraka i ozračivanje	97

3.4.	Eksperimentalni dizajn.....	99
3.5.	Analitički postupci.....	103
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	107
4.1.	Stabilnost i razgradnja sulkotriona.....	107
4.1.1.	Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ katalizatora modificiranog polianilinom.....	110
4.1.2.	Fotokatalitička aktivnost ZrO ₂ /Fe ₃ O ₄	128
4.2.	Stabilnost i razgradnja mezotriona.....	134
4.2.1.	Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ katalizatora modificiranog polianilinom.....	138
4.2.2.	Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ -H katalizatora modificiranog nanočesticama fulerena i fulerenola.....	142
4.2.3.	Potpuni faktorialni dizajn eksperimenata fotokatalitičke razgradnje mezotriona	159
4.2.4.	Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ -H katalizatora modificiranog nanočesticama zlata	168
4.2.5.	Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ -D i ZnO u prirodnim vodama	181
4.3.	Stabilnost i razgradnja tembotriona.....	187
4.3.1.	Fotokatalitička aktivnost novosintetisanih TiO ₂ , ZnO i MgO katalizatora	190
4.3.2.	Frakcioni faktorialni dizajn eksperimenata uklanjanja tembotriona primenom TiO ₂ -H katalizatora modificiranog nanočesticama zlata	196
4.3.3.	Potpuni faktorialni dizajn eksperimenata uklanjanja tembotriona primenom TiO ₂ -H	206
4.3.4.	Uticaj različitih faktora na fotokatalitičku razgradnju tembotriona.....	212
5.	ZAKLJUČAK.....	223
6.	LITERATURA.....	227

REZIME

Primena herbicida u poljoprivredi se iz dana u dan povećava, što može da predstavlja ozbiljan problem u pogledu očuvanja životne sredine. Zbog velike stabilnosti, usled spiranja sa površine zemljišta i biljaka, a takođe i usled nanošenja vetrom pri zaprašivanju, mogu dospeti u površinske i podzemne vode i kontaminirati ih. Kao jedna od efikasnih metoda za razgradnju herbicida iz vode se pokazala heterogena fotokataliza primenom različitih poluprovodnika kao katalizatora.

U okviru ove doktorske disertacije najpre je ispitana stabilnost polaznih jedinjenja, (sulkotriona, mezotriona i tembotriona) u mraku, kao i primenom UV i simuliranog sunčevog zračenja. Nakon toga je ispitana efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona primenom različitih novosintetisanih i komercijalno dostupnih katalizatora sa UV ili simuliranim sunčevim zračenjem. Nadalje, primenom najefikasnijih novosintetisanih katalizatora sa polianilinom TP-150 i čistog TiO_2 u razgradnji polaznog jedinjenja i mineralizaciji, ispitan je uticaj matriksa prirodnih voda, citotoksičnost i mehanizam razgradnje. Mehanizam razgradnje je ispitan dodatkom hvatača reaktivnih vrsta, pri čemu su rezultati ukazali da je značaj aktivnih radikala i šupljina sledeći: $\text{h}^+ > \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}} > \bullet\text{OH}_{\text{slobodni}}$. Ustanovljeno je da prilikom fotokatalitičke razgradnje sulkotriona u prisustvu TP-150 i TiO_2 nastaju četiri i tri intermedijera, redom. Pored toga dodatak elektron-akceptora H_2O_2 je ukazao na smanjenje, a KBrO_3 na povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje sulkotriona. U slučaju katalizatora na bazi ZrO_2 kao najefikasniji sistem se pokazao 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ u prisustvu H_2O_2 pri pH 2,8. Pri ispitivanju razgradnje u prirodnim vodama pri navedenim eksperimentalnim uslovima uočena je slična efikasnost kao u dva puta destilovanoj vodi.

U slučaju mezotriona poboljšanje efikasnosti razgradnje u prisustvu TiO_2 Hombikat ($\text{TiO}_2\text{-H}$) je postignuto modifikacijom katalizatora sa nanočesticama fulerenola (FNP) ili nanočesticama zlata. Mehanizam razgradnje mezotriona u slučaju najefikasnijeg sistema $\text{TiO}_2\text{-H/FNP}$ je ukazao na to da se glavni put razgradnje odvija preko h^+ . Nadalje, u slučaju modifikacije katalizatora sa FNP prisustvo elektron-

akceptora (H_2O_2 i KBrO_3) je uticalo na povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje. Pored toga, stepen mineralizacije je bio veći u svim sistemima u kojima je dodat FNP sa elektron-akceptorima u odnosu na sisteme bez FNP. $\text{TiO}_2\text{-H}$ je modifikovan i različitim nanočesticama zlata (Au nanočestice, Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ i Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$). Dodatak svih vrsta nanočestica Au je uticao na povećanje efikasnosti razgradnje mezotriona pri određenom odnosu Au i $\text{TiO}_2\text{-H}$, pri masenoj koncentraciji $0,5 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$, dok pri masenoj koncentraciji $2,0 \text{ mg/cm}^3$ nije uočen uticaj na efikasnost razgradnje. Povećanje efikasnosti u najvećoj meri su pokazale nanočestice Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Pored toga, ispitan je i stepen mineralizacije u slučaju najefikasnijih sistema, pri čemu su pri masenoj koncentraciji od $0,5 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$, nanočestice Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ i Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ uticale na poboljšanje stepena mineralizacije, slično kao u slučaju odgovarajućeg sistema sa masenom koncentracijom od $2,0 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$. Nadalje, mehanizam putem reaktivnih vrsta na početku ozračivanja (do 30 min) prati redosled $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}} \leq \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}}$, a nakon 30 min ozračivanja glavni put razgradnje je bio preko h^+ i u manjoj meri preko $\bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}}$, dok $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}}$ nisu ispoljili uticaj. U slučaju identifikacije intermedijera, ustanovljeno je da prilikom fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu $2,43 \times 10^{-3} \%$ Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH/TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) nastaju četiri intermedijera.

U slučaju tembotriona ispitana je fotokatalitička razgradnja u prisustvu novosintetisanih katalizatora TiO_2 , ZnO i MgO , kao i komercijalno dostupnih katalizatora TiO_2 Degussa P25, $\text{TiO}_2\text{-H}$ i ZnO primenom UV ili simuliranog sunčevog zračenja. U slučaju komercijalnih katalizatora efikasnost razgradnje tembotriona je bila veća u odnosu na novosintetisane katalizatore. Da bi se poboljšala efikasnost fotokatalitičke razgradnje dodat je $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Nadalje, u slučaju najefikasnijeg sistema sa TiO_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ identifikovana su četiri intermedijera nastala u toku fotokatalitičke razgradnje. Pored toga, frakcioni faktorijalni dizajn je bio korišćen za ispitivanje sedam faktora koji utiču na efikasnost uklanjanja tembotriona, a to su: masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ (A), koncentracija KBrO_3 (B), vrsta β -ciklodekstrina sa Au (μl) (C), odsustvo/prisustvo produvanja O_2 (D), mešanje ili sonifikovanje pre ozračivanja (E), mešanje u toku i 5 min pre ozračivanja (F) i zapremina rastvora (G), pri čemu su u uklanjanju tembotriona najveći uticaj imali glavni faktori A, B, D i F i interakcija AB. Nadalje, redosled uticaja reaktivnih vrsta za optimalne vrednosti faktora je bio sledeći: $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}} \ll \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}} \ll \text{O}_2^{\bullet-}$.

SUMMARY

The use of herbicides in agriculture is increasing day by day, which can be a serious problem in terms of environmental protection. Because of their great stability, due to washing off from the surface of the soil and plants, and also due to the drift in the wind during spraying, they can reach surface and groundwater and contaminate them. Photocatalysis using various semiconductors as catalysts has been shown to be one of the effective methods for the degradation of herbicides in water.

Within this doctoral dissertation, the stability of the starting compounds (sulcotrione, mesotrione and tembotrione) in the dark and using UV and simulated solar radiation was examined. The efficiency of photocatalytic degradation of sulcotrione was then investigated using various newly synthesized and commercially available catalysts with UV or simulated solar radiation. Furthermore, using the most efficient newly synthesized catalysts with polyaniline TP-150 and pure TiO₂, in the degradation of the starting compound and mineralization, the influence of natural waters matrix, cytotoxicity and degradation mechanism were examined. The degradation mechanism was investigated by the addition of scavengers of reactive species, and the results indicated that the significance of active radicals and holes was as follows: $h^+ > \bullet OH_{adsorbed} > \bullet OH_{bulk}$. In the case of identification of intermediates, it was found that during photocatalytic degradation of sulcotrione in the presence of TP-150 and TiO₂, four and three intermediates were formed, respectively. In the case of ZrO₂-based catalysts, 19% ZrO₂/Fe₃O₄ in the presence of H₂O₂ at pH-value 2.8 proved to be the most efficient system. Furthermore, when testing the degradation in natural waters under mentioned experimental conditions, a similar efficiency was observed as in the double distilled water.

In the case of mesotrione, an improvement in the degradation efficiency in the presence of TiO₂ Hombikat (TiO₂-H) was achieved by modifying the catalyst with fulleranol (FNP) or gold nanoparticles. The mechanism of mesotrione degradation using the most efficient TiO₂-H/FNP system via radicals and holes indicated that the main degradation path was via holes. Furthermore, in the case of catalyst modification with

FNP, the presence of electron acceptors (H_2O_2 and KBrO_3) increased the efficiency of photocatalytic degradation. In addition, mineralization was higher in all systems in which FNP with electron acceptors was added compared to systems without FNP. $\text{TiO}_2\text{-H}$ was also modified with different gold nanoparticles (Au nanoparticles, Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ and Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$). All types of Au nanoparticles increased the efficiency of mesotrione degradation at a certain ratio of Au and $\text{TiO}_2\text{-H}$, at a loading of 0.5 mg/cm^3 $\text{TiO}_2\text{-H}$, while at loading of 2.0 mg/cm^3 no effect on the degradation efficiency was observed. The largest increase in efficiency was shown by Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ nanoparticles. In addition, mineralization was examined in the case of the most efficient systems, where at loading of 0.5 mg/cm^3 $\text{TiO}_2\text{-H}$, Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ and Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ improved mineralization and it was similar to the corresponding systems at loading of 2.0 mg/cm^3 . Furthermore, the mechanism via reactive species at the beginning of irradiation (up to 30 min) followed the sequence $\bullet\text{OH}_{\text{bulk}} \leq \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbed}}$, and after 30 min of irradiation the main degradation path was via holes and to a lesser extent via $\bullet\text{OH}_{\text{adsorbed}}$, while $\bullet\text{OH}_{\text{bulk}}$ had no effect. In the case of identification of intermediates, it was found that during photocatalytic degradation of mesotrione in the presence of $2.43 \times 10^{-3}\%$ Au-S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH/TiO}_2\text{-H}$ (0.5 mg/cm^3), four intermediates were formed.

In the case of tembotrione, photocatalytic degradation was examined in the presence of newly synthesized TiO_2 , ZnO and MgO catalysts, as well as commercially available catalysts TiO_2 Degussa P25, $\text{TiO}_2\text{-H}$ and ZnO with UV or simulated solar radiation. In the case of commercial catalysts, the degradation efficiency of tembotrion was higher compared to the newly synthesized catalysts. To improve the efficiency of photocatalytic degradation, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was added. Furthermore, in the case of the most efficient system with TiO_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, four intermediates formed during photocatalytic degradation were identified. In addition, the fractional factorial design was used to examine seven factors influencing the removal of tembotrion, namely: loading of $\text{TiO}_2\text{-H}$ (A), concentration of KBrO_3 (B), type of β -cyclodextrin with Au (μl) (C), absence/presence of O_2 purging (D), stirring or sonication before irradiation (E), stirring during and 5 min before irradiation (F) and volume of solution (G). The influence on tembotrion removal had factors A, B, D and F and the interaction AB. Furthermore, the order of influence of reactive species for optimal factor values was as follows: $\bullet\text{OH}_{\text{bulk}} \ll \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbed}} \ll \text{O}_2^{\bullet-}$.

1. UVOD

U današnje vreme nezagađena voda je postala deficitaran resurs zbog velikog napretka u ekonomiji, poljoprivredi i industriji. Voda se koristi u mnogim sektorima kao što su proizvodna industrija, poljoprivreda, domaćinstvo i transport (Pal et al., 2014; Tijani et al., 2016). Veliku zabrinutost prouzrokuju nedavno detektovani perzistentni organski polutanti koji zagađuju životnu sredinu. Ovi polutanti su u većini slučajeva ispuštani u životnu sredinu dugi niz godina, od kada su bili otkriveni (oko 1800-te godine) (Miraji et al., 2016). Razvojem analitičkih instrumenata omogućena je detekcija kontaminanata pri veoma niskim koncentracijama ng/dm^3 pa je samim tim povećana svest javnosti o njihovom prisustvu u životnoj sredini (Glassmeyer et al., 2017; Miraji et al., 2016).

Otkriće pesticida u 20. veku je dovelo do jeftinije proizvodnje hrane, a samim tim i do povećanja broja stanovništva u svetu. Sa otkrićem pesticida, tradicionalno gajenje poljoprivrednih kultura je zamenjeno konvencionalnim koje podrazumeva korišćenje hemijskih đubriva i pesticida. Jedna od mana konvencionalne poljoprivrede je kontaminacija životne sredine pesticidima zbog intenzivne i ciljane primene (Nunes et al., 2013). Velika primena pesticida u poljoprivredi, neadekvatno skladištenje ili odlaganje, prouzrokuju kontaminaciju zemljišta, podzemnih voda, jezera, reka, kišnice i vazduha. U nekim slučajevima koncentracija pesticida u poljoprivrednim otpadnim vodama može dostići čak i do 500 mg/dm^3 što može izazvati probleme u životnoj sredini. Efekti hroničnog, subletalnog izlaganja kombinacijama herbicida i drugih ksenobiotika, uprkos potencijalnom riziku po ljudsko zdravlje i životnu sredinu, u nedovoljnoj meri su ispitani (Bhat et al., 2015; Islam et al., 2018). Među mogućim hroničnim efektima koje mogu izazvati su kancerogeneza (Ito et al., 1996), neurotoksičnost (Bjørning-Poulsen et al., 2008; Costa et al., 2008; Leung et al., 2019), uticaj na reprodukciju (Bloom et al., 2009; Chen et al., 2018; Shojaei Saadi i Abdolahi 2012) i teratogeni uticaj (Gilden et al., 2010). Zbog toga su poslednjih godina uvedene preporuke za smanjenje zagađenja, kao što su upotreba manjih doza pesticida, manje toksičnih supstanci i zabrana korišćenja veoma toksičnih pesticida (Nunes et al., 2013).

Različiti evropski i nacionalni propisi o kvalitetu voda (Water Framework Directive, 2000/60/EC, Groundwater Directive 2006/118/EC) i smanjenju upotrebe pesticida (Pesticide Framework Directive 2009/128/EC, EcoPhyto2018 and EcoPhyto 2 in France) usloveli su razvoj novih vrsta jedinjenja od strane fitofarmaceutске industrije, koja bi imala manju toksičnost i veću efikasnost prema patogenima i korovima. Naime, pri većoj efikasnosti pesticida, poljoprivrednicima bi se omogućila primena manjih doza na usevima gajenih kultura. Molekuli nove generacije su inspirisani prirodom i dobijeni su hemijskim modifikacijama prirodnih molekula nakon niza studija o povezanosti struktura i aktivnosti. Herbicidi iz grupe triketona su relativno nova klasa jedinjenja inspirisani prirodnim triketonima (leptospermon, izoleptospermon, grandi-floron, flaveson) koji se nalaze u drvenastim biljkama iz familije *Myrtaceae* kao što su *Leptospermum*, *Eucalyptus* i *Corymbia* (Dumas et al., 2017). Ova klasa herbicida je registrovana u zemljama Evropske Unije početkom 21. veka (Batisson et al., 2009), a primenjuju se pre i posle nicanja korova, najčešće na usevima kukuruza. Ova jedinjenja inhibiraju *p*-hidroksifenilpiruvat dioksigenazu, enzim koji je odgovoran za katalitičku konverziju tirozina u plastohinon i α -tokoferol. Inhibicija enzima izaziva prekid biosinteze karotenoida, pri čemu se pojavljuje beljenje lišća biljke usled gubitka hlorofila (Barchanska et al., 2014). Najčešće korišćeni herbicidi iz klase triketona su sulkotrion, mezotrion i tembotrion (Barchanska et al., 2014). Ovi herbicidi, iako su definisani kao ekološki bezbedni jer su sintetisani iz prirodnih fitotoksina, prema brojnim literaturnim podacima (Barchanska et al., 2014; Bardot et al., 2015; Bonnet et al., 2008; Crouzet et al., 2010; Joly et al., 2013) negativno utiču na mikroorganizme i vodeni svet. Kao i većina pesticida, herbicidi iz grupe triketona mogu biti sprani sa lišća kišom i dospeti do površinskih voda (Doppler et al., 2014; Hyder et al., 2002), putem razgradnje biljaka (Doublet et al., 2009), oticanja vode sa tretiranih zemljišta, slučajnog izlivanja, nanošenjem vetrom prilikom tretiranja zemljišta i drenaže (Knauer i Hommen, 2013). Iz tog razloga su herbicidi iz grupe triketona zajedno sa proizvodima razgradnje detektovani u vodenim sredinama (Barchanska et al., 2017; Gomides Freitas et al., 2004; Stanković et al., 2015; Stoob et al., 2005).

Zbog toga što su konvencionalne metode tretmana voda ograničene i troškovi veliki, problem perzistentih organskih polutanata u životnoj sredini nije kompletno rešen (Bartolomeu et al., 2018). Različiti fizički, hemijski i biološki tretmani se primenjuju za prečišćavanje voda. Međutim, većina tretmana ima dosta nedostataka i ne

moгу se implementirati u tretmanu voda kao održivo rešenje. Na primer, u metodi precipitacije formira se nepoželjni mulj, dok koagulacija i flokulacija uz pomoć hemijskih agenasa proizvode takođe veliku količinu mulja koji sadrži opasne materije. U tretmanu voda adsorpcione metode se primenjuju u velikoj meri, međutim, nedostatak je što se kontaminant samo prevodi iz jedne faze u drugu. Tehnologije u kojima se koriste membrane kao što su reverzna osmoza, nanofiltracija i ultrafiltracija se takođe koriste, ali zbog previsoke cene i operativnih poteškoća nisu se pokazale pogodnim u prečišćavanju voda. Zbog toga, postoji potreba za jednostavnom, ekonomičnom i ekološki prihvatljivom metodom koja se može koristiti u tretiranju voda (Gaur et al., 2018). Jedna od metoda koja obezbeđuje efikasno smanjenje ili uklanjanje organskih polutanata iz vode i koja je privukla pažnju naučnika su napredni procesi oksido-redukcije (Comninellis et al., 2008; Giannakis et al., 2015; Klavarioti et al., 2009; Yang et al., 2014a). Naime, napredni procesi oksido-redukcije se zasnivaju na stvaranju reaktivnih oksidacionih vrsta koje mogu da oksiduju organske polutante iz vazduha i vode (Bolton et al., 1996; Bolton et al., 2001). Ovi procesi se u najvećoj meri baziraju na stvaranju $\cdot\text{OH}$ -radikala, pri čemu su zastupljeni i procesi bazirani na drugim oksidacionim reaktivnim vrstama, kao što su sulfatni i hloridni radikali. Tehnologije naprednih procesa oksido-redukcije obuhvataju veliki broj različitih metoda aktivacije kao i stvaranje oksidanasa, pri čemu su prisutni i različiti mehanizmi razgradnje (Miklos et al., 2018).

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje herbicida iz grupe triketona u prisustvu različitih modifikovanih katalizatora pri UV i simuliranom sunčevom zračenju. Ispitana je stabilnost sulkotriona, mezotriona i tembotriona u mraku i prilikom ozračivanja UV i simuliranim sunčevim zračenjem. Prilikom fotokatalitičke razgradnje u slučaju sulkotriona korišćeni su katalizatori TiO_2 modifikovani polianilinom (PANI), zatim katalizatori na bazi ZrO_2 , kao i komercijalno dostupni TiO_2 Degussa P25 ($\text{TiO}_2\text{-D}$) i TiO_2 Hombikat ($\text{TiO}_2\text{-H}$). Na primeru razgradnje mezotriona korišćeni su TiO_2/PANI , $\text{TiO}_2\text{-H}$ modifikovan različitim nanočesticama, kao što su fuleren sa tetrahidrofuranom (THF- nC_{60}), fulerenol nanočestice (FNP), različitim nanočesticama zlata, kao i komercijalno dostupni $\text{TiO}_2\text{-D}$ i ZnO . Nadalje, u slučaju tembotriona, korišćeni su novosintetisani katalizatori TiO_2 , ZnO i MgO , kao i $\text{TiO}_2\text{-H}$ modifikovan β -ciklodekstrinima sa Au pri odnosu 1:1 ($\beta\text{-CD-Au I}$) i 2:1 ($\beta\text{-CD-Au II}$). Takođe su ispitani i uticaji sastava prirodnih voda, različitih faktora koji utiču na

razgradnju, mineralizacija, toksičnost i mehanizam razgradnje putem radikala i šupljina, a urađena je i identifikacija intermedijera nastalih u toku fotokatalitičke razgradnje. Nadalje, u slučaju mezotriona i tembotriona primenjen je faktorijalni dizajn eksperimenata za bolju procenu statističkih značajnih faktora i interakcija.

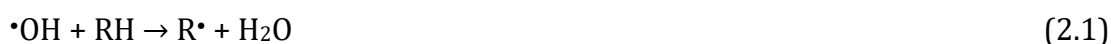
2. TEORIJSKI DEO

2.1. Napredni procesi oksido-redukcije

Voda je veoma važan resurs i ima veliki uticaj na ceo ekosistem, kao i na čoveka. Vodeni resursi se u sve većoj meri zagađuju perzistentnim polutantima, kao što su pesticidi, farmaceutski aktivne komponente, boje i dr. (Despotović 2014; Finčur 2018; Kudlek, 2018; Šojić 2009). Zbog detekcije ovih polutanata u vodenim sredinama, naučnici su pokrenuli inicijativu za ispitivanje stabilnosti, ponašanja, efekata i toksičnosti, kao i za pronalaženje adekvatne metode za uklanjanje ovih polutanata iz vodene sredine (Dumas et al., 2017; Gwenzi i Chaukura, 2018; Kanakaraju et al., 2018).

Jedna od metoda koja se poslednjih godina pokazala kao efikasna u razgradnji širokog spektra organskih polutanata su napredni procesi oksido-redukcije. Uz pomoć generisanja visoko-reaktivnih radikala ovi procesi neselektivno, oksidativnim putem kroz više koraka, omogućavaju uklanjanje polutanata i smanjenje toksičnosti (Sharma et al., 2018).

Napredni procesi oksido-redukcije se zasnivaju na nastanku veoma reaktivnih oksidacionih vrsta, odnosno radikala kao što su hidroksilni ($\cdot\text{OH}$), peroksilni ($\text{HO}_2\cdot$), superoksidni ($\text{O}_2^{\cdot-}$), sulfatni ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) i dr. koji imaju sposobnost da oksiduju širok spektar organskih polutanata (Bartolomeu et al., 2018; Guerra-Rodríguez et al., 2018; Miklos et al., 2018; Sharma et al., 2018). Reakcija $\cdot\text{OH}$ -radikala sa organskim jedinjenjima se postiže izdvajanjem vodonika (reakcija 2.1) iz C-H, N-H, ili O-H grupa, elektrofilnom adicijom na dvostruke veze (reakcija 2.2) i transferom elektrona (e^-) (reakcija 2.3) (Legrini et al., 1993). Pored toga, slobodni radikali mogu takođe da reaguju i sa molekulskim kiseonikom, pri čemu grade peroksil-radikale i na taj način iniciraju niz oksidativno-degradacionih reakcija koje mogu da dovedu i do kompletne mineralizacije polutanata (Chiron et al., 2000).



Tehnologije koje se zasnivaju na naprednim procesima oksido-redukcije uključuju različite metode aktivacije, kao i korišćenje oksidanasa i mogu imati veliki broj različitih mehanizama razgradnje organskih polutanata. Jedna od podela koju su predložili Miklos et al. (2018) za napredne procese oksido-redukcije se zasniva na korišćenju ozona, UV zračenja, elektrohemijskih, katalitičkih i fizičkih procesa. Međutim, ova podela nije striktna iz razloga što razni procesi mogu da se svrstaju pod različite kategorije. Takođe, još jedna podela naprednih procesa oksido-redukcije može biti prema fazama u kojima se odvijaju reakcije:

1. Homogene reakcije (Fenton-ov reagens, Fenton-ova oksidacija u prisustvu svetlosti, UV/H₂O₂ tretman, ozonizacija i dr.) i
2. Heterogene reakcije (upotreba poluprovodnika kao fotokatalizatora) (Arslan i Akmeahmet Balcioglu, 1999).

2.1.1. Homogene reakcije

2.1.1.1. UV/H₂O₂

Kombinacija zračenja talasnih dužina manjih od 280 nm sa H₂O₂ dovodi do fotolitičkog cepanja H₂O₂ na dva •OH-radikala (reakcija 2.4), pri čemu se pokazalo da brzina fotolize H₂O₂ zavisi od pH-vrednosti rastvora. Naime, baznija sredina utiče na efikasniji proces. Ova zavisnost od pH-vrednosti je rezultat većeg molarnog apsorpcionog koeficijenta peroksidnog anjona na 253,7 nm. Nadalje, •OH-radikali mogu takođe nastati i putem reakcije dismutacije H₂O₂ (reakcija 2.5) sa maksimalnom brzinom pri pH-vrednosti koja odgovara pK_a-vrednosti vodenog rastvora H₂O₂ koja iznosi 11,6 (Legrini et al., 1993).

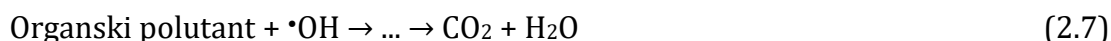
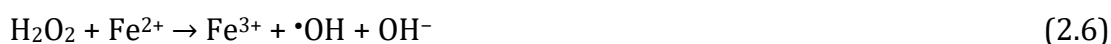


Nedostatak ovog procesa je velika koncentracija H₂O₂ (5–20 mg/dm³) neophodna da bi se generisalo dovoljno •OH-radikala za razgradnju polutanata, što dovodi do potrebe uklanjanja ostatka H₂O₂ u narednom koraku. Međutim, H₂O₂ u većim koncentracijama ponaša se i kao hvatač •OH-radikala što smanjuje prinos radikala (Miklos et al., 2018).

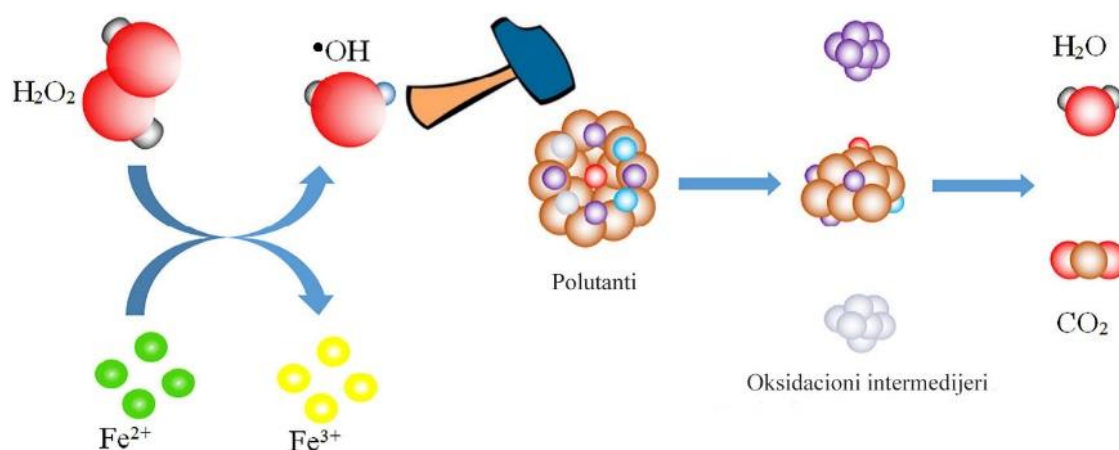
Prednost vodonik-peroksida za generisanje $\bullet\text{OH}$ -radikala je što se kao proizvodi reakcija dobijaju H_2O i O_2 (Huston i Pignatello, 1999), pri čemu je zanemarljiv potencijal za nastanak veoma toksičnih oksidacionih sporednih produkata (Miklos et al., 2018). Takođe, ovaj proces podrazumeva korišćenje i komercijalno dostupnog oksidansa, koji ima termičku stabilnost, veliku rastvorljivost, cena procesa je relativno niska i procedura je jednostavna (Legrini et al., 1993).

2.1.1.2. Fentonov i foto-Fentonov proces

Hidroksilni radikali, kao jedni od najjačih oksidanasa, su glavne oksidacione vrste u Fentonovom procesu. Fentonova reakcija se bazira na transferu e^- između H_2O_2 i metalnog jona gvožđa (Fe^{2+}) koji se ponaša kao katalizator u ovom sistemu (Umar et al., 2010). Usled reakcije Fe^{2+} i H_2O_2 u kiseloj sredini nastaju $\bullet\text{OH}$ -radikali koji neselektivno razgrađuju organske polutante do CO_2 i H_2O . Fentonov proces ima kompleksan mehanizam i može se pojednostaviti kroz sledeće reakcije (Santos et al., 2011):



Na početku reakcije Fe^{2+} reaguje sa H_2O_2 , pri čemu se Fe^{2+} oksiduje uz formiranje $\bullet\text{OH}$ -radikala i OH^- -jona (reakcija 2.6). $\bullet\text{OH}$ -radikali zatim reaguju sa organskim polutantima koji kroz intermedijerne proizvode mogu da mineralizuju polutante do CO_2 i H_2O (reakcija 2.7, slika 1). Međutim, $\bullet\text{OH}$ -radikali se troše i u paralelnim reakcijama (2.8–2.10) u kojima nastaju radikali sa manjom oksidativnom moći (HO_2^\bullet) ili druge vrste koje se ponašaju kao hvatači $\bullet\text{OH}$ -radikala. S druge strane, u reakcijama 2.11 i 2.12 Fe^{2+} -joni nastaju reakcijom između Fe^{3+} i H_2O_2 . Na ovaj način se joni Fe^{2+} obnavljaju, pri čemu se ponašaju kao katalizator u ukupnom procesu (Santos et al., 2011).



Slika 1. Reakcioni mehanizam za Fentonov proces (Zhang et al., 2019).

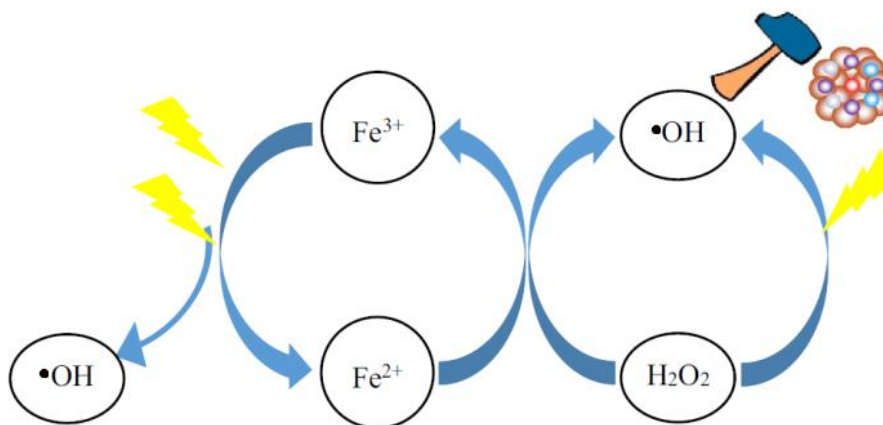
Efikasnost razgradnje organskih polutanata u Fentonovom procesu zavisi od reakcionih parametara kao što su: koncentracija i odnos H_2O_2 i Fe^{2+} u Fentonovom reagensu, pH-vrednost rastvora, vreme reakcije, temperatura, koncentracije organskih polutanata i matriksa reakcije (Bello et al., 2019). pH-vrednost vode je od velikog značaja za Fentonov proces iz razloga što se joni gvožđa deaktiviraju pri veoma visokim i niskim pH-vrednostima. Pri niskim pH-vrednostima izraženiji je proces hvatanja $\bullet OH$ -radikala od strane H^+ -jona, što prouzrokuje manju efikasnost Fentonovog procesa. Pri visokim pH-vrednostima izraženija je hidroliza i precipitacija Fe^{3+} -jona u rastvoru, što smanjuje katalitičku efikasnost Fe^{3+} -jona (Zhang et al., 2019). Pokazalo se da je efikasnost Fentonovog procesa najveća pri pH-vrednostima od 2,8 do 3,5 (Pouran et al., 2015). Međutim, u većini slučajeva navedeni opseg pH-vrednosti ne odgovara vodama iz okoline i iz tog razloga se pH-vrednost mora podešavati dodavanjem različitih hemikalija, što u velikoj meri čini ovaj proces skupljim (Zhang et al., 2019).

Nedostatak Fentonovog procesa, pored podešavanja pH-vrednosti, je što je brzina reakcije redukcije Fe^{3+} -jona mala (Song et al., 2006). Naime, zbog toga dolazi do akumuliranja Fe^{3+} -jona koji mogu sa povećanjem pH-vrednosti dovesti do formiranja oksihidroksida gvožđa, odnosno mulja (Pignatello et al., 2006).

Prednosti ovog procesa su relativno niska cena, bezbednost, lako skladištenje reagenasa, odnosno jona gvožđa i vodonik-peroksida i proces je tehnološki jednostavan (Lopez et al., 2004).

Da bi se prevazišao problem sa formiranjem mulja, nastao je foto-Fentonov proces. U ovom procesu se pored Fentonovog reagensa odnosno Fe^{2+}/H_2O_2 koristi i UV ozračivanje za formiranje $\bullet OH$ -radikala. Fe^{2+} se kao i u Fentonovom procesu oksiduje u

prisustvu H_2O_2 (reakcija 2.6). Nakon toga, Fe^{3+} -joni apsorbiraju svetlost stvarajući još radikala u sistemu (reakcija 2.13), pri čemu se Fe^{2+} na brži način obnavlja (slika 2) (Fallmann et al., 1999).



Slika 2. Reakcioni mehanizam za foto-Fentonov proces (Zhang et al., 2019).

Jedan od posebno ograničavajućih faktora Fentonovog procesa je formiranje oksihidroksida gvožđa(III) pri većim pH-vrednostima. U slučaju foto-Fentonovog procesa mogu se dodati različiti kompleksirajući agensi koji grade kompleks sa Fe^{3+} , pri čemu se, apsorpcijom svetlosti, gvožđe redukuje i nastaje radikal liganda (reakcija 2.14). Kao ligandi se najčešće koriste polikarboksilati i aminokarboksilati (Clarizia et al., 2017). Na taj način je prevaziđen problem formiranja mulja u ovom procesu.



Najveća prednost foto-Fentonovog procesa je mogućnost upotrebe dela spektra sunčeve svetlosti (reakcija je osetljiva na talasne dužine do 600 nm). Nedostatak procesa je niska pH-vrednost koja je potrebna za efikasniji proces i potreba za uklanjanjem jona gvožđa iz rastvora, ali se ovaj problem može prevazići imobilizacijom gvožđa na membranama (Fallmann et al., 1999).

2.1.2. Heterogena fotokataliza

Pod pojmom fotokataliza podrazumeva se proces u kojem se koristi fotokatalizator da bi se ubrzala fotoreakcija. Otkriće Fujishime i Honde 1972. godine za razlaganje vode indukovanom svetlošću (istovremena oksidacija i redukcija vode do kiseonika i vodonika) na TiO₂ monokristalnoj elektrodi, dovelo je do početka fotoindukovanih redoks reakcija na poluprovodničkim površinama. Fujishima i Honda su pretpostavili da je moguće razložiti vodu uz primenu vidljivog zračenja ako se energija svetlosti efektivno iskoristi u elektrohemijском sistemu. Primetili su da se prilikom ozračivanja pojavljuje anodna struja proporcionalna intenzitetu zračenja talasne dužine manje od 415 nm, odnosno 3,0 V, što odgovara energetsom procepu TiO₂. Struja je dostigla maksimalnu vrednost pri pozitivnijim potencijalima u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu, što je ukazalo na formiranje šupljina (h⁺) u valentnoj zoni prilikom ozračivanja. Naučnici su shvatili da bi ovakav proces mogao da se koristi u svrhu prečišćavanja voda, pri čemu su Frank i Bard (1977a) objavili rezultate oksidacije CN⁻ u prisustvu TiO₂ i O₂ ozračivanjem različitim vrstama zračenja. Iste godine su objavili i oksidaciju CN⁻ primenom različitih vrsta poluprovodnika kao što su TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃ i WO₃ (Frank i Bard, 1977b). Nadalje, heterogena fotokataliza u prisustvu TiO₂ se pokazala efikasnom u razgradnji hlorovanih organskih polutanata (Hsiao et al., 1983; Pruden i Ollis, 1983). U današnje vreme principi fotokatalize, u najvećoj meri korišćenjem TiO₂ i njegovih modifikacija, su u širokoj primeni u prečišćavanju voda i vazduha, površinama koje se same prečišćavaju i sterilišu, površinama koje odbijaju maglu, antikorozivnim tretmanima površina, litografiji, fotohromnim materijalima, mikrohemijским sistemima i selektivnim zelenim sintezama organskih jedinjenja (Vinu i Madras, 2011).

Heterogena fotokataliza obuhvata širok opseg reakcija, kao što su: blaga ili kompletna oksidacija, dehidrogenacija, transfer vodonika, O₂¹⁸ – O₂¹⁶ i deuterijum–alkan izotopske izmene, metalna depozicija i dr. Može se odvijati u različitim medijumima: gasovitoj fazi, čistoj organsko-tečnoj fazi ili vodenim rastvorima (Herrmann et al., 1999). Klasična heterogena kataliza se može opisati u pet nezavisnih koraka (Chong et al., 2010; Dong et al., 2015):

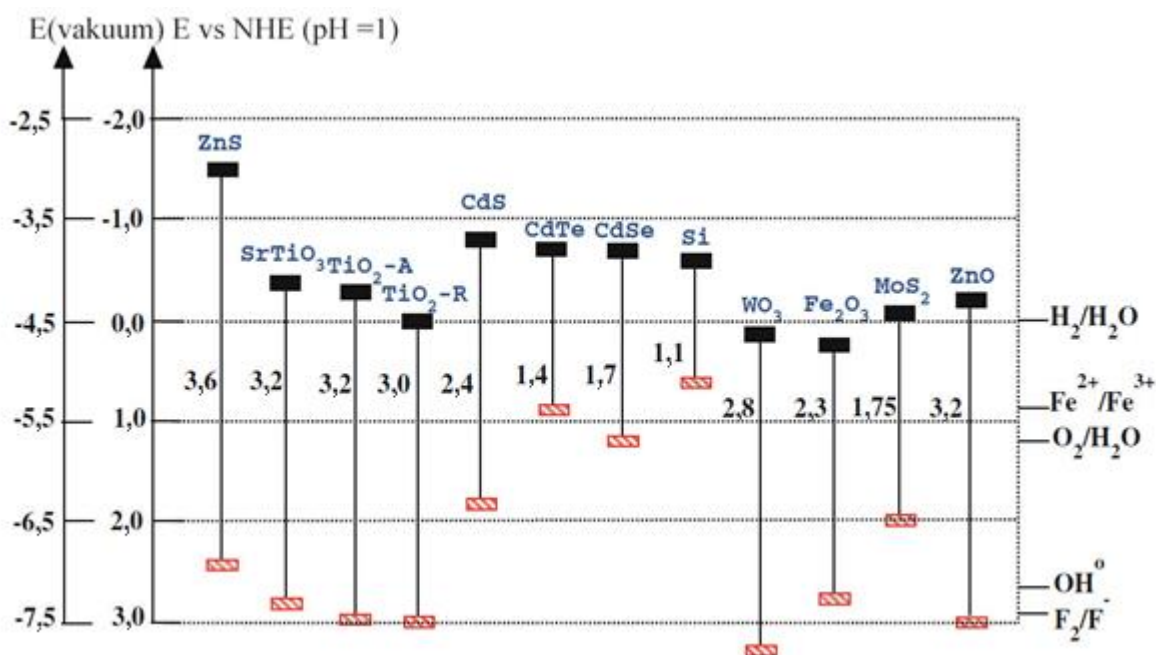
1. Prenos mase organskih polutanata na površinu fotokatalizatora. Ova faza procesa zavisi od prirode polutanata, a takođe i od prirode katalizatora, pri čemu postoji mogućnost međusobnog odbijanja ili privlačenja (Ani et al., 2018). U slučaju da ovaj korak određuje brzinu reakcije prodivavanje vazduhom ili cirkulacija rastvora, može poboljšati prenos mase i uticati na ukupnu brzinu reakcije (Chong et al., 2010);
2. Adsorpcija polutanata na aktivnim mestima fotokatalizatora. Polutanti se adsorbuju na površini katalizatora u zavisnosti od prirode površine. Protonovane površine katalizatora privlače anjonske polutante, dok deprotonovane, odnosno bazne površine privlače katjonske polutante. Simultana fotoekscitacija elektrona i šupljina ($e^- - h^+$) odigrava se na površini katalizatora kao rezultat apsorpcije fotona, pri čemu se na taj način inicira redoks reakcija na granici faza tečnost-katalizator (Ani et al., 2018). Naime, dobar heterogeni katalizator bi trebalo da generiše reaktivne oksidacione vrste, međutim da bi se polutanti na efikasniji način razgradili njihova adsorpcija na površini katalizatora je od velikog značaja (Li et al., 2017). Pored toga, potrebna je sinergija između fotokatalize i adsorpcije, u suprotnom, ako je u većoj meri zastupljena adsorpcija, ponovna upotreba katalizatora bi bila ograničena zbog blokiranja aktivnih mesta koja služe za generisanje reaktivnih oksidacionih vrsta. Desorpcija, odnosno oslobađanje aktivnih mesta na površini katalizatora obezbeđuje mogućnost adsorpcije drugog polutanta i njegove razgradnje. U slučaju da je prisutna fotokataliza bez adsorpcije može biti prisutna spora razgradnja polutanata iz razloga što je reakcija brža na površini ili u blizini površine katalizatora (Ani et al., 2018).
3. Reakcija u adsorbovanoj fazi. U ovoj fazi se polazni polutanti razgrađuju pri čemu nastaju intermedijeri, a zatim CO_2 i H_2O (Chong et al., 2010).
4. Desorpcija proizvoda. Nastali intermedijeri, a takođe i krajnji proizvodi mineralizacije se u ovoj fazi desorbuju (Ani et al., 2018).
5. Maseni prenos intermedijera sa katalizatora u rastvor.

Proces se ponavlja iznova (1-5) sa nastalim intermedijerima, dok se ne dobiju finalni proizvodi reakcije CO_2 i H_2O (Ani et al., 2018).

Kao što je rečeno, u heterogenom fotokatalitičkom sistemu, fotoindukovana molekulska transformacija ili reakcija se odigravaju na površini katalizatora. U

zavisnosti gde se inicijalna ekscitacija dešava, fotokataliza može biti podeljena u dve grupe procesa. Kada se inicijalna fotoekscitacija dešava u molekulu adsorbata koji nakon toga interaguje sa katalizatorom koji se nalazi u osnovnom stanju, proces se definiše kao katalizovana fotoreakcija. U slučaju kada se inicijalna fotoekscitacija dešava u katalizatoru i fotoekscitovani katalizator nakon toga transferuje e^- ili energiju u molekul koji se nalazi u osnovnom stanju, proces se definiše kao senzitivizovana fotoreakcija (Linsebigler et al., 1995).

Za razliku od metala koji imaju kontinualno elektronsko stanje, poluprovodnici poseduju region prazne energije, gde nisu prisutni nivoi energije da bi promovisali rekombinaciju e^-h^+ nastalih fotoaktivacijom u čvrstoj fazi. Prazan region koji se prostire od vrha popunjene valentne zone do početka provodne zone se naziva energetska procepa (Linsebigler et al., 1995). Kao fotokatalizatori se najčešće koriste metalni oksidi kao što su TiO_2 , ZnO , MoO_3 , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , $\alpha-Fe_2O_3$, SnO_2 , $SrTiO_3$ i metalni halogenidi kao što su ZnS , CdS , $CdSe$, WS_2 i MoS_2 (Bhatkhande et al., 2001; Carp et al., 2004; Kabra et al., 2004; Mills i Le Hunte, 1997). Međutim, kao najefikasniji poluprovodnici se smatraju oni kod kojih je potencijal valentne zone pozitivniji da bi fotogenerisane h^+ imale dovoljno energije da generišu hidroksilne radikale (Bhatkhande et al., 2001). Takođe, da bi se generisali superoksidni radikali potencijal provodne zone bi trebalo da bude dovoljno negativan. Na slici 3 su prikazani energetska procepi kao i redoks potencijali različitih poluprovodnika koji su ispitani u procesu fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata. Prema dijagramu, TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$ i CdS imaju najadekvatnije pozicije energetskih procepa u poređenju sa ostalim materijalima (Vinu i Mandras, 2011). Međutim, odabir najadekvatnijih materijala se ne zasniva samo na pozicijama energetskih procepa već i na stabilnosti materijala prema fotokoroziji, netoksičnosti, niskoj ceni i fizičkim karakteristikama koje im omogućavaju da se ponašaju kao katalizatori. Materijal od kojeg se sastoji poluprovodnik bi trebalo da bude hemijski element koji je sposoban da reverzibilno promeni valentno stanje da bi se prilagodilo generisanoj h^+ bez razlaganja poluprovodnika. Primer ovakvog poluprovodnika je TiO_2 , zbog toga što može reverzibilno da promeni oksidaciono stanje iz Ti^{4+} u Ti^{3+} . Naime, element ne bi trebalo da sadrži samo jedno valentno stanje kao što je to slučaj kod ZnO i CdS , zbog toga što su skloni ka razlaganju prilikom nastajanja h^+ (Kabra et al., 2004).



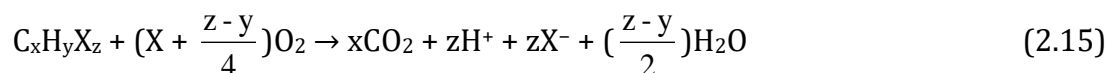
Slika 3. Energetski procep i redoks potencijali različitih poluprovodnika metalnih oksida i halogenida (Vinu i Mandras, 2011).

Najveće prednosti fotokatalize su da:

- nudi zamenu za energetski intenzivne konvencionalne metode sa mogućnošću za korišćenjem obnovljive nezagađujuće sunčeve energije;
- za razliku od konvencionalnih metoda, uz pomoć kojih se polutanti prevode iz jednog medijuma u drugi, fotokataliza dovodi do krajnjih neškodljivih proizvoda;
- ovaj proces se može koristiti za razgradnju širokog spektra zagađujućih materija u različitim tokovima otpadnih voda;
- moguća je primena za uzorke u tečnoj i gasovitoj fazi, kao i čvrstoj u određenoj meri;
- uslovi reakcija u fotokatalizi su blagi, vreme reakcije je umereno i potrebno je manje hemikalija i
- formiranje sekundarnog otpada je minimalno (Kabra et al., 2004).

2.1.2.1. Mehanizam heterogene fotokatalize

U heterogenom fotokatalitičkom sistemu, fotoindukovane molekulske transformacije se odigravaju na površini katalizatora. Opšta stehiometrijska reakcija 2.15 za fotokatalitički sistem glasi (Bhatkhande et al., 2001):



Apsorpcijom fotona od strane poluprovodnika pobuđuju se e^- iz valentne zone u provodnu zonu u slučaju kada je energija fotona, $h\nu$, veća ili jednaka energiji energetskog procepa poluprovodnika (reakcija 2.16). Istovremeno, u valentnoj zoni kao posledica prelaska e^- u provodnu zonu nastaje h^+ (Kabra et al., 2004).

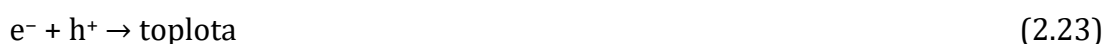


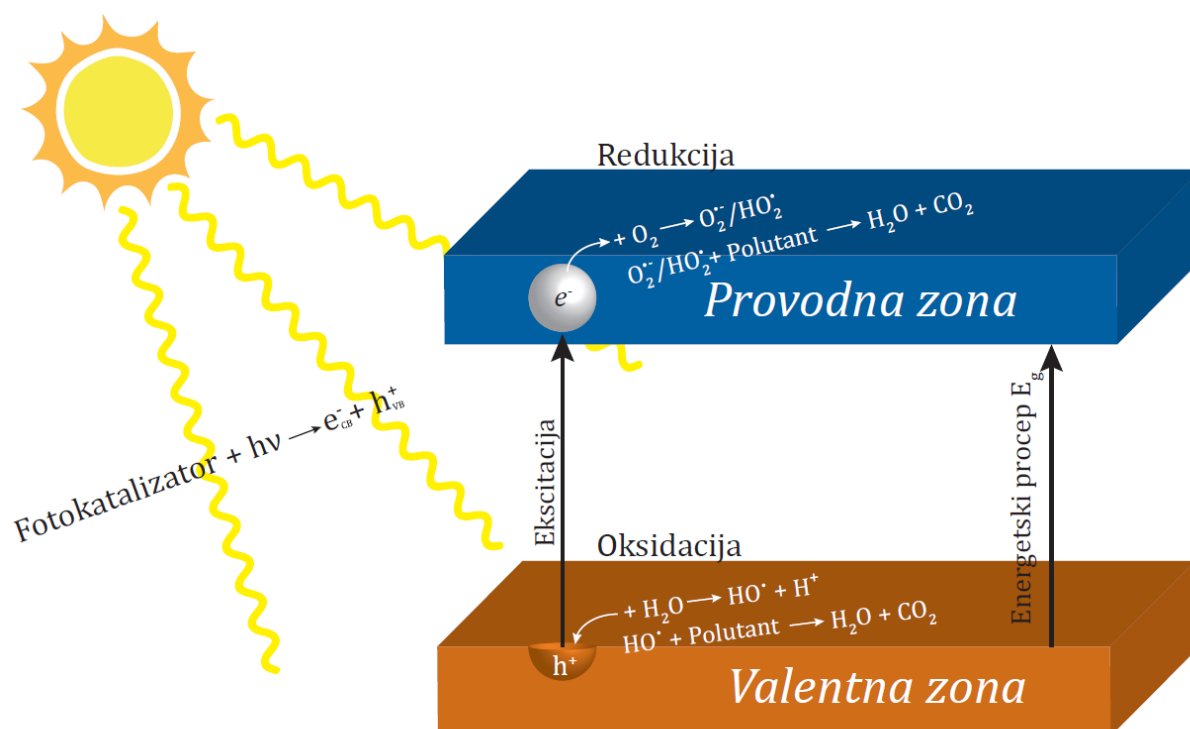
Parovi e^- - h^+ mogu da migriraju na površinu fotokatalizatora gde učestvuju u redoks reakcijama sa adsorbovanim jedinjenjima (Kabra et al., 2004). U slučaju kada se TiO_2 nalazi u vodenoj sredini površina je hidroksilovana, odnosno molekuli vode ili hidroksilni joni se nalaze vezani za površinu. Naime, infracrvena spektroskopija ukazuje na to da određene kristalne strukture TiO_2 (100) i (101) vezuju samo molekule H_2O , dok druge (110) i (001) formiraju hidroksilne grupe na površini (Turchi i Ollis, 1990). Nastale h^+ u valentnoj zoni su jaki oksidansi (od +1 do +3,5 V u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu u zavisnosti od poluprovodnika i pH-vrednosti) i mogu oksidovati hidroksilne jone i/ili molekule vode do hidroksilnih radikala (reakcije 2.17 i 2.18) (Bhatkhande et al., 2001; Hoffmann et al., 1995; Vinu i Madras, 2011). Da bi se pomenute reakcije odvijale, oksidacioni potencijal reakcije treba da bude negativniji od potencijala valentne zone poluprovodnika koji zavisi od pH-vrednosti rastvora. S obzirom na to da je reakcija 2.17 favorizovana pri visokim pH-vrednostima, a reakcija 2.18 pri niskim pH-vrednostima ove reakcije su termodinamički moguće jer je potencijal valentne zone pri svim pH-vrednostima negativniji od oksidacionog potencijala. Šupljine takođe mogu da reaguju i direktno sa adsorbovanim molekulima organskih polutanata, pri čemu nastaju pozitivni radikali ovih molekula (reakcija 2.19). Međutim, iako je termodinamički moguća, u eksperimentima koji su se odvijali u bezvodnom sistemu, uočena je samo parcijalna oksidacija organskih polutanata (Turchi

i Ollis, 1990). S druge strane, e^- iz provodne zone su dobri reduktanti (+0,5 do 1,5 V u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu) i mogu biti reverzibilno vezani na površini TiO_2 (reakcija 2.20) ili ireverzibilno na dnu provodne zone (reakcija 2.21) (Bhatkhande et al., 2001; Hoffmann et al., 1995; Vinu i Madras, 2011). U prisustvu hvatača h^+ , fotoekscitovani e^- mogu biti zarobljeni na površini Ti^{IV} , pri čemu formiraju Ti^{III} vrste sa karakterističnim plavim obojenjem koje potiče od Ti_2O_3 (reakcija 2.21) (Bahnmann et al., 1984; Howe i Grätzel, 1985). U slučaju prisustva O_2 , zarobljeni e^- mogu formirati superoksidni radikal-anjon (reakcija 2.22). Superoksidni radikal-anjoni kroz niz reakcija sa solvatisanim protonima i elektronima iz provodne zone mogu da formiraju vodonik-peroksid, hidroperoksi-radikale, hidroksilne anjone i hidroksilne radikale (Vinu i Madras, 2011).



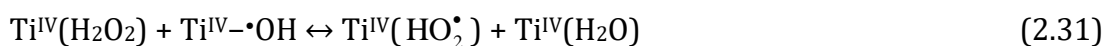
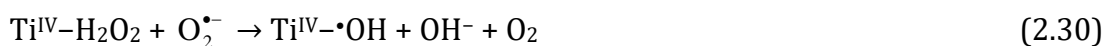
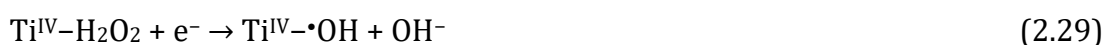
U fotokatalitičkom sistemu se pored navedenih reakcija može odvijati i nepoželjna reakcija, a to je rekombinacija parova e^-h^+ uz oslobađanje apsorbiranog zračenja kao toplote bez hemijskog efekta (reakcije 2.23–2.25) (Linsebigler i dr., 1995). Da bi se sprečila rekombinacija e^-h^+ u sistemu su neophodni molekuli vode i kiseonika (Wei et al., 2009). Rekombinacija parova e^-h^+ se može odvijati ili na površini TiO_2 (reakcija 2.23) ili u dubini rastvora zbog delokalizacije e^-h^+ sa površine (reakcije 2.24 i 2.25) (Vinu i Madras, 2011). Na slici 4 je prikazan pojednostavljen mehanizam heterogene fotokatalitičke razgradnje.





Slika 4. Pojednostavljeni mehanizam heterogene fotokatalitičke razgradnje.

Superoksidni radikal-anjoni koji nastaju u reakciji 2.22 mogu kroz različite reakcije da formiraju vodonik-peroksid (reakcije 2.26–2.31) (Wei et al., 2009). Vodonik-peroksid u reakciji sa e^- iz provodne zone ili sa superoksidnim radikal-anjonima doprinose stvaranju dodatnih $\bullet\text{OH}$ -radikala (reakcije 2.29 i 2.30) (Vinu i Madras, 2011). Uz pomoć elektronske paramagnetne rezonance potvrđeno je prisustvo $\bullet\text{OH}$ -radikala (Ceresa et al., 1983; Jaeger i Bard, 1979), a takođe i HO_2^\bullet -radikala koji nastaju u sistemu (Jaeger i Bard, 1979).



Adsorpcija organskih polutanata (P) na površini katalizatora se odvija prema reakciji 2.32, a intermedijera (I) nastalih u toku razgradnje prema reakciji 2.33 (Bhatkhande et al., 2001).



Nakon adsorpcije postoje četiri različita slučaja reakcije $\bullet\text{OH}$ -radikala sa organskim polutantima (Turchi i Ollis, 1990):

1. Reakcija se odvija u slučaju kada su adsorbovane obe vrste ($\bullet\text{OH}$ -radikali i organski polutanti) na površini katalizatora (reakcija 2.34)



2. Slobodni radikal u rastvoru reaguje sa adsorbovanim organskim molekulom (reakcija 2.35)



3. Adsorbovani radikali reaguju sa slobodnim molekulima organskih polutanata u blizini površine katalizatora (reakcija 2.36)



4. Reakcija se odvija između dve slobodne vrste u rastvoru (reakcija 2.27)



S obzirom na to da se pretpostavlja da su $\bullet\text{OH}$ -radikali primarne oksidacione vrste u fotokatalitičkoj razgradnji organskih polutanata, da bi to potvrdili Turchi i Ollis (1990) su naveli sledeće eksperimentalne dokaze:

- detekcija $\bullet\text{OH}$ -radikala kao najzastupljenijih radikalskih vrsta uz pomoć elektronske paramagnetne rezonance;
- potreba za hidroksilacijom površine katalizatora da bi se odvijala razgradnja;
- efekat izotopa na kinetiku formiranja hidroksilnih radikala i
- formiranje visoko-hidroksilovanih intermedijera reakcije.

2.1.2.2. Kinetika heterogene fotokatalize

Kinetika fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata je najčešće opisana Langmuir–Hinshelwood-ovim modelom (L–H modelom) (Chiou et al., 2008; Dylla et al., 2014; Konstantinou et al., 2001; Konstantinou i Albanis, 2004; Topalov et al., 1999; Wang et al., 1999). U slučaju fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata u sistemu istovremeno su neophodne organska supstanca i molekuli kiseonika. Kiseonik se nalazi rastvoren u vodi i može se smatrati da je njegova koncentracija konstantna u toku fotokatalitičke razgradnje. Prema zakonu o delovanju mase, reakcije fotokatalitičke razgradnje pripadaju reakcijama pseudo-prvog reda i brzina (R) se može prikazati jednačinom 2.1 (Liu et al., 2014).

$$R = -\frac{dc_t}{dt} = kc_t \quad (2.1)$$

gde su: k – konstanta brzine razgradnje

c_t – reaktivna koncentracija pri vremenu t u toku fotokatalitičke razgradnje.

Adsorpcija organskih supstanci na površini poluprovodnika je neophodna u procesu fotokatalize. Pretpostavlja se da adsorpciono-desorpciona ravnoteža prati Langmuir-ovu izotermu. U slučaju kada je adsorpciono-desorpciona ravnoteža uspostavljena u toku fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja jednačina za brzinu reakcije 2.1 se može prikazati pomoću jednačine 2.2.

$$R = \frac{kKc_t}{1 + Kc_t} \quad (2.2)$$

gde su: K – konstanta za adsorpciono-desorpcionu ravnotežu.

Koncentracija organskih polutanata je za standardne fotokatalitičke reakcije u većini slučajeva jako mala, pa je prema tome Kc_t manje od 1 i jednačina 2.2 dobija sledeći oblik (jednačina 2.3).

$$r = -\frac{dc}{dt} = kKc = k'c_t \quad (2.3)$$

gde je: k' – prividna konstanta brzine koja je proizvod k i K .

Integracijom jednačine 2.3 od 0 do t može se napisati sledeći oblik jednačine L–H modela (jednačina 2.4):

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = k't \quad (2.4)$$

gde je: c_0 – početna koncentracija organskih supstanci (Liu et al., 2014).

Numerička vrednost prividne konstante brzine reakcije se može dobiti iz nagiba linearne zavisnosti $-\ln(c/c_0)$ i vremena t (Chiou et al., 2008). Nadalje, jednačina 2.4 se takođe može napisati i u eksponencijalnom obliku (jednačina 2.5). U nekim slučajevima eksponencijalna zavisnost daje adekvatnije vrednosti koeficijenata korelacije prilikom fitovanja krivih pa se češće koristi (Lente, 2018).

$$c = c_0 e^{-k_{app}t} \quad (2.5)$$

2.1.2.3. Faktori koji utiču na kinetiku heterogene fotokatalize

Na kinetiku hemijske reakcije, pa i heterogene fotokatalitičke reakcije, utiču različiti faktori kao što su: masena koncentracija, tip i dimenzije čestica fotokatalizatora, početna koncentracija i vrsta reaktanata, tip elektron-akceptora i njegova koncentracija, pH rastvora, temperatura i dr.

Početna koncentracija supstrata. Od velike važnosti je, sa mehanističkog i sa stanovišta primene, ispitati zavisnost brzine fotokatalitičke reakcije u odnosu na koncentraciju supstrata (Saquib i Muneer, 2003). Brzina razgradnje organskih polutanata najčešće pokazuje zasićenje pri određenoj koncentraciji, odnosno konstanta brzine opada sa porastom početne koncentracije supstrata (Carp et al., 2004).

Glavni procesi fotokatalitičke razgradnje polutanata nastaju na površini katalizatora i zbog toga adsorpcija supstrata na katalizatoru favorizuje reakciju razgradnje. Početne brzine fotokatalitičke razgradnje su najčešće veće pri nižim koncentracijama, pri čemu sa povećanjem koncentracije opada brzina fotokatalitičke razgradnje polutanata. Većina reakcija sledi L–H jednačinu prema kojoj su pri visokoj početnoj koncentraciji zauzeta sva katalitička mesta. Povećanje koncentracije iznad optimalne ne utiče na koncentraciju supstrata adsorbovanu na površini katalizatora i samim tim, to može rezultovati u smanjenju konstante brzine reakcije prvog reda

(Bahnmann et al., 2007; Carp et al., 2004). Prilikom povećanja koncentracije polutanata, takođe se povećava i potreba za većom količinom reaktivnih vrsta ($\bullet\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\bullet-}$), međutim, njihovo nastajanje na površini katalizatora ostaje konstantno za dat intenzitet svetlosti, količinu katalizatora i vreme ozračivanja. Zbog toga je dostupna količina $\bullet\text{OH}$ -radikala nedovoljna za razgradnju polutanata pri većim koncentracijama (Bahnmann et al., 2007; Qamar i Muneer, 2005). U nekim slučajevima nastajanje $\bullet\text{OH}$ -radikala može biti čak i smanjeno zbog velike koncentracije polutanata jer apsorbiraju UV zračenje i zauzimaju aktivna mesta na katalizatoru potrebna za generisanje parova $e^- - h^+$ (Konstantinou i Albanis, 2004). Kao posledica toga, brzina razgradnje polutanata se smanjuje sa povećanjem koncentracije (Bahnmann et al., 2007). Nadalje, nastajanje i migracija fotogenerisanih parova $e^- - h^+$ i njihova reakcija sa organskim polutantima odvijaju se serijski. Zbog toga brzina svakog koraka može imati ključnu ulogu u brzini reakcije celokupnog procesa. Pri niskim koncentracijama supstrata migracija parova $e^- - h^+$ sa katalizatora dominira u procesu razgradnje i samim tim brzina razgradnje raste linearno sa koncentracijom. Međutim, pri visokim koncentracijama, nastajanje parova $e^- - h^+$ postaje preovladavajući faktor i sporo raste sa povećanjem koncentracije pri datom intenzitetu zračenja (Carp et al., 2004). Takođe, sa povećanjem koncentracije supstrata iznad optimalne vrednosti, nastaje više intermedijera koji se takmiče za aktivna mesta na površini fotokatalizatora. Spora difuzija formiranih intermedijera sa površine fotokatalizatora može rezultovati u deaktivaciji aktivnih mesta na katalizatoru i smanjenju brzine razgradnje (Ahmed et al., 2011; Khan et al., 2012).

Istraživanja su pokazala da brzina fotokatalitičke razgradnje u većini slučajeva raste sa povećanjem koncentracije polutanata do optimalne vrednosti dok sa daljim povećanjem opada. U tabeli 1 su prikazani opsezi ispitivanih koncentracija i optimalne koncentracije dobijene fotokatalitičkom razgradnjom odabranih pesticida. Može se videti da je najniža ispitivana koncentracija optimalna u slučaju razgradnje pesticida lindana, dimetoata, diazinona i metamidofosa. U slučaju pesticida fosfamidona, acefata, karbofurana, tirama, triklopira, daminozida, bentazona, propama, propahlora i tebutirona brzina fotokatalitičke razgradnje pri nižim koncentracijama raste do optimalne, a zatim sa daljim povećanjem opada. Nadalje, najveća brzina fotokatalitičke razgradnje je uočena pri najvišim ispitivanim koncentracijama u slučaju pesticida dihlorvosa i izoproturona.

Tabela 1. Uticaj početne koncentracije pesticida na brzinu fotokatalitičke razgradnje.

Pesticid	Izvor zračenja	Fotokatalizator	Opseg konc. (mM)	Optimalna konc. (mM)	Literatura
Izoproturon	Sunčevo	TiO ₂	0,25–0,75	0,75	Haque i Muneer, 2003
Mekokrop	UV	TiO ₂	0,90–2,70	0,90	Topalov et al., 2004
Fosfamidon	UV	TiO ₂	0,15–1,0	0,35	Rahman i Muneer, 2005
Dihlorvos	UV	TiO ₂	0,15–1,0	1,0	Rahman i Muneer, 2005
Profam	UV	TiO ₂	0,25–1,5	0,75	Muneer et al., 2005
Propahlor	UV	TiO ₂	0,2–1,5	1,35	Muneer et al., 2005
Tebuturon	UV	TiO ₂	0,2–1,5	1,0	Muneer et al., 2005
Acefat	UV	TiO ₂	0,7–2,0	1	Rahman et al., 2006
Triklopir	UV	TiO ₂	0,25–1,5	0,75	Qamar et al., 2006
Daminozid	UV	TiO ₂	0,25–1,5	0,75	Qamar et al., 2006
Klopuralid	UV	TiO ₂	0,5–3,0	1,0	Abramović et al., 2007
Karbofuran	UV	TiO ₂	0,023–0,113	0,09	Mahalakshmi et al., 2007
Dimetoat	UV	TiO ₂	0,039–0,980	0,039	Chen et al., 2007
Diazinon	UV	ZnO	0,052–0,098	0,052	Daneshvar et al., 2007
Klopuralid	UV	TiO ₂	0,5–3,0	1,5	Šojić et al., 2009
Tiram	Sunčevo	TiO ₂	0,008–0,033	0,017	Kaneco et al., 2009
Metamidofos	UV	Re-TiO ₂	0,1–0,5	0,1	Zhang et al., 2009
Bentazon	UV	TiO ₂	0,04–0,12	0,06	Pourata et al., 2009
Lindan	Vidljivo	N-TiO ₂	8,62×10 ⁻⁵ – 5,17×10 ⁻⁴	8,62×10 ⁻⁵	Senthilnathan i Philip, 2010
Tiaklopid	UV	Fe/TiO ₂	0,06–0,32	0,06	Banić et al., 2011
Pikloram	UV	TiO ₂	0,25–1,0	0,50	Abramović et al., 2011

Tabela 1. *Nastavak*

3-hlor-4- metoksianilin	UV	TiO ₂	0,2–0,8	0,6	Khan et al., 2012
Tiakloprid	UV	ZnO	0,05–0,38	0,05	Abramović et al., 2013a
Metabenzotiazuron	UV	TiO ₂	0,025–0,242	0,025	Mezioud et al., 2014
Tiametoksam	Simulirano sunčevo	TiO ₂	0,05–0,4	0,05	Yang et al., 2014b
Sulkotrion	UV	TiO ₂	0,01–0,50	0,10	Šojić et al., 2015
Metamitron	UV	TiO ₂	0,2–1,0	0,2	Vela et al., 2015
Metribuzin	UV	TiO ₂	0,2–1,0	0,2	Vela et al., 2015

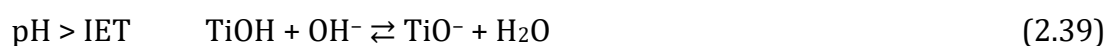
Masena koncentracija katalizatora. Veliki uticaj na brzinu fotokatalitičke razgradnje ima takođe i masena koncentracija katalizatora (Abramović i Šojić, 2010). Sa povećanjem masene koncentracije katalizatora, brzina fotokatalitičke razgradnje polutanata se proporcionalno povećava. Razlog za to je povećanje broja aktivnih mesta na površini katalizatora, pri čemu se na taj način povećava broj •OH-radikala i superoksidnih radikala (Akpan i Hameed, 2009; Gaya i Abdulah, 2008). Brojna ispitivanja (tabela 2) su pokazala da se brzina fotokatalitičke razgradnje u početku povećava sa povećanjem masene koncentracije katalizatora do optimalne, pri čemu se nakon toga sa daljim povećanjem, brzina smanjuje. Jedan od razloga za smanjenje brzine razgradnje pri povećanju masene koncentracije iznad optimalne je rasipanje svetlosti (Gaya i Abdulah, 2008). Naime, povećanje masene koncentracije katalizatora iznad optimalne može rezultovati u neuniformnoj raspodeli intenziteta svetlosti, što smanjuje brzinu fotokatalitičke reakcije (Ahmed et al., 2011). Višak katalizatora ograničava apsorpciju zračenja, a kao rezultat toga se i broj •OH-radikala smanjuje. Takođe, usled prevelike masene koncentracije katalizatora raste tendencija ka aglomeraciji čestica što uzrokuje smanjenje dostupne površine katalizatora za apsorpciju svetlosti (Akpan i Hameed, 2009). Iz tog razloga se mora napraviti kompromis između ova dva fenomena i doći do optimalne masene koncentracije katalizatora (Ahmed et al., 2011).

Tabela 2. Uticaj masene koncentracije katalizatora na brzinu fotokatalitičke razgradnje različitih pesticida.

Pesticid	Izvor zračenja	Fotokatalizator	Opseg masenih konc. (g/dm ³)	Optimalna masena konc. (g/dm ³)	Literatura
Izoproturon	Sunčevo	TiO ₂	0,5–3,0	3,0	Haque i Muneer, 2003
Fosfamidon	UV	TiO ₂	0,5–5,0	2,0	Rahman i Muneer, 2005
Dihlorvos	UV	TiO ₂	0,5–5,0	5,0	Rahman i Muneer, 2005
Profam	UV	TiO ₂	0,5–5,0	5,0	Muneer et al., 2005
Propahlor	UV	TiO ₂	0,5–7,5	7,5	Muneer et al., 2005
Tebuturon	UV	TiO ₂	0,5–7,5	5,0	Muneer et al., 2005
Acefat	UV	TiO ₂	0,5–3,0	3,0	Rahman et al., 2006
Triklopir	UV	TiO ₂	0,5–5,0	2,0	Qamar et al., 2006
Daminozid	UV	TiO ₂	0,5–5,0	2,0	Qamar et al., 2006
Dimetoat	UV	TiO ₂	0,1–1,0	0,6	Chen et al., 2007
Diazinon	UV	ZnO	0,025–0,2	0,15	Daneshvar et al., 2007
Klopiralid	UV	TiO ₂	0,5–8,0	4,0	Šojić et al., 2009
Tiram	Sunčevo	TiO ₂	0,05–0,3	0,16	Kaneco et al., 2009
Metamidofos	UV	Re-TiO ₂	0,4–1,2	1,0	Zhang et al., 2009
Bentazon	UV	TiO ₂	0,1–0,25	0,2	Pourata et al., 2009
Pikloram	UV	TiO ₂	0,25–2,0	0,5	Abramović et al., 2011
Kvinmerak	UV	TiO ₂	0,1–2,0	0,25	Despotović et al., 2012
Klomazon	UV	TiO ₂	0,25–2,0	0,5	Abramović et al., 2013b
Mezotrion	UV	TiO ₂	0,5–4,0	2,0	Šojić et al., 2014
Sulkotrion	UV	TiO ₂	0,5–3,0	2,0	Šojić et al., 2015

Efekat pH-vrednosti. Karakteristike organskih polutanata u vodenoj sredini se u velikoj meri razlikuju u nekim parametrima kao što su rastvorljivost u vodi i hidrofobnost. Dok su neka jedinjenja nenaelektrisana pri određenim pH-vrednostima tipičnim za prirodne ili otpadne vode, druga jedinjenja ispoljavaju veliku varijaciju u fizičko-hemijskim osobinama. Pri pH-vrednostima ispod pK_a jedinjenja, organska jedinjenja se nalaze u neutralnom stanju, pri čemu sa povećanjem pH-vrednosti iznad pK_a organska jedinjenja postaju negativno naelektrisana. Neka organska jedinjenja u

vodenoj sredini mogu da budu u pozitivnoj, neutralnoj i negativnoj formi (Bahnemann et al., 2007; Haque et al., 2006; Qamar et al., 2006; Rahman et al., 2006; Singh et al., 2007). Površinsko naelektrisanje katalizatora i jonizacija u zavisnosti od pK_a organskih polutanata u velikoj meri zavise od pH-vrednosti rastvora. Nadalje, elektrostatička interakcija između površine poluprovodnika, molekula rastvarača, supstrata, naelektrisanih radikala i intermedijera formiranih u toku fotokatalitičke razgradnje takođe u velikoj meri zavise od pH-vrednosti rastvora. Naime, protonacija i deprotonacija organskih polutanata se dešava u zavisnosti od pH-vrednosti. U nekim slučajevima protonovani proizvodi su stabilniji od početnog supstrata primenom UV zračenja (Saien i Khezrianjoo, 2008). Pored toga, zavisnost efikasnosti fotokatalitičke razgradnje od pH-vrednosti se može pripisati promenama na površini katalizatora, hidrofobnosti, ukupnom naelektrisanju polutanata, promeni u načinu adsorpcije i količini nastalih $\bullet\text{OH}$ -radikala. Promene u pH-vrednostima mogu dovesti do deaktivacije katalizatora u slučaju nastajanja veoma stabilnih intermedijera koji mogu zauzeti aktivna mesta na katalizatoru (Chen et al., 2002). Površina katalizatora takođe može biti protonovana ili deprotonovana u kiseljoj, odnosno baznoj sredini. U slučaju TiO_2 , glavna površinska funkcionalnost potiče od amfoternih titanolnih grupa TiOH . Poznato je da hidroksilne grupe na površini TiO_2 učestvuju u kiseljo-baznoj ravnoteži (reakcije 2.38 i 2.39) (Carp et al., 2004).



Izoelektrična tačka (IET) za TiO_2 -D je pri pH-vrednosti od 6,25 (Zhu et al., 2005), pri čemu u kiseljoj sredini površina TiO_2 postaje pozitivno naelektrisana, dok je u baznijoj sredini negativna. Prema tome, interakcija sa katjonskim elektron-donorima i akceptorima je favorizovana pri $\text{pH} > \text{IET}$, dok je sa anjonskim elektron-donorima i akceptorima favorizovana pri $\text{pH} < \text{IET}$ (Carp et al., 2004). Pored toga, pH-vrednost utiče na formiranje hidroksilnih radikala reakcijom između hidroksilnih jona i fotoindukovanih h^+ na površini TiO_2 . Pozitivne h^+ u najvećoj meri doprinose oksidaciji organskih polutanata pri niskim pH-vrednostima, dok se hidroksilni radikali smatraju za dominante vrste pri neutralnim i visokim pH-vrednostima (Mathews, 1986; Shifu i Gengyu, 2005). Naime, zbog većeg broja hidroksilnih jona na površini TiO_2 , pri većim pH-vrednostima, očekivano je i formiranje više $\bullet\text{OH}$ -radikala, pri čemu se očekuje i veća

efikasnost procesa. Wu et al. (2009a) je ukazao na to da je efikasnost razgradnje turbufosa (neutralnog rastvora) manja pri nižim pH-vrednostima, pri čemu je u baznoj sredini efikasnost razgradnje bila veća. Slična zapažanja su uočena u razgradnji metamidofosa (Wei et al., 2009), karbofurana (Mahalakshmi et al., 2007) i tirama (Kaneco et al., 2009).

Elektron-akceptori. Jedan od ograničavajućih faktora u heterogenoj fotokatalizi je rekombinacija parova $e^- - h^+$. Da bi se sprečila nepoželjna reakcija rekombinacije, u sistem se mogu dodati elektron-akceptori koji mogu imati različite efekte, a to su (Ahmed et al., 2011; Haque et al., 2006; Malato et al., 2009):

- povećanje broja uhvaćenih e^- u parovima $e^- - h^+$, pri čemu se na taj način sprečava rekombinacija;
- generisanje više $\bullet\text{OH}$ -radikala i drugih oksidacionih vrsta;
- povećanje brzine oksidacije intermedijernih jedinjenja i
- problemi koji nastaju usled niske koncentracije O_2 su izbegnuti.

Vodonik-peroksid je jedan od prvih oksidanasa koji se koristio kao elektron-akceptor, zbog relativno niske cene i lake dostupnosti. Naime, vodonik-peroksid reaguje sa e^- iz provodne zone (reakcija 2.40), pri čemu na taj način generiše $\bullet\text{OH}$ -radikale neophodne za fotomineralizaciju organskih polutanata (Poulios et al., 1998):



Reakcije 2.41 i 2.42 takođe mogu kao proizvod reakcije da daju $\bullet\text{OH}$ -radikale, međutim, za njihovo odvijanje nije pogodno sunčevo zračenje već $\lambda < 300 \text{ nm}$ (Malato et al., 2009).



Efekat koji vodonik-peroksid ispoljava na sistem zavisi od njegove koncentracije. Naime, pri većoj koncentraciji vodonik-peroksida, pozitivan efekat na efikasnost fotokatalitičke razgradnje se smanjuje. Inhibicija razgradnje u prisustvu većih koncentracija H_2O_2 se može objasniti reakcijom sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima (reakcija 2.43), pri čemu nastaju mnogo manje reaktivni hidroperoksil-radikali. Hidroperoksil-radikali koji nastaju u reakciji vodonik-peroksida sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima mogu dalje reagovati sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima, a kao proizvod reakcije nastaju voda i kiseonik (reakcija 2.44) (Chu i Wong

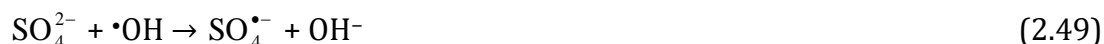
2004; Muruganandham i Swaminathan 2006). Vodonik-peroksid takođe može da reaguje i sa TiO₂ formirajući perokso-kompleks koji onemogućava nastajanje parova e⁻-h⁺ (Poulios et al., 1998).



Persulfat je moćan oksidacioni agens sa standardnim potencijlom $E^0 = 2,01 \text{ V}$ i može se razložiti na $\text{SO}_4^{\bullet-}$ usled UV ozračivanja ($\lambda < 270 \text{ nm}$). Persulfatni jon može da primi e⁻ i disosuje (reakcija 2.45), pri čemu nastaju $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i SO_4^{2-} . Sulfatni radikal-anjon može dalje da reaguje sa e⁻, pri čemu nastaje SO_4^{2-} , ali i sa vodom dajući kao proizvod reakcije $\cdot\text{OH}$ -radikale (2.46 i 2.47).

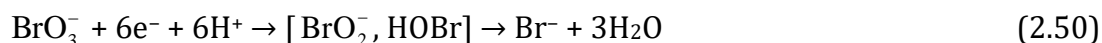


Sulfatni radikal-anjon je veoma jak oksidans ($E^0 = 2,6 \text{ V}$) i može da reaguje i direktno sa organskim polutantima i to: apstrakcijom atoma vodonika iz zasićenih ugljenika, adicijom na nezasićene ili aromatične ugljovodonike i uklanjanjem e⁻ iz karboksilnog anjona ili iz određenih neutralnih molekula (Malato et al., 2009). Međutim, pri velikoj koncentraciji $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ zbog velike koncentracije SO_4^{2-} koji nastaju prema reakciji 2.45 dolazi do smanjenja efikasnosti fotokatalitičke reakcije. Naime, SO_4^{2-} može da se adsorbuje na površini katalizatora, gde reaguje sa fotogenerisanim h⁺ i $\cdot\text{OH}$ -radikalima (reakcije 2.48 i 2.49) (Muruganandham i Swaminathan, 2006).



Bromat je efikasan elektron-akceptor i koristi se za povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje koje se pripisuje reakciji između BrO_3^- -jona i šest e⁻ iz provodne zone (reakcija 2.50), pri čemu se na efikasan način smanjuje rekombinacija parova e⁻-h⁺. Drugo objašnjenje za veću efikasnost je promena reakcionog mehanizma

jer redukcija BrO_3^- ne dovodi do stvaranja $\cdot\text{OH}$ -radikala, već drugih reaktivnih agenasa kao što su BrO_2^- , BrO_2^\bullet i HOBr (reakcije 2.50 i 2.51) (Abramović et al., 2015; Ahmed et al., 2011; Haque et al., 2006). Međutim, pri velikoj koncentraciji BrO_3^- nastali Br^- se adsorbuju na površini TiO_2 , pri čemu smanjuju efikasnost fotokatalitičke razgradnje smanjujući broj aktivnih mesta na površini katalizatora (Muruganandham i Swaminathan, 2006).



Uticaj različitih vrsta jona. Industrijske vode sadrže pored organskih polutanata i različite soli u različitim koncentracijama. Soli su uglavnom jonizovane u procesu fotokatalize. Anjoni ili katjoni mogu imati različite efekte na brzinu fotokatalitičke razgradnje. Prisustvo anjona kao što su hloridi, sulfati, karbonati i hidrogen-karbonati je dosta često u industrijskim otpadnim vodama. Ovi joni utiču na adsorpciju organskih polutanata, ponašaju se kao hvatači hidroksilnih jona i mogu da adsorbuju UV zračenje (Bhatkhande et al., 2001).

Efekat sulfata. Istraživanja su pokazala da sulfatni joni dovode do smanjenja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje zbog smanjenja adsorpcije supstrata na površini katalizatora (Abdullah et al., 1990; Lazarević et al., 2019a; Rincón i Pulgarin, 2004). Naime, sulfatni jon može da se veže za površinu TiO_2 katalizatora uz pomoć Van der Waals-ovih sila i vodoničnih veza i da zameni određeni broj hidroksilnih grupa na površini TiO_2 uz pomoć mehanizma razmene liganda (Rincón i Pulgarin, 2004). Pored toga, sulfatni jon može, kao što je rečeno, da reaguje sa h^+ (reakcija 2.48) ili $\cdot\text{OH}$ -radikalima (reakcija 2.49) gradeći manje reaktivne $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Naeem i Feng, 2009).

Efekat hlorida. Hloridni joni takođe uglavnom smanjuju efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Jedan od razloga je da se hloridni joni ponašaju kao hvatači oksidnih radikala (reakcija 2.52) i h^+ (reakcija 2.53) (Konstantinou i Albanis, 2004; Naeem i Feng, 2009).



Druga mogućnost je da hloridni joni adsorpcijom na katalizatoru blokiraju aktivna mesta, pa samim tim onemogućavaju odvijanje fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata (Abdullah et al., 1990). Korman et al. (1991) su ustanovili da se pri niskoj pH-vrednosti u prisustvu Cl^- smanjila efikasnost fotokatalitičke razgradnje zbog adsorpcije na površini pozitivno naelektrisanog TiO_2 katalizatora. Međutim, pri većim pH-vrednostima uticaj Cl^- je bio zanemarljiv.

Efekat karbonata i hidrogen-karbonata. Hidrogen-karbonatni joni, kao i svi pomenuti joni uglavnom negativno utiču na efikasnost fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata. Hidrogen-karbonatni i karbonatni joni, deaktiviraju $\bullet\text{OH}$ -radikale prema reakcijama 2.54 i 2.55. Nastali karbonatni radikal-anjon je slab oksidacioni agens i nema tendenciju da reaguje sa drugim molekulima (Haarstrick et al., 1996).



Najveći deo rastvorenih organskih supstanci u vodama čine **huminske supstance**. Formiraju se abiotskom i mikrobiološkom transformacijom biljaka i životinjskih ostataka i na osnovu rastvorljivosti se dele na huminske i fulvinske kiseline. Huminska kiselina, sa prosečnom molekulskom masom 2000–5000 g/mol, se nalazi u većim količinama u vodi, pri čemu sadrži veliki udeo kiseoničnih funkcionalnih grupa (fenol hidroksidnih, karboksilnih grupa i karboksilnih hromofora). Hromofore huminskih kiselina apsorbuju sunčevu svetlost od 300–500 nm, usled čega prelaze u pobuđeno stanje i na taj način generišu slobodne radikale koji prouzrokuju fotooksidaciju organskih polutanata. Naime, huminska kiselina se može koristiti i kao fotosenzitizer na taj način što hromofore adsorbovane na površini poluprovodnika dovode do prenosa e^- sa ekscitovanog jedinjenja u provodnu zonu poluprovodnika (Schmelling et al., 1997). U toku procesa fotooksidacije odigravaju se reakcije 2.56–2.60 (Chowdhury et al., 2011).





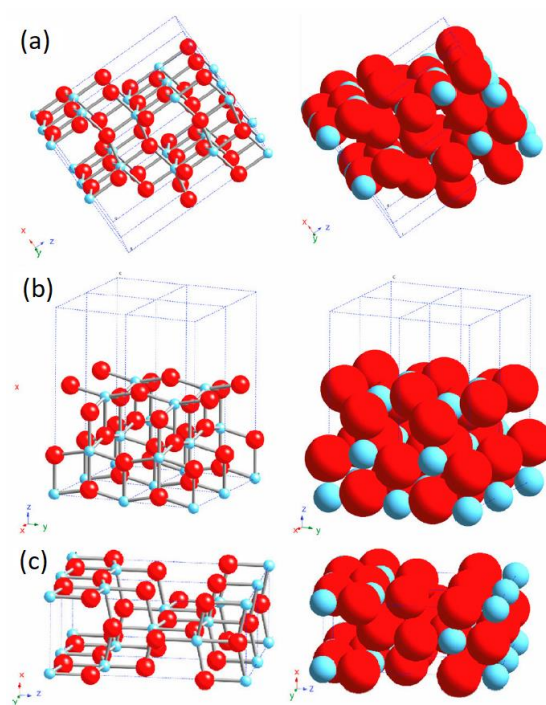
Wu et al. (2017) su ispitali uticaj huminske kiseline na efikasnost fotokatalitičke razgradnje bisfenola A u prisustvu nano TiO_2 , pri čemu je dokazano da huminska kiselina gradi kompleks za prenos naelektrisanja sa nano TiO_2 preko fenolnih, hidroksilnih i karboksilnih grupa. Takođe su ustanovili da se veća količina $\bullet\text{OH}$ -radikala stvara u prisustvu huminske kiseline u odnosu na njeno odsustvo. Nadalje, Wang et al. (2012a) su ispitali razgradnju istog supstrata uz katalizator Bi_2WO_6 , pri čemu se pokazalo da huminska kiselina povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje pri manjim koncentracijama, međutim pri većim efikasnost opada. Kao jedan od razloga je navedena velika molekulska masa huminske kiseline koja pri adsorpciji na katalizatoru zauzima aktivna mesta. Drugi razlog je što huminska kiselina apsorbuje u UV-Vis delu spektra (190–800 nm) ponašajući se kao optički filter. U studiji koja se bavila ispitivanjem huminske kiseline na fotorazgradnju trinitrotoluena u prisustvu TiO_2 dobijeni rezultati su ukazali na povećanje efikasnosti razgradnje sa povećanjem koncentracije huminske kiseline. Naime, utvrđeno je da se u ovom slučaju brzina senzitivizovane fotolize povećava u odnosu na brzinu senzitivizovane fotokatalize (Schmelling et al., 1997).

2.2. Fotokatalitička svojstva TiO_2 katalizatora i njegovih modifikacija

TiO_2 u prirodi postoji u tri polimorfne faze: anatas (tetragonalni), rutil (tetragonalni) i brukit (ortorombični). Rutil je najstabilnija faza, dok su anatas i brukit metastabilni (Hanaor i Sorrell, 2011). Postoji još pet TiO_2 faza koje se dobijaju pod visokim pritiskom, a to su:

- TiO_2 II ili srilankit, ortorombična polimorfna struktura oksida olova;
- Kubična polimorfna struktura tipa fluorita;
- Polimorfna struktura tipa piritita;
- Monociklična polimorfna struktura tipa badeleita i
- Polimorna struktura tipa kotunita (Hanaor i Sorrell, 2011).

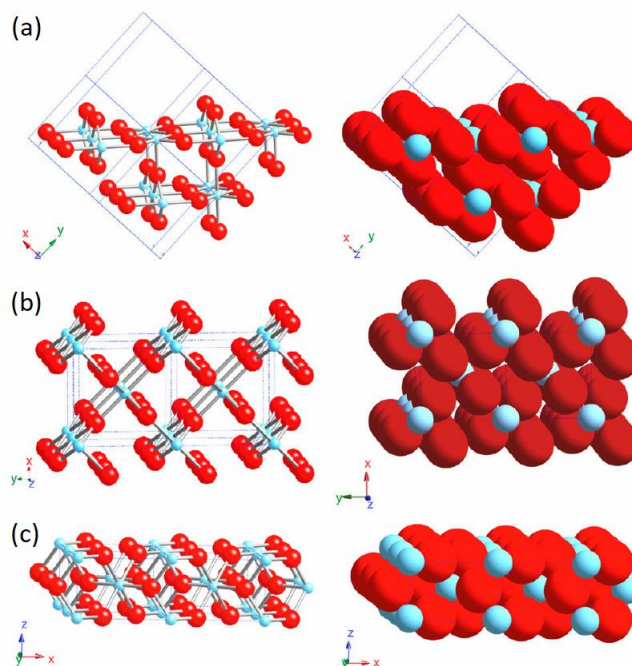
Anatas ima dva kristalna oblika sa manjom energijom (101) i (001) koji se mogu naći u prirodi (Ruzycki et al., 2003) i (100) koji se javlja prilikom hidrotermalne sinteze u baznim sredinama (slika 5). (101) struktura je najtipičnija za anatas i ima talasasto naizmenično raspoređene petokoordinatne Ti atome sa kiseoničnim mostovima. (001) struktura ima dvostruke redove petokoordinatnih Ti atoma sa naizmenično raspoređenim duplim redovima kiseoničnih mostova. (100) struktura je ređa među tipičnim nanokristalima, ali se pojavljuje kod hidrotermalne sinteze anatas štapićastih struktura u baznim sredinama (Fujishima et al., 2008).



Slika 5. Šematski prikaz različitih anatas struktura: (a) (101); (b) (100) i (c) (001) (Fujishima et al., 2008).

Rutil ima tri glavna kristalna oblika, dva sa niskom energijom koji se označavaju sa (110) i (100) i jednu sa većom energijom (001) (slika 6). Termalno najstabilniji je (110) i zbog toga je i u najvećoj mjeri i proučavan (Perron et al., 2007; Fujishima et al., 2008). U svojoj strukturi ima redove sa kiseoničnim mostovima povezane sa dva šestokoordinatna Ti atoma. Paralelno sa kiseoničnim mostovima nalaze se redovi petokoordinatnih Ti atoma. Površina kristalne strukture (100) također ima naizmenično postavljene redove kiseoničnih mostova i petokoordinatnih Ti atoma, međutim u drugačijem geometrijskom obliku. Kristalna struktura (001) je termalno manje stabilna, pri čemu strukturu menja na temperaturama iznad 475 °C. U svojoj strukturi ima

dvostruke redove kiseoničnih mostova naizmenično raspoređenih sa jednim redom Ti atoma koji su više ekvatorijalnog nego aksijalnog tipa (Fujishima et al., 2008).



Slika 6. Šematski prikaz različitih rutil struktura: (a) (110); (b) (100) i (c) (001) (Fujishima et al., 2008).

Brukit je najređa faza koja se i najteže dobija i ima kristalne strukture sa stabilnošću u sledećem opadajućem nizu (100) > (110) > (010) (Fujishima et al., 2008). Fizičko-hemijske osobine anatas, rutil i brukit faze su prikazane u tabeli 3.

Tabela 3. Fizičko-hemijske karakteristike anatas, rutil i brukit faze (Hanaor i Sorrell, 2011; Yan i Chen, 2015).

Osobina	Anatas	Rutil	Brukit
Kristalna struktura	Tetragonalna	Tetragonalna	Ortorombična
Konstanta rešetke	$a=3,79$ $c=9,51$	$a=4,59$ $c=2,96$	$a=9,17$ $b=5,46$ $c=5,14$
Gustina (g/cm ³)	3,79	4,13	3,99
Morova tvrdoća	5,5–6,0	6,0–6,5	5,5–6,0
Indeks refrakcije	2,561 i 2,488	2,605–2,616 i 2,890–2,903	2,583 i 2,700
Energetski procep (eV)	$3,2 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$

Tabela 3. Nastavak

Apsorpcija svetlosti (nm)	<390	<415	–
Provodljivost u rastvoru (S/cm)	5×10^{-8}	10^{-2} – 10^{-7} *	3×10^{-7}
Rastvorljivost u HF	rastvorljiv	nerastvorljiv	–
Rastvorljivost u H ₂ O	nerastvorljiv	nerastvorljiv	–

* Provodljivost rutil-faze zavisi od temperature.

Rezultati termodinamičkih izračunavanja zasnovani na kalorimetrijskim podacima predviđaju da je rutil najstabilnija faza na bilo kojim temperaturama pri pritisku od 60 kbar. Mala razlika u Gibsovoj slobodnoj energiji ukazuje na to da su metastabilni polimorfni oblici jednako stabilni kao i rutil pri normalnom pritisku i temperaturi. Nadalje, eksperimenti rađeni sa različitim veličinama čestica ukazuju na to da se relativna fazna stabilnost može urušiti kada se veličina čestica smanji do veoma malih dimenzija zbog površinsko–energetskih efekata (slobodne površinske energije i površinskog naprezanja koji zavise od veličine čestica) (Carp et al., 2004). Prema tome, anatas je termodinamički najstabilnija struktura pri veličinama čestica manjim od 11 nm, brukit pri veličinama čestica između 11 i 35 nm, a rutil iznad 35 nm (Zhang i Banfield, 2000). Razlika u strukturi rešetke anatas i rutil TiO₂ prouzrokuje i različite gustine, a takođe i energetske procepe (anatas 3,20 eV i rutil 3,02 eV). Na osnovu toga, apsorpcioni maksimum za anatas je na ~390 nm, a za rutil na ~410 nm (Carp et al., 2004).

Transformacija anatas u rutil-fazu je u velikoj meri ispitana zbog toga što je faza TiO₂ jedan od najbitnijih parametara za određivanje njegove primene kao (foto)katalizatora (Carp et al., 2004). Anatas se prema ispitivanjima Zhang i Banfield (2000) transformiše u brukit i/ili rutil i nakon toga se brukit transformiše u rutil. Transformacija se odvija pri povišenoj temperaturi (600–700 °C) ili pritisku (Carp et al., 2004; Hanaor i Sorrell, 2011). Aktivaciona energija transformacije anatas u brukit je mala i može se odvijati na nižim temperaturama. Suprotno tome, aktivaciona energija transformacije brukita u rutil je veća, pa je samim tim potrebna i veća temperatura (Zhang i Banfield, 2000). Faktori koji takođe utiču na transformaciju su:

- Koncentracija defekata rešetke i površine koji zavise od metode sinteze i prisustva dopanata. Povećanje površinskih defekata povećava brzinu transformacije zbog toga što se defekti ponašaju kao nukleacioni centri.
- Veličina čestica. Od temperature konverzije i brzine transformacije zavisi koliko će brzo primarne čestice anatas da se sinteruju i dostignu kritičnu veličinu. Da bi se transformacija odvijala, kritični nukleus rutil-faze bi trebalo da bude najmanje tri puta veći od anatas nukleusa. Prema tome, transformacija anatas u rutil se može ograničiti pomoću metode sprečavanja sinterovanja anatas čestica (disperzija na podlozi ili dodavanje jedinjenja koja sprečavaju adheziju).
- Primena pritiska. Na ovaj način se površinska slobodna energija i površinsko naprezanje mogu podesiti sa dovoljnom preciznošću. Povećanjem pritiska smanjuje se temperatura transformacije, pri čemu se na taj način može koristiti sinteza na niskim temperaturama pod povišenim pritiskom (Carp et al., 2004).

Kao fotokatalizatori, koriste se obe kristalne strukture, anatas i rutil, pri čemu je anatas pokazala veću fotokatalitičku aktivnost za većinu reakcija (Hanaor i Sorrell, 2011). Naime, povećana fotokatalitička aktivnost je posledica nešto većeg Fermijevog nivoa kod anatas u odnosu na rutil-fazu, manjeg kapaciteta za adsorpciju kiseonika i većeg stepena hidroksilacije (broj hidroksilnih grupa na površini) (Carp et al., 2004). Suprotno tome, postoje istraživanja u kojima su obe kristalne forme pokazale sličnu efikasnost (Deng et al., 2002) ili je rutil posedovao veću efikasnost (Watson et al., 2003). Nadalje, postoje istraživanja u kojima se smeša anatas (70–75%) i rutil (30–25%) pokazala aktivnijom od čiste anatas kristalne faze. TiO₂-D je komercijalno dostupan katalizator koji sadrži 70% anatas i 30% rutil-faze. U slučaju TiO₂-D e⁻ iz provodne zone anatas kristalne faze prelaze na manje pozitivan deo rutil-faze i na taj način se smanjuje rekombinacija e⁻-h⁺ u anatas delu (Bhatkhande et al., 2001). Različito dobijeni rezultati se mogu pripisati raznim faktorima koji utiču na efikasnost, kao što su: specifična površina, veličina pora i distribucija, veličina kristala i metoda pripreme (Carp et al., 2004).

TiO₂ je zbog svojih karakteristika, kao što su velika hemijska i biološka stabilnost, fotokatalitička aktivnost, netoksičnost, nerastvorljivost u vodi, kiselinama i bazama relativno niske cene i otpornosti na fotokoroziju jedan od najistaknutijih metal-oksidnih fotokatalizatora (Dong et al., 2015; Subramanian et al., 2014). Pored svih dobrih osobina, TiO₂ ima i određene mane, naime, tehnološka primena TiO₂ je

ograničena zbog velikog energetskeg procepa ($\sim 3,2$ eV), pri čemu je potrebno UV zračenje za aktiviranje katalizatora. Pored neefikasnog korišćenja sunčeve svetlosti, TiO_2 poseduje takođe i nizak kapacitet prema adsorpciji hidrofobnih kontaminanata, veliku tendenciju ka agregaciji čestica, brzu rekombinaciju e^-h^+ , poteškoće prilikom odvajanja iz rastvora i regeneracije za ponovnu upotrebu (Dong et al., 2015). Da bi se poboljšala efikasnost TiO_2 , različite tehnike su korišćene od kojih su neke:

- Dopiranje TiO_2 sa metalima i nemetalima;
- Ko-dopiranje;
- Površinska modifikacija organskim supstancama (senzitivizacija bojama, organske prevlake);
- Dopiranje nanomaterijalima na bazi ugljenika;
- Stabilizacija potpornim strukturama;
- Stabilizacija putem površinske modifikacije;
- Imobilizacija na potpornim strukturama i
- Magnetna separacija (Dong et al., 2015).

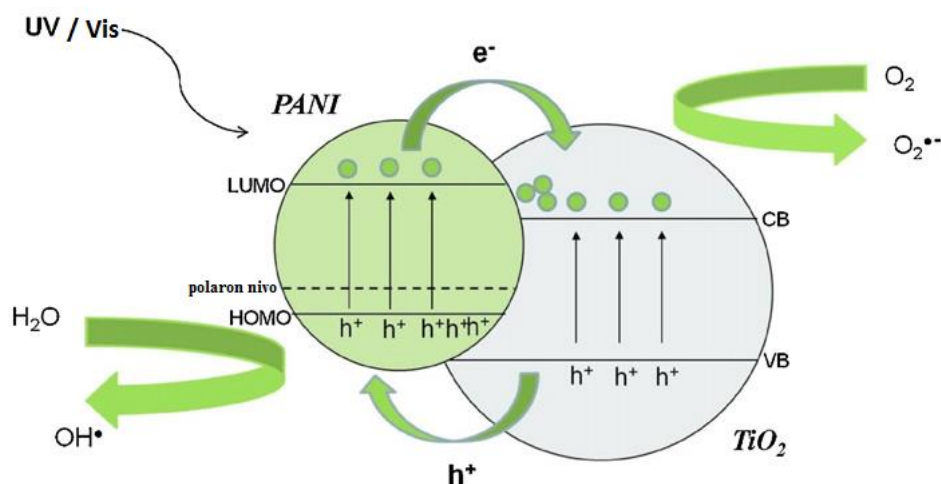
2.2.1. TiO_2 modifikovan polianilinom

Poslednjih godina, polimeri sa produženim π -konjugovano-elektronskim sistemom su privukli veliku pažnju zbog velikog apsorpcionog koeficijenta u vidljivom delu spektra. Polimeri imaju veliku provodljivost i omogućavaju pokretljivost nosača naelektrisanja. Prilikom ozračivanja vidljivim zračenjem većina provodnih polimera su efikasni elektron-donori i transporter e^- . Iz tog razloga se koriste kao fotosenzitizatori za modifikaciju neorganskih poluprovodnika sa velikim energetskeg procepom kao što je TiO_2 , u proizvodnji optičkih, elektronskih i fotoelektronskih uređaja (Deng et al., 2013). Jedan od polimera koji je pokazao proširenje spektralnog opsega u vidljivoj oblasti spektra kao senzitizer TiO_2 je PANI (Deng et al., 2013; Kalikeri et al., 2018; Mohsenzadeh et al., 2019; Nair i Kodialbail, 2020; Wang et al., 2010; Xiong et al., 2004; Zhang et al., 2008). Fizičko-hemijske karakteristike PANI su doprinele širokoj primeni zbog mogućnosti raznovrsnih i jednostavnih hemijskih i elektrohemijskih sintetskih procedura, elektrohemijske polimerizacije na površini bilo kog tipa elektrode, stabilnosti u tečnom stanju na sobnoj temperaturi, niskog redoks-potencijala i pH osetljivosti (Stejskal i Sapurina, 2005). PANI je polimer koji spada u grupu dobrih

provodnika i ima izraženu sposobnost ka oksidaciji i protonaciji koje zavise od električne provodljivosti, zatim dobre optičke i fotoelektrične osobine, a takođe i nisku cenu (Li et al., 2008). Visok koeficijent apsorpcije fotona u celom vidljivom spektru je rezultat *p*-konjugacije PANI i zbog toga je dobar prenosnik h^+ , kao i elektron-donor pod vidljivim zračenjem. Pored toga, najniža slobodna molekulska orbitala PANI leži preko provodne zone TiO_2 (Subramanian et al., 2014), pri čemu fotokatalizator koji se sastoji od PANI i TiO_2 ima manji energetski procep i pokazuje smanjenu rekombinaciju $e^- - h^+$ (Deng et al., 2013; Kalikeri et al., 2018; Mohsenzadeh et al., 2019; Radoičić et al., 2013). Prilikom ozračivanja suspenzije PANI/ TiO_2 vidljivom svetlošću, kao rezultat apsorpcije fotona, nastaju e^- u najnižoj slobodnoj molekulskoj orbitali (LUMO) PANI koji mogu preći u provodnu zonu TiO_2 . Takođe, nastale h^+ iz valentne zone TiO_2 mogu preći u najvišu zauzetu molekulska orbitalu (HOMO) (slika 7) (Li et al., 2008). Na ovaj način se povećava efikasnost razdvajanja naelektrisanja i formiranje superoksidnih radikala u prisustvu O_2 (jednačine 2.61–2.64) (Radoičić et al., 2013). Nadalje, TiO_2 je poluprovodnik *n*-tipa, dok je PANI provodljivi polimer *p*-tipa, pa samim tim, njihova kombinacija dovodi do povećane provodljivosti i stabilnosti (Nair i Kodialbai, 2020).

Radoičić et al. (2013) su prikazali mehanizam nastajanja radikala u PANI/ TiO_2 pod UV i vidljivim zračenjem (slika 7) na primeru razgradnje organskih boja. Naime, UV ili vidljivim ozračivanjem, PANI i TiO_2 apsorbuju fotone, prilikom čega nastaju e^- koji prelaze u provodnu zonu TiO_2 . Fotogenerisane h^+ iz valentne zone TiO_2 migriraju na površinu, a h^+ iz PANI reaguju direktno sa bojom pri čemu nastaje $B^{\bullet+}$ ili se boja indirektno razgrađuje preko $\bullet OH$ -radikala. Šupljina koje nastaju u valentnoj zoni TiO_2 mogu da migriraju u π -orbitalu PANI pri čemu doprinose oksidaciji adsorbovanih molekula (slika 6).





Slika 7. Mehanizam fotoaktivacije PANI/TiO₂ nanočestica pod UV/vidljivim zračenjem (Radoičić et al., 2013).

PANI-TiO₂ se može sintetisati različitim metodama kao što su sol-gel tehnika (Schnitzler i Zarbin, 2004), hidrotermalna metoda (Lin et al., 2012), kao i metoda *in situ* depozicije oksidativne polimerizacije (Mohsenzadeh et al., 2019; Zhang et al., 2006).

U objavljenim publikacijama istaknuta je mogućnost kombinacije PANI i TiO₂ sa ciljem poboljšanja aktivnosti primenom UV ili sunčevog zračenja u odnosu na TiO₂ (Deng et al., 2013; Kalikeri et al., 2018; Mohsenzadeh et al., 2019; Nair i Kodiaalbail, 2020; Wang et al., 2010; Xiong et al., 2004; Zhang et al., 2008). Deng et al. (2013) su sintetisali putem metode *in situ* depozicije oksidativne kopolimerizacije polipirol/TiO₂ (PPy/TiO₂), PANI/TiO₂ i PPy-PANI/TiO₂. Objavljeni rezultati ukazuju na to da se putem sinteze smanjio energetski procep, gde je za čist TiO₂ bio 3,10 eV, a za sintetisane katalizatore PPy/TiO₂, PANI/TiO₂ i PPy-PANI/TiO₂ 3,01; 3,00 i 2,97 eV. Ustanovili su da interfejs između PPy, PANI i TiO₂ olakšava prenos naelektrisanja na taj način što se PPy ponaša kao elektron-donor, a PANI kao elektron-akceptor. Nadalje, PPy-PANI/TiO₂ je pokazao superiornu efikasnost u odnosu na ostala tri katalizatora u razgradnji 4-nitrofenola primenom ozračivanja svetlošću iz vidljivog dela spektra. Slično tome, Kalikeri et al. (2018) su sintetisali PANI/TiO₂ metodom *in situ* polimerizacije koristeći TiO₂-D. Smanjenje energetskog procepa je dokazano za PANI/TiO₂ i iznosilo je 2,1 eV u odnosu na TiO₂-D sa energetskim procepom od 3,20 eV. Eksperimente fotokatalitičke razgradnje su izvodili na primeru reaktiv plavo 19 primenom UV, vidljivog i sunčevog zračenja. Korišćenjem zračenja iz vidljivog dela spektra PANI/TiO₂ je pokazao veću efikasnost u odnosu na TiO₂-D sa istom vrstom zračenja i takođe u odnosu na PANI/TiO₂

primenom UV zračenja. Nair i Kodialbail (2020) su takođe uočili veću efikasnost PANI/TiO₂ u fotokatalitičkoj razgradnji kiselo-žutog 17 u odnosu na TiO₂-D. Mohsenzadeh et al. (2019) su sintetisali uz pomoć metode *in situ* depozicije oksidativne polimerizacije PANI/TiO₂ i imobilisali ga na staklenim perlicama. Prema rezultatima, PANI/TiO₂ katalizator ima manji energetski procep (2,4 eV) u odnosu na TiO₂ 3,3 eV, i pokazuje veću efikasnost u razgradnji 1,2-dihloretana primenom vidljivog zračenja. Takođe, na ovaj način je prevaziđen problem uklanjanja katalizatora nakon razgradnje. Xiong et al. (2004) su sintetisali dvoslojne mikrocevi PANI/TiO₂ i ovaj katalizator je ispoljio poboljšanu fotokatalitičku aktivnost pod sunčevim zracima u razgradnji metiloranža u poređenju sa čistim mikrocevima TiO₂. Wang et al. (2010) su sintetisali PANI/TiO₂ sa različitim odnosom mase PANI i TiO₂. Rezultati su ukazali na to da polianilin u PANI/TiO₂ sprečava aglomeraciju TiO₂ nanočestica i senzitivizuje TiO₂ povećavanjem aktivnosti u vidljivom delu spektra. Kao i u prethodnim istraživanjima, PANI/TiO₂ je pokazao veću efikasnost u vidljivoj oblasti spektra u razgradnji metilensko plavo u odnosu na TiO₂. Li et al. (2008) su modifikovali TiO₂ nanočestice sa PANI metodom *in situ* hemijske oksidativne polimerizacije u hlorovodoničnoj kiselini i tako dobijene PANI/TiO₂ nanočestice su pokazale veću efikasnost, ozračivanjem vidljivim zračenjem, u razgradnji fenola u odnosu na TiO₂.

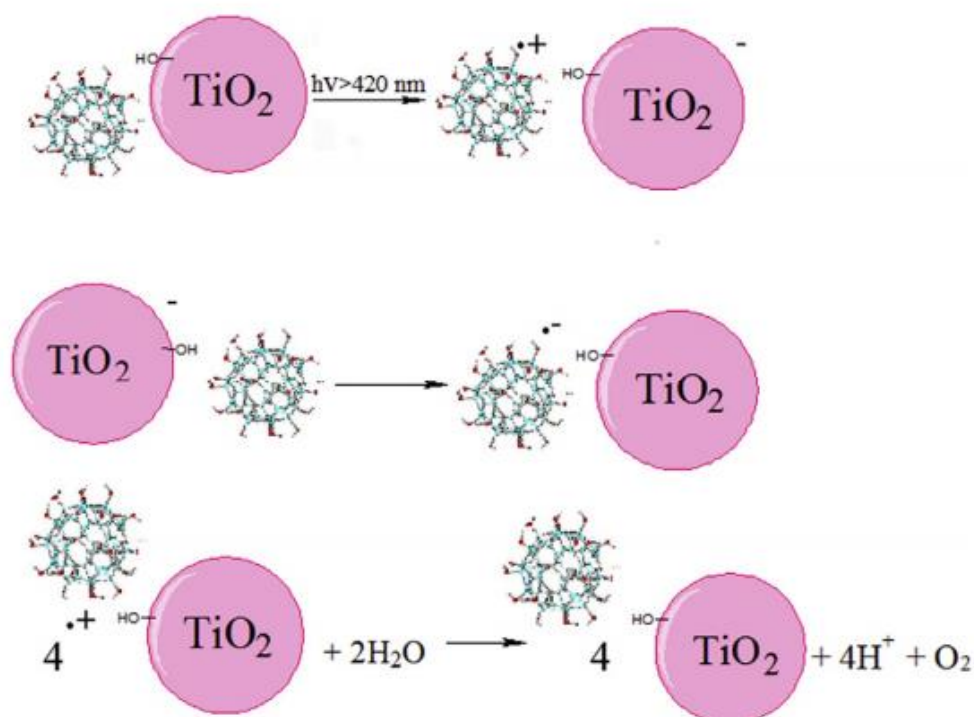
2.2.2. TiO₂ modifikovan nanočesticama fulerena i fulerenola

U današnje vreme ugljenični nanomaterijali su privukli veliku pažnju zbog svojih osobina koje ih čine pogodnim za korišćenje u raznim oblastima kao što su: nauka o materijalima; proizvodnja i skladištenje energije; nauka o životnoj sredini; biologiji i medicini (Rauti et al., 2019). TiO₂ modifikovan ugljeničnim nanomaterijalima ima veći kapacitet za adsorpciju organskih polutanata iz vode, a takođe i povećanu efikasnost u vidljivom delu spektra (Djordjevic et al., 2018; Janus et al., 2006; Shao et al., 2010). Kompozitni materijali TiO₂/C su pokazali poboljšanu gustinu snage i energije u elektrohemijskim ćelijama i povećali kapacitet skladištenja energije (Dong et al., 2015). Zbog toga, TiO₂ nanokompoziti sa različitim ugljeničnim nanočesticama kao što su: fulerenol (Djordjevic et al., 2018; Lazarević et al., 2019b), fuleren (Djordjevic et al., 2018; Lazarević et al., 2019b; Park et al., 2009), aktivni ugalj (Oluwole et al., 2020),

grafen (Kamegawa et al., 2010) i ugljenične nanocevi (Woan et al., 2009) su proizvedeni da bi se dobile nove strukture sa boljim karakteristikama.

Da bi se uklonili nedostaci TiO₂, veliki energetski procep i rekombinacija e⁻-h⁺, različite ugljenične nanočestice, kao što su nanocevi; grafen i grafenski ugljenik-nitrid, fuleren i njegovi derivati su korišćeni da bi se funkcionalizovala površina TiO₂ (Djordjevic et al., 2018; He et al., 2021). Fulereni i njegovi derivati pokazuju fotohemijsku aktivnost zahvaljujući jakoj apsorpciji u UV i vidljivom delu spektra i konjugovanoj molekularnoj strukturi. Mehanizam nastajanja reaktivnih oksidacionih vrsta u TiO₂ nanokatalizatoru i fulerenskim nanočesticama se u velikoj meri razlikuje. Dok kod TiO₂ ozračivanjem e⁻ prelaze iz valentne u provodnu zonu da bi nastali parovi e⁻-h⁺, e⁻ u fulerenu apsorpcijom fotona svetlosti prelaze u singletno (¹C₆₀^{*}) i tripletno (³C₆₀^{*}) stanje, pri čemu e⁻ ostaju na istoj molekularnoj orbitali. Zbog dužeg trajanja, tripletno stanje (³C₆₀^{*}) je primarna vrsta koja olakšava prelazak energije ili e⁻ na molekul O₂, pri čemu nastaju ¹O₂ ili O₂⁻. Na osnovu različitih ponašanja, fulereni i nano-TiO₂ najverovatnije mogu proizvesti najmanje tri tipa reaktivnih oksidacionih vrsta (¹O₂, O₂⁻ i •OH) (Brunet et al., 2009). Iako fuleren ima sposobnost da generiše reaktivne oksidacione vrste i često se koristi u sistemima fotohemijske konverzije zasnovane na TiO₂, njegova primena u fotokatalitičkim sistemima kao senzitizera TiO₂ za vidljivi deo spektra još uvek nije dovoljno utvrđena. Pored toga što C₆₀ ima dobre osobine vezane za prenos e⁻, rastvorljivost u vodi i polarnim rastvorima je mala i zbog toga je ograničen na nepolarne rastvore. Nasuprot tome, fulerenol se može koristiti i u vodenim sistemima i pokazuje sklonost ka velikoj adsorpciji na površini TiO₂ katalizatora. Za razliku od fulerena, fulerenol u kombinaciji sa TiO₂ proizvodi reaktivne oksidacione vrste putem mehanizma prenošenja naelektrisanja (Park et al., 2009). Naime, fulerenol na površini TiO₂ nanočestica formira površinski kompleks prenosa naelektrisanja stvarajući kovalentne veze i na taj način aktivira TiO₂ pod vidljivim zračenjem. Ovaj način veza obezbeđuje direktan prenos e⁻ iz površinskog kompleksa na površinu TiO₂ nanočestica ozračivanjem vidljivim zračenjem. Foton iz vidljivog dela spektra može direktno da ekscituje e⁻ iz π HOMO orbitale fulerenola u provodnu zonu TiO₂, pri čemu nastaje fulerenol radikal-katjon (fulerenol^{•+}). Nadalje, nastali fulerenol^{•+} može da podlegne rekombinaciji, pri čemu se efikasnost procesa smanjuje. Međutim e⁻ iz provodne zone TiO₂ može preći na drugi molekul fulerenola, pri čemu gradi fulerenol radikal-anjon

(fulerenol⁻), i na ovaj način se može sprečiti rekombinacija (slika 8) (Djordjevic et al., 2018).



Slika 8. Predloženi mehanizam fotosenzitizacije bazirane na prenosu naelektrisanja između fulerenola i TiO_2 u vidljivom delu spektra (Djordjevic et al., 2018).

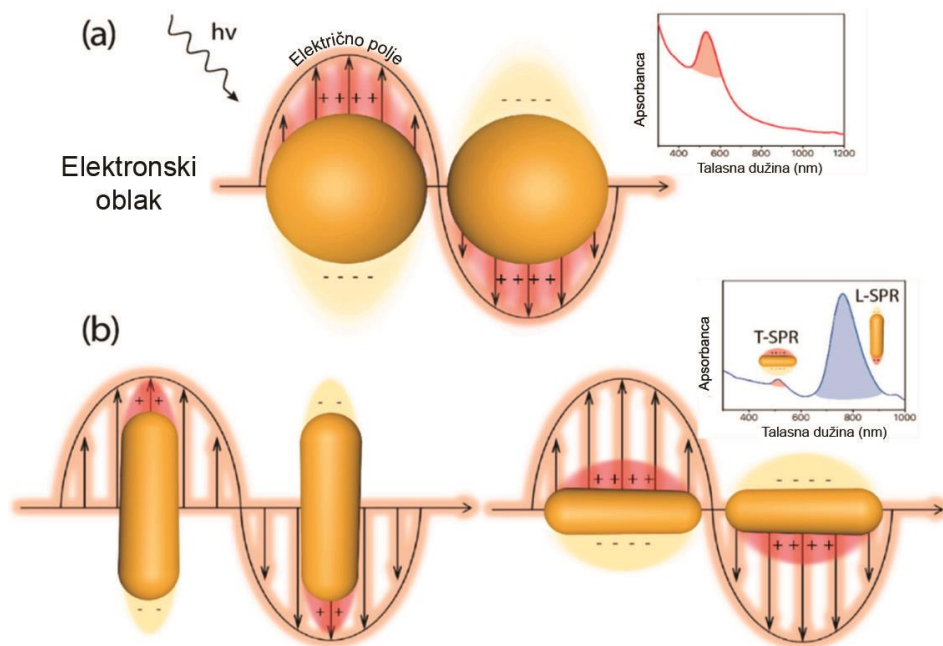
Fuleren i fulerenol pokazuju sinergistički efekat sa TiO_2 i zbog toga naučnici ispituju njihovu fotokatalitičku efikasnost na raznim vrstama supstrata (Bai et al., 2012; Djordjevic et al., 2018; Krishna et al., 2008; Lim et al., 2014; Meksi et al., 2015; Oh et al., 2009; Oh et al., 2010; Park et al., 2009). Bai et al. (2012) su koristili fulerenol da bi povećali efikasnost TiO_2 nanočestica u fotokatalitičkoj razgradnji Procion Red MX-5B i inaktivaciji *Aspergillus niger* spora primenom UVA zračenja. TiO_2 modifikovan fulerenolom je razgradio organsku boju dva puta brže, a spore su bile inaktivirane tri puta brže u odnosu na TiO_2 . Krishna et al. (2008) su dokazali uz pomoć elektronske paramagnetne rezonance da TiO_2 modifikovan fulerenolom proizvodi oko 60% veću količinu $\bullet\text{OH}$ -radikala u odnosu na TiO_2 . Veća efikasnost katalizatora TiO_2 modifikovanih fulerenolom je takođe dobijena i prilikom razgradnje organske boje i inaktiviranja *Escherichia coli*. Naime, autori pretpostavljaju da je povećanje efikasnosti posledica različitog broja funkcionalnih grupa fulerenola, pri čemu je alkalnom sintezom dobijen fulerenol sa 36 OH grupa. Zbog toga je prilikom daljih ispitivanja bilo potrebno

optimizovati funkcionalne grupe da bi se dobio još efikasniji fotokatalizator. Lim et al. (2014) su modifikovali TiO₂ nanočestice niobijumom (Nb) i fulerenolom da bi dobili katalizator koji funkcioniše kroz mehanizam prenosa naelektrisanja u vidljivom delu spektra. Dobijeni rezultati su ukazali na to da fulerenol/Nb-TiO₂ pokazuje veću efikasnost u razgradnji 4-hlorfenola i redukciji Cr^{VI} u odnosu na TiO₂, Nb-TiO₂ i fulerenol/TiO₂. Dopiranje TiO₂ sa Nb povećava efikasnost apsorpcije vidljivog dela spektra od strane fulerenola prilikom senzitivizacije putem mehanizma prenosa naelektrisanja i takođe olakšava interfacijalni prenos e⁻ što povećava fotokatalitičku aktivnost. Mexi et al. (2015) su ispitali efikasnost modifikacije TiO₂ sa lantanom (La) i fulerenolom u razgradnji mravlje kiseline primenom UV-Vis zračenja. Povećanje fotokatalitičke efikasnosti se većim delom pripisuje sinergističkom efektu između fulerenola i La. Fulerenol povećava prenos naelektrisanja e⁻, pri čemu La povećava termalnu stabilnost TiO₂. Oh et al. (2009) su sintetisali TiO₂ sa višeslojnim ugljeničnim nanocevima i TiO₂ sa fulerenom (C₆₀). Oba katalizatora su pokazala veću efikasnost u razgradnji metilensko plavo primenom UV zračenja u odnosu na TiO₂. U drugoj studiji, Oh et al. (2010) su sintetisali sol-gel metodom C₆₀/TiO₂ i V-C₆₀/TiO₂ i ispitali njihovu efikasnost u razgradnji metilensko plavo u prisustvu UV zračenja. Iz dobijenih rezultata, dobra fotokatalitička aktivnost oba katalizatora se može pripisati efektima prenosa naelektrisanja između TiO₂ i fulerena, a takođe i poboljšanju prenosa fotogenerisanih e⁻ od strane vanadijuma.

2.2.3. TiO₂ modifikovan nanočesticama zlata

Da bi se poboljšale katalitičke osobine TiO₂ je modifikovan raznim metalima kao što su Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Fe, Ru, Au, Ag i Pt (Dong et al., 2015). Nanočestice zlata su zbog dobrih osobina pokazale veliki potencijal za korišćenje u katalizi, nanoelektronici, optici, hemijskim i biološkim sensorima i biomedicini (Gu et al., 2003; McConnell et al., 2000; Rosi and Mirkin 2005; Shibu et al., 2008; Wohltjen and Snow, 1998; Zheng and Stucky, 2006). Poslednjih godina, Au nanočestice su privukle veliku pažnju naučnika jer u kombinaciji sa TiO₂ povećavaju njegovu aktivnost u vidljivom delu spektra (Kowalska et al., 2009; Tanaka et al., 2012; Wang et al., 2012b) i efikasno sprečavaju rekombinaciju e⁻-h⁺ (Bannat et al., 2009; Subramanian et al., 2001). Istraživanja su pokazala da je povećanje aktivnosti TiO₂ modifikovanog Au nanočesticama u vidljivom delu spektra

rezultat plazmonske rezonance (slika 9), odnosno kolektivnog oscilovanja slobodnih e^- iz provodne zone (Kowalska et al., 2009; Tanaka et al., 2012; Wang et al., 2012b). Au nanočestice imaju sposobnost da apsorbiraju fotone i formiraju ekscitovane e^- u prisustvu vidljivog zračenja. Nadalje, e^- mogu preći u provodnu zonu TiO_2 , dok h^+ ostaju na Au nanočesticama (Shi et al., 2017).



Slika 9. Plazmonska rezonanca: (a) longitudinalna i (b) transverzalna (Garcia-Peiro et al., 2020).

U današnje vreme naučnici rade na raznim modifikacijama nanočestica pa prema tome, dodavanjem hemijskog agensa površina nanočestica može promeniti morfologiju, veličinu, toksičnost, mehaničku stabilnost, optičke osobine i fotokatalitičku aktivnost (Rajabi i Farsi, 2016). Najpre su tiolne grupe bile korišćene da bi se nanočestice Au stabilizovale, međutim modifikacijom metode dobile su se ultrasitne (<2 nm) nanočestice Au. Ultrasitne nanočestice Au su zbog drugačijeg atomskog pakovanja pokazale različite optičke i elektronske osobine u odnosu na veće nanočestice. Nanočestice Au ultramalih dimenzija gube metalnu prirodu zbog efekta kvantnog ograničenja i ne podržavaju više kolektivnu plazmonsku rezonancu. Umesto toga, klasteri Au pokazuju HOMO i LUMO elektronske osobine i postupno apsorpciono ponašanje (Wu et al., 2009b). Pored toga, naučnici su istraživali funkcionalizaciju metalnih nanočestica fulerenima da bi dobili nove materijale sa jedinstvenim optoelektronskim i katalitički osobinama (Geng et al., 2010; Shon i Choo, 2002; Lu et al.,

2004). Da bi funkcionalizovali Au nanočestice naučnici su koristili merkpto derivate fulerena ili fulerenola (Lu et al., 2004; Shih et al., 2002; Sudeep et al., 2002) ili reakciju između fulerena i Au sa aaminskim grupama na površini (Dinh and Shon, 2009; Shon i Choo, 2002). Nadalje, da bi se nanočestice Au stabilizovale, odnosno da bi se sprečila agregacija nanočestica, različite metode su korišćene (Daniel i Astruc, 2004). Shibu i Pradeep (2011) su stabilizovali Au₁₅ klastere zarobljavanjem u šupljinama α -, β - and γ -ciklodekstrina.

Modifikacija TiO₂ nanočesticama zlata je oblast kojom se u današnje vreme dosta naučnika bavi (Lannoy et al., 2017; Lee et al., 2020; Li et al., 2021; Mahboob et al., 2021; Miljević et al., 2013; Orlov et al., 2004; Orlov et al., 2007; Šojić Merkulov et al., 2020; Tang et al., 2021; Yan et al., 2021; Zhou et al., 2012; Zhu et al., 2018; Žerjav et al., 2021; Žunič et al., 2016). Lee et al. (2020) su imobilisali Au/TiO₂ na polidimetilsiloksanskom sunderu (PDMS-TiO₂-Au) i koristili ga za fotokatalitičku razgradnju boje rodamin B u prisustvu UV i vidljivog zračenja, pri čemu je PDMS-TiO₂-Au katalizator pokazao veću efikasnost u odnosu na PDMS-TiO₂ i PDMS-Au. Li et al. (2021) su sintetisali CdS/Au/TiO₂ nanočestice da bi poboljšali fotokatalitičku aktivnost u prisustvu vidljivog dela spektra. Kao rezultat sinergističkog efekta CdS/Au/TiO₂ nanočestice pokazuju povećanu apsorpciju vidljivog zračenja i sprečavaju rekombinaciju e⁻-h⁺ prilikom razgradnje norfloksacina primenom simuliranog sunčevog zračenja. Mahboob et al. (2021) su koristili zelenu sintezu, odnosno sintetisali Au/TiO₂ i Pt/TiO₂ nanočestice uz pomoć ekstrakta *Enterolobium saman*. Sintetisane nanočestice su imale manji energetski procep, manju veličinu čestica i bolji prenos naelektrisanja. Pored toga, Au/TiO₂ nanočestice su pokazale veću efikasnost u razgradnji boje metilensko plavo u odnosu na Pt/TiO₂ i TiO₂. Žerjav et al. (2021) su pomoću postupka mokre impregnacije sintetisali TiO₂ (anatas nanočestice (TNP) i nanošipke (TNR)) sa 1 mas. % Au, pri čemu je veća fotoaktivnost u razgradnji bisfenola primenom vidljivog zračenja uočena kod katalizatora TNR+Au u odnosu na sisteme bez Au i TNP+Au. Tang et al. (2021) su koristili elektrospining tehniku za pripremu Au/TiO₂ nanovlakana. Fotokatalitička efikasnost Au/TiO₂ nanovlakana je ispitana u razgradnji boja rodamin B i metilensko plavo primenom simuliranog sunčevog zračenja i u poređenju sa pristin TiO₂, Au/TiO₂ su pokazale veću efikasnost. Razlog za veću efikasnost su plazmonska rezonanca Au nanočestica u vidljivom delu spektra i razdvajanje naelektrisanja na prelazu između Au i TiO₂. Orlov et al. (2007) su koristili nanočestice Au dimenzija od 3 do 6 nm, odnosno

reda veličine kada ne ispoljavaju više metalne osobine. Katalizator Au/TiO₂ je pokazao tri puta veću efikasnost u poređenju sa nemodifikovanim TiO₂ u razgradnji metil terc-butil etra, najverovatnije zbog prelaska fotogenerisanih e⁻ iz Au u provodnu zonu TiO₂. Zhou et al. (2012) su pripremili Au/TiO₂ mezoporozni fotokatalizator, koji se aktivira vidljivim zračenjem, jednostavnom hidrolitičkom metodom koristeći fotoredukcionu tehniku na 90 °C. Au/TiO₂ fotokatalizator je takođe zbog površinske plazmonske rezonance pokazao veću efikasnost u razgradnji boje rodamin B ozračivanjem vidljivim zračenjem ($\lambda > 420$ nm) u odnosu na TiO₂. Yan et al. (2021) su sintetisali Au/TiO₂ nanočestice uz pomoć redukcije natrijum-citrata, sol-gel i hidrotermalnom metodom na povišenoj temperaturi. U razgradnji tetraciklina primenom vidljivog zračenja, Au/TiO₂ je pokazao mnogo veću efikasnost u odnosu na TiO₂ gde je efikasnost razgradnje bila minimalna. Orlov et al. (2004) su objavili da je efikasnost TiO₂ veća prilikom modifikovanja sa manjom količinom Au nanočestica malih dimenzija (<3 nm). U slučaju modifikovanja sa većom količinom Au nanočestica, nanočestice Au/TiO₂ postaju veće i dolazi do gubitka katalitičke aktivnosti. U slučaju kada je veća količina Au na površini TiO₂ dolazi do uklanjanja adsorbovanih hidroksilnih grupa, koje se ponašaju kao hvatači h⁺, pa je samim tim rekombinacija e⁻-h⁺ izraženija. Žunić et al. (2016) su uz pomoć organske bifunkcionalne veze doveli u vezu TiO₂ i Au nanočestice da bi dobili Au/TiO₂ sa različitom količinom Au nanočestica. Organska bifunkcionalna veza, mezo-2-3-dimerkaptosukcinska kiselina, sadrži dva tipa funkcionalnih grupa: karboksilne grupe koje omogućuju vezu sa TiO₂ i tiolne grupe koje obezbeđuju vezu sa Au nanočesticama. Mezo-2-3-dimerkaptosukcinska kiselina takođe stabilizuje Au nanočestice ne dozvoljavajući njihovu agregaciju, pri čemu se na ovaj način dobijaju veoma dispergovane Au nanočestice. Dobijeni Au/TiO₂ katalizator je pokazao veću fotokatalitičku efikasnost u razgradnji metilensko plavo u odnosu na TiO₂. Miljević et al. (2013) su da bi doveli u vezu Au i TiO₂ koristili kateholne i tiolne grupe. Au/TiO₂ katalizator je korišćen u aktivaciji enzima peroksidaze rena koji je osetljiv na reaktivne oksidacione vrste. Povećanje fotokatalitičke aktivnosti od 5,5 puta je uočeno u sistemu sa Au/TiO₂ u odnosu na TiO₂. Lannoy et al. (2017) su pripremili Au/TiO₂ fotokatalizator koristeći α -, β -, γ -ciklodekstrine, 2-hidroksipropil β -ciklodekstrin i nasumično metilovan β -ciklodekstrin kao strukture koje će povezati TiO₂ sa Au u kompozitni materijal. Uz pomoć nasumično metilovanog β -ciklodekstrina dobijene su Au/TiO₂ nanočestice sa kontrolisanom poroznošću, velikom površinom i uniformnom raspodelom metalnih

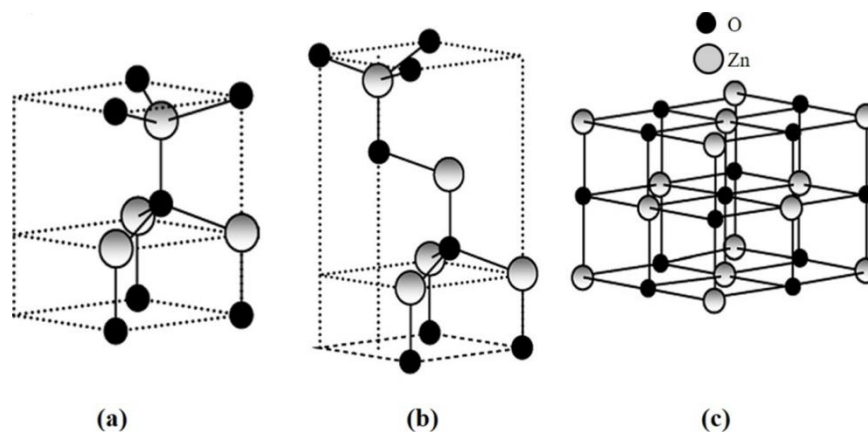
nanočestica. Katalizator je korišćen u fotokatalitičkoj razgradnji herbicida fenoksiacetilne kiseline i pokazao je veću efikasnost primenom vidljivog zračenja u odnosu na TiO₂ primenom UV zračenja. Zhu et al. (2018) su napravili hibridni materijal koji se sastoji od TiO₂ nanočestica sa po šest Au nanoklastera koji su zaštićeni tio-β-ciklodekstrinom. Sinergistički efekat između Au, TiO₂, kao i tio-β-ciklodekstrina (sa hidrofobnim šupljinama koje mogu da apsorbuju organske polutante) je doprineo povećanju efikasnosti fotokatalitičke razgradnje metiloranža primenom UV zračenja u odnosu na TiO₂ P25.

2.3. Fotokatalitička svojstva ZnO katalizatora

Među prelaznim metalima, ZnO je materijal koji ima nekoliko prednosti, a to su: niska cena, ekološka prihvatljivost, elektrohemijska reverzibilnost, superiorni specifični kapacitet, veća gustina energije, dobra stabilnost i laka sinteza (Theerthagiri et al., 2019). ZnO je materijal koji se može koristiti u razne svrhe zbog svoje kompatibilnosti sa živim organizmima jer ne predstavlja opasnost po ljudski život i životnu sredinu. Zbog toga je ZnO privukao veliku pažnju u remedijaciji životne sredine, odnosno kao fotokatalizator u razgradnji organskih polutanata (Khan i Pathak, 2020).

ZnO ima tri različite faze: heksagonalnu strukturu vurcit i kubične strukture cinkblend i kamenu so. Kubične strukture, kamena so i cinkblend, nisu stabilne na sobnoj temperaturi, pri čemu se kamena so može sintetisati pri relativno visokim pritiscima, a cinkblend se može stabilizovati samo na kubičnim podlogama (Weldegebreal, 2020). Od svih faza ZnO, vurcit je termodinamički najstabilniji na sobnoj temperaturi (tabela 4). Ova faza ima tetraedarsku geometriju, gde je svaki Zn atom tetraedarski vezan za četiri atoma kiseonika i obrnuto. U slučaju kamene soli svaki atom je okružen sa šest susednih atoma, dok je u vurcit i cinkblend atom okružen sa samo četiri susedna atoma u kristalnoj strukturi (slika 10). Kada je reč o atomskom rasporedu, vurcit i cinkblend imaju tetraedarsku geometriju, gde je razlika između ove dve strukture u uglu između susednih tetraedarskih jedinica 60° u cinkblend, a 0° u vurcit strukturi. Ove dve faze imaju različite veze, odnosno veza u cinkblendu je kovalentnog karaktera, dok je veza u vurcitu između jonske i kovalentne, što doprinosi termodinamičkoj stabilnosti ove strukture (Ashrafi i Jagadish, 2007). Nadalje, vurcit ima

izražene piezoelektrične osobine koje su zaslužne za nedostatak inverzione simetrije. Komercijalni ZnO je bele boje, dok su sintetisani materijali različitih boja u zavisnosti od metode sinteze. Naime, u prirodi ZnO može imati boju od žute do crvene zbog prisustva nečistoća kao što je mangan (Klingshirn, 2007). Zbog toga što je termohromna supstanca, kada se zagreva dobija žutu boju, a kada se ohladi vraća se u prvobitnu belu boju. Zahvaljujući kiseoničnim prazninama ili intersticijama Zn, ZnO je prirodno n-tip poluprovodnika sa energetske procepom od 3,37 eV na sobnoj temperaturi (Ong et al., 2018). Međutim, ova vrednost može biti različita kada se veličina čestica smanji do nanodimenzija ili u slučaju dopiranja sa drugim elementima. Smanjivanje veličina čestica proširuje energetske procep kao rezultat efekta kvantnog ograničenja. U slučaju dopiranja sa drugim elementima energetske procep može biti proširen ili sužen (Wang et al., 2006).



Slika 10. Kristalne strukture ZnO faza: (a) vurcicit; (b) cinkblend i (c) kamena so (Weldegebreal, 2020).

Tabela 4. Fizičko-hemijske osobine vurcicit ZnO (Weldegebreal, 2020).

Osobina	Vrednost
Miris	Nema
Molarna masa (g/mol)	81,4
Gustina (g/cm ³)	5,6
Rastvorljivost u vodi	Nerastvorljiv
Tačka topljenja	1975 °C
Temperatura paljenja	1436 °C
Toksičnost	Netoksičan
Refraktivni indeks	2,0041

Tabela 4. Nastavak

Magnetna susceptibilnost (cm^3/mol)	$-27,2 \times 10^{-6}$
Električna provodljivost	Poluprovodnik
Energetski procep (eV)	3,37
Kristalna struktura	Heksagonalni vurcit
Parametri rešetke	$a=3,25 \text{ \AA}$ $c=5,205 \text{ \AA}$ $c/a=1,601$ razmak između grupa $p6_3mc$
Mehaničke osobine	Mek materijal, veliki kapacitet zagrevanja i provodljivosti mala termalna ekspanzija i dug piezoelektrični vek
Luminescencija	Luminescentan pod UV i vidljivim zračenjem

Najveće mane ZnO su veliki energetski procep i fotokorozija. Zbog velikog energetskog procepa apsorpcija zračenja iz vidljivog dela spektra je ograničena što kao rezultat daje brzu rekombinaciju i relativno nisku efikasnost (Khan i Pathak, 2020). Nadalje, još jedan ograničavajući faktor u korišćenju ZnO kao fotokatalizatora je pH-vrednost suspenzije. Naime, maksimalna efikasnost ZnO je uočena pri pH-vrednostima u opsegu 6–8. Pri nižim pH-vrednostima ZnO može da reaguje sa kiselinama, pri čemu nastaje odgovarajuća so, dok pri višim pH-vrednostima reaguje sa bazama formirajući kompleksna jedinjenja. Na ovaj način ZnO prelazi u rastvor i kao posledica toga, brzina reakcije opada (Navarro et al., 2009). U tabeli 5 su prikazana naučna istraživanja gde je ZnO korišćen kao fotokatalizator za razgradnju različitih pesticida.

Tabela 5. Fotokatalitička razgradnja različitih pesticida primenom ZnO katalizatora.

Pesticid	Vrsta zračenja	Reference
Azoksistrobin	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Heksakonazol	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Kresoksim-metil	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Pirimikarb	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Propizamid	Sunčevo	Navarro et al., 2009

Tabela 5. Nastavak

Pirimetamil	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Tebukonazol	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Triadimenol	Sunčevo	Navarro et al., 2009
Ciprodinil	Sunčevo	Fenoll et al., 2011
Fludioksonil	Sunčevo	Fenoll et al., 2011
S-triazin	Sunčevo	Fenoll et al., 2012
Hloroacetanilid	Sunčevo	Fenoll et al., 2012
Hlorpirifos	Sunčevo	Kanmoni et al., 2012
Tiakloprid	UV i vidljivo	Abramović et al., 2013a
Karbofuran	Sunčevo	Fenoll et al., 2013
Metabenzthiazuron	UV UV i	Fenoll et al., 2014
Mezotrion	simulirano sunčevo	Šojić et al., 2014;
4-Nitrofenol	Sunčevo	Rajamanickam i Shanthi, 2016
Imidakloprid	UV i vidljivo	Banić et al., 2016
Acetamiprid	UV i vidljivo	Banić et al., 2016
Tiakloprid	UV i vidljivo	Banić et al., 2016
Pentahlorofenol	Sunčevo	Ba-Abbad et al., 2017
Triklopir	UV	Yadav et al., 2019
Monokrotofos	Vidljivo	Hanh et al., 2019
2,4-dihlor fenoksi- acetilna kiselina	LED zračenje	Ebrahimi et al., 2020

2.4. Fotokatalitička svojstva MgO katalizatora

U današnje vreme jedan od neorganskih materijala koji je privukao pažnju naučnika je MgO koji kristališe u kubičnoj strukturi identičnoj NaCl. Zbog dobrih osobina kao što su superiorna površinska aktivnost, velikog energetskeg procepa,

hemijske i termičke stabilnosti koristi se kao senzor, u antimikrobnim i optičkim prevlakama, tretmanu voda, katalizi, kao adsorbent i dr. (Balakrishnan et al., 2020). MgO ima mnogo alkalnih mesta na površini i veliku specifičnu površinu pa je dobar adsorbens. Pored toga što je dobar adsorbens, MgO je privukao veliku pažnju i kao fotokatalizator zbog velikog broja aktivnih mesta i prirodnih defekata strukture. Prednosti MgO kao fotokatalizatora su jedinstvene hemijske, optičke i električne osobine, niska cena i netoksičnost (An et al., 2020). Međutim, veliki energetska procep (5,0–8,0 eV), a samim tim i apsorpcija samo UV zračenja ograničava njegovu primenu (Zeng et al., 2021). Ipak, nešto manji energetska procep (3,18–4,85 eV) ima MgO nanočestičnih dimenzija (El Bouraie i Ibrahim, 2021).

Veličina čestica, kao i morfologija MgO čestica se može modifikovati uz pomoć raznih parametara kao što su pH, jonska jačina i temperatura kalcinacije. Takođe, morfologija MgO čestica u mnogome zavisi i od prekursora koji se koriste tokom sinteze. Za sintezu MgO nanočestica postoje različite metode, neke od njih su sol-gel, hidrotermalna, sprej piroliza, metoda sagorevanja, metoda mikrotalasa i koprecipitacije, metoda mikroemulzije i elektrospining tehnika (Balakrishnan et al., 2020; Tharani et al., 2021). Veliki broj naučnih studija se bavio ispitivanjem aktivnosti MgO sintetisanog na razne načine u fotorazgradnji organskih polutanata primenom UV zračenja (Ahmadifard et al., 2019; El Bouraie i Ibrahim, 2021; Jorfi et al., 2016; Karthik et al., 2019; Mageshwari et al., 2013; Mantilaka et al., 2018; Salehifar et al., 2016; Tharani et al., 2021). El Bouraie i Ibrahim (2021) su ispitali fotokatalitičku aktivnost i sposobnost ka adsorpciji MgO nanočestica prilikom fotokatalitičke razgradnje metronidazola. Rezultati su ukazali na to da primenom MgO za 60 min 35,7% supstrata se adsorbuje u mraku i 57,5% se razgrađuje u prisustvu UV zračenja za 120 min. Nadalje, Jorfi et al. (2016) su kombinovali koagulaciju, sa AgCl_3 kao koagulantom, i fotokatalizu primenom MgO nanočestica za razgradnju boje kiselo crveno 73, pri čemu se pokazalo da je ova kombinacija efikasna u uklanjanju organskih boja iz otpadnih voda tekstilne industrije. Ahmadifard et al. (2019) su imobilisali MgO nanočestice na betonu i utvrdili da se diazinon efikasno može ukloniti iz vodenog rastvora primenom ovog sistema i UV zračenja. Slično tome, Tharani et al. (2021) su takođe uočili efikasnu razgradnju boje rodamin B u prisustvu sintetisanih MgO nanočestica i UV zračenja. Salehifar et al. (2016) su sintetisali MgO nanocevi putem jednostavne termalne dekompozicije na niskim temperaturama bez rastvarača primenom Mg-metalno-organskih umreženih

struktura. Na ovaj način pripremljene MgO nanocevi su pokazale veliku efikasnost u fotorazgradnji metilensko plavo. Refluksna kondenzaciona metoda za sintezu MgO nanočestica su koristili Mageshwari et al. (2013), pri čemu je energetski procep za sintetisane MgO nanočestice u opsegu 5,40–5,45 eV. Prilikom fotorazgradnje metiloranža i metilensko plavog usled UV ozračivanja, MgO nanočestice su pokazale izraženu fotoaktivnost najverovatnije zbog velike koncentracije prirodnih defekata na površini. Još jedna metoda kojom su sintetisana MgO nanovlakna je elektrospining metoda (Mantilaka et al., 2018). MgO nanovlakna su pokazala odličnu efikasnost u fotorazgradnji reaktiv žuto primenom UV zračenja i imaju potencijal za efikasno tretiranje industrijskih otpadnih voda. Mikrotalasnu i hidrotermalnu metodu su primenili Karthik et al. (2019) za sintezu MgO nanostruktura. Nanostrukture MgO imaju energetski procep od 5,93 i 5,85 eV primenom mikrotalasne i hidrotermalne metode. U fotorazgradnji metilensko plavog primenom sunčevog zračenja, veću efikasnost su pokazale MgO nanočestice sintetisane mikrotalasnom metodom jer su manjih dimenzija (14 nm), a samim tim imaju veću specifičnu površinu, dok su se prilikom razgradnje kongo crvenog kao efikasnije pokazale MgO sintetisane hidrotermalnom metodom.

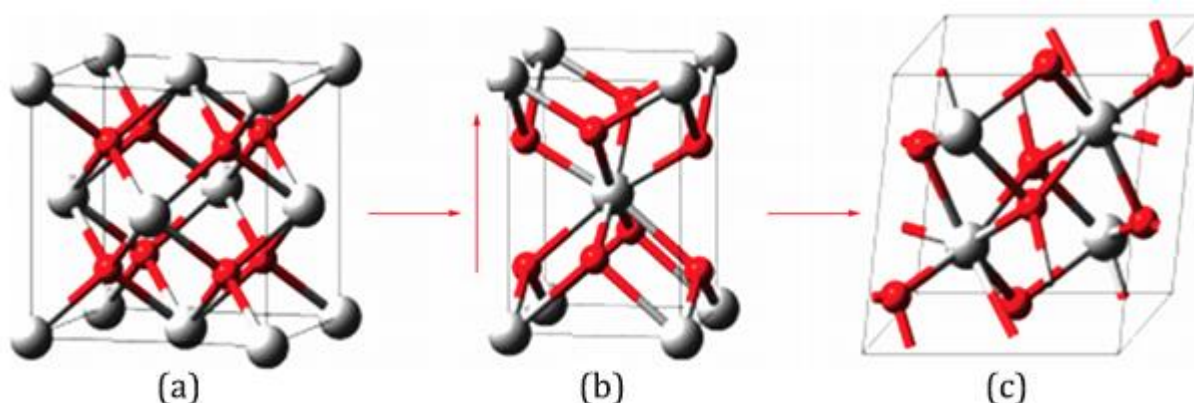
Drugačiji pristup za sintezu MgO nanočestica je zelena sinteza uz pomoć raznih ekstrakata biljaka. Na taj način su Reddy Yadav et al. (2017) koristeći sok od lubenice, sintetisali MgO putem metode sagorevanja rastvora. Dobijene čestice su bile prosečnih veličina 30–50 nm sa energetskim procepom od 4,97 eV i pokazale su značajnu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metilensko plavog. Nadalje, uz pomoć *Saussurea costus* Amina et al. (2020) su sintetisali MgO nanočestice sa veličinom čestica od 30 i 34 nm koje su pokazale dobru fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metilensko plavog. Vodeni ekstrakt *Artemisia abrotanum* (Dobrucka, 2018) je takođe korišćen za sintezu MgO, pri čemu su dobijene čestice MgO prosečnih veličina od 10 nm koje su pokazale dobru fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metiloranža. Deepika et al. (2019) su koristili pirinčanu slamu za sintezu MgO nanočestica putem metode koprecipitacije u prisustvu limunske kiseline. Katalizator su koristili prilikom fotorazgradnje kongo crvenog, kisele organske boje i metilensko plavog, bazne organske boje, pri čemu su zaključili da je sintetisani MgO dobar fotokatalizator za razgradnju boja u prisustvu vidljivog zračenja. Nadalje, Kumar et al. (2018) su sintetisali MgO nanočestice uz pomoć kore od banane u prahu sa prosečnom veličinom čestica od 15–20 nm i energetskim procepom od 3,20 eV. Sintetisane MgO nanočestice su pokazale veću aktivnost u

razgradnji malahitno zelenog i rodamin B primenom sunčevog zračenja u odnosu na UV zračenje.

2.5. Fotokatalitička svojstva i modifikacija ZrO_2 katalizatora

ZrO_2 je hemijski inertan neorganski metal-oksidi i kao poluprovodnik n-tipa može efikasno da se koristi u katalizi, nosačima katalizatora, kao dielektrični materijal, keramički materijal, hemijski senzor, fotokatalizator i dr. (Wu et al., 2016).

ZrO_2 postoji u tri kristalne modifikacije: monociklična, tetragonalna i kubična (slika 11). Kubična modifikacija ZrO_2 ima strukturu identičnu fluoritu, gde je u kristalnoj rešetki svaki atom Zr vezan za šest atoma kiseonika. Tetragonalna modifikacija ZrO_2 ima blago iskrivljenu kubičnu strukturu. U tetragonalnoj kristalnoj modifikaciji, svaki atom Zr je vezan za osam atoma kiseonika, četiri najbliža atoma kiseonika se nalaze u ravni tetraedra, dok su ostala četiri pod uglom od 90° u odnosu na ravan tetraedra. Monociklična modifikacija se formira daljom distorzijom tetragonalne strukture, pri čemu ima još manju simetriju u kojoj 12 atoma formiraju jednu ćeliju sa složenijom geometrijskom strukturom. U monocikličnoj strukturi atomi kiseonika se ne nalaze u istoj ravni i najstabilnija je modifikacija ZrO_2 . Za razliku od toga, tetragonalna modifikacija ZrO_2 je najmanje stabilna i može se stabilizovati korišćenjem dopanata. Nadalje, kubična modifikacija ZrO_2 ima najveću čvrstinu i gustinu (Dontsova et al., 2019).



Slika 11. Kristalne rešetke ZrO_2 : (a) kubična; (b) tetragonalna i (c) monociklična (Dontsova et al., 2019).

ZrO₂ je našao primenu kao fotokatalizator zbog velikog broja kiselih centara na površini (Dontsova et al., 2019) i dobrih osobina kao što su, niska cena, velika stabilnost i netoksičnost, hemijska inertnost, velika rasprostranjenost, ekološke karakteristike i biokompatibilnost (Kristianto et al., 2017; Padovini et al., 2019). Veliki energetske procep ZrO₂ (~5 eV u zavisnosti od metode pripreme) omogućava razdvajanje e⁻-h⁺, što sprečava rekombinaciju (Kristianto et al., 2017), ali ograničava njegovu upotrebu kao fotokatalizatora u vidljivom delu spektra (Padovini et al., 2019). Pored toga, tetragonalna modifikacija ZrO₂ se koristi kao nosač katalizatora zbog velike termalne stabilnosti, a kao sorbent, amorfna faza ili modifikacija sa niskim stepenom kristalnosti. Kiselo-bazna priroda ZrO₂ i prisustvo defekata kristalne rešetke su jedan od bitnih faktora za korišćenje ZrO₂ kao katalizatora (Dontsova et al., 2019).

ZrO₂ se može koristiti u kombinaciji sa drugim metal-oksidnim poluprovodnicima, kao što su Fe₃O₄ i SiO₂ (Davar et al., 2017; Hassan et al., 2020; Khan et al., 2020; Kristianto et al., 2017; Padovini et al., 2019). Davar et al. (2017) su sintetisali Fe₃O₄/ZrO₂ nanoškolkje sa amorfnom fazom ZrO₂ i veličinom čestica 35–55 nm koje su imale dobru efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji metiloranža ozračivanjem sunčevim zračenjem. Slično tome su Khan et al. (2020) sintetisali Fe₃O₄/ZrO₂ nanočestice za razgradnju azo-boje metil crvenog, pri čemu se izvrsna fotokatalitička aktivnost primenom UV zračenja može pripisati homogenoj raspodeli Fe₃O₄ nanočestica na ZrO₂, što olakšava fotogenerisanje e⁻-h⁺, transfer naelektrisanja i smanjenje rekombinacije. Fe₃O₄/ZrO₂ sintetisan u raznim molskim odnosima uz pomoć sol-gel metode potpomognute ultrazvukom korišćen je za efikasnu razgradnju metilensko plavo i kongo crvenog primenom UV zračenja (Kristianto et al., 2017). Nadalje, ZrO₂/SiO₂ nanostrukture sintetisane hidrotermalnim i hemijskim putem imaju manji energetske procep (2,31 eV) u odnosu na ZrO₂ (5,13 eV), a veličina čestica je u opsegu 5–8 nm za ZrO₂ i 10–15 nm za SiO₂. Fotokatalitička aktivnost ZrO₂/SiO₂ je ispitana u razgradnji rodamin B primenom UV zračenja, pri čemu je novosintetisani katalizator pokazao bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na ZrO₂ i SiO₂ u odvojenim sistemima (Padovini et al., 2019). Hassan et al. (2020) su objavili sintezu SiO₂/ZrO₂ sa različitom količinom Si za fotokatalitičku razgradnju 2-hlorfenola. Rezultati su ukazali na to da manje količine Si efikasno stabilizuju tetragonalnu fazu ZrO₂, međutim veće količine zauzimaju kiseonične praznine u rešetki SiO₂/ZrO₂ i zbog nastanka monociklične faze smanjuju katalitičku aktivnost. Pored toga, katalizator sa najmanjom količinom Si je pokazao veću

fotokatalitičku aktivnost od TiO₂ u razgradnji 2-hlorfenola primenom vidljivog zračenja. Veća fotokatalitička aktivnost SiO₂/ZrO₂ je najverovatnije posledica veće površine i veličine kristala, a samim tim postojanjem dobrog površinskog kontakta sa emitovanim zračenjem. Naime, veće količine kiseoničnih praznina prisutnih u najefikasnijem SiO₂/ZrO₂ sprečavaju rekombinaciju e⁻-h⁺ na taj način što se ponašaju kao elektron-akceptori.

2.6. Osobine herbicida iz grupe triketona

U današnje vreme radi se na tome da se u poljoprivredi sintetički molekuli zamene sa prirodnim molekulima ili molekulima inspirisanim prirodom, kao što je spomenuto. Jedan od takvih primera su herbicidi iz grupe triketona koji su dobijeni hemijskim poboljšanjima prirodnih molekula nakon studija odnosa strukture i aktivnosti (Dumas et al., 2017).

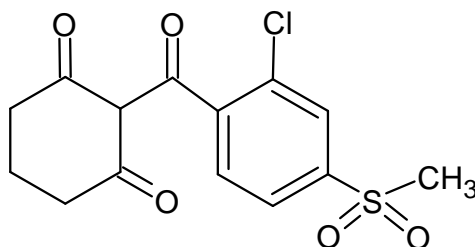
Prirodni triketoni (leptospermon, izoleptospermon, grandifloron i flaveson) su prisutni u drvenastim biljkama iz porodice Myrtaceae, npr. *Leptospermum* se nalazi u uljnim delovima lišća *Eucalyptus* i *Corymbia*. Leptospermon (prvi put otkriven 1921. godine) je privukao pažnju naučnika na taj način što je uočeno da skoro nijedna biljka ne raste ispod biljke *Callistemon citrinus* koja ga proizvodi. Od tada je veliki broj derivata leptospermona sintetisano i testirana je njihova aktivnost u odnosu na strukturu. Kao rezultat ispitivanja, nastali su herbicidi iz grupe triketona sa širokim spektrom korova na koji deluju i odličnom selektivnošću prema kukuruzu. U ovu grupu spadaju nitisinon (u današnje vreme se koristi kao lek u lečenju tirozinemije tipa I), kao i sulkotrion (1993), mezotrion (2001) i tembotrion (2007) (Dumas et al., 2017).

Herbicidi iz grupe triketona inhibiraju enzim 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenu, koji omogućava konverziju tirozina u homogentisinsku kiselinu koja je prekursor sinteze hlorofila i karotenoida. Prema tome, inhibicija 4-hidroksifenilpiruvat dioksigenaze dovodi do uništavanja korova uzrokujući nedostatak hlorofila i karotenoida, nakon čega dolazi do beljenja, nekroze i odumiranje osetljivih biljaka (Boels et al., 2013; Bonnet et al., 2008).

Sintetički triketoni su definisani kao „ekološki“ prilikom proizvodnje 2000-tih godina, jer su nastali hemi sintezom prirodnog fitotoksina. Međutim, čak i prirodni proizvodi mogu imati toksične efekte ili uticaj na životnu sredinu. Herbicidi iz grupe triketona mogu dospeti u površinske i podzemne vode spiranjem sa lišća i kroz zemljište. Zbog toga je bitno da se ispita prisutnost u životnoj sredini, kao i uticaj na različite ciljne i neciljne organizme da bi se procenio njihov rizik (Dumas et al., 2017).

2.6.1. Sulkotrion

Sulkotrion ([2-(2-hlor-4-metilsulfonilbenzoil)cicloheksan1,3-dion], slika 12) je herbicid iz grupe triketona prvi put komercijalizovan 1993. godine od strane BayerCropScience. Spada u grupu selektivnih herbicida, koji se koristi posle nicanja u poljima kukuruza, za kontrolu širokolisnih korova i dvorišnih travnatih površina (Dumas et al., 2017). Preporučena doza za primenu na poljima kukuruza je 300–450 g/ha. Komercijalne formulacije koje su dostupne na tržištu su Mikado[®], Sulko+[®], Sailor[®] i Tangenta[®] koje deluju uglavnom kroz list, ali i preko korena biljke (Dumas et al., 2017; Šojić et al., 2015). Fizičko-hemijske karakteristike sulkotriona su prikazane u tabeli 6.

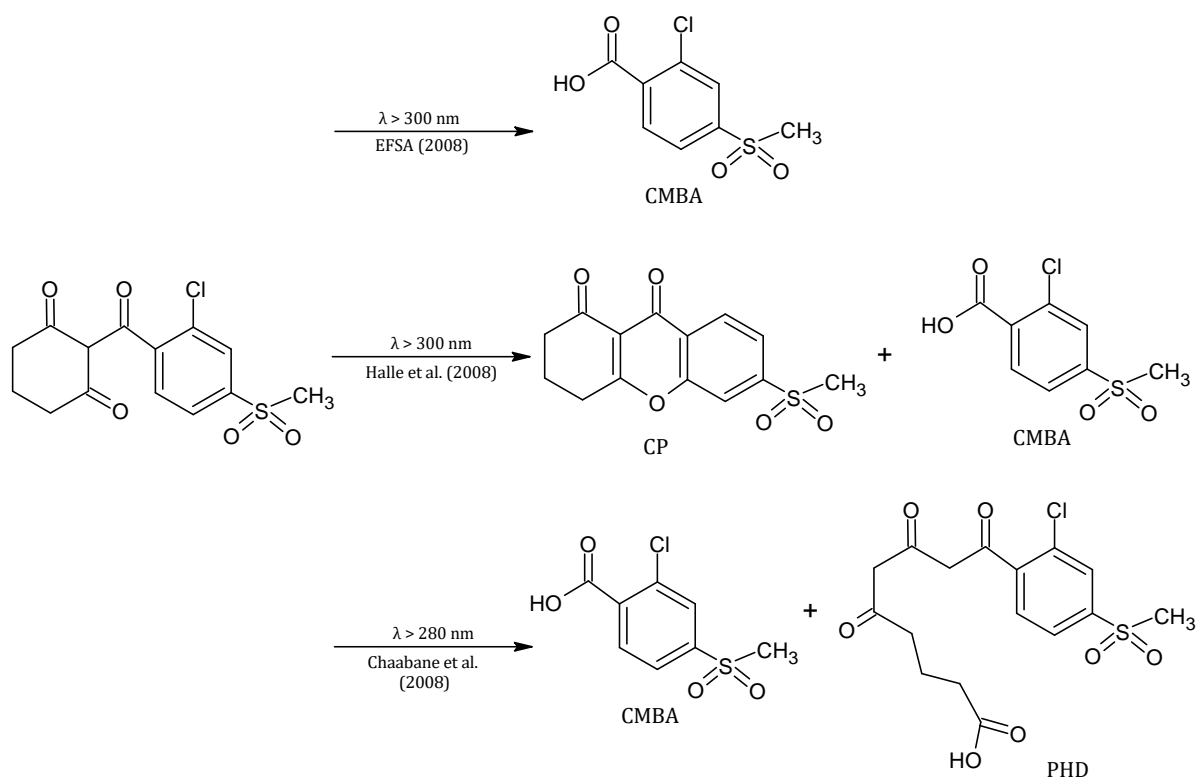


Slika 12. Strukturna formula sulkotriona.

Prema podacima European Food and Safety Authority (EFSA, 2008), poluvreme života sulkotriona u vodi može biti od 2 do 340 dana u zavisnosti od intenziteta sunčeve svetlosti, dubine na kojoj se nalazi u zemljištu i pH-vrednosti. Pored toga, istraživanje Chaabane et al. (2008) je ukazalo na to da je fotorazgradnja sulkotriona u vodi primenom simuliranog sunčevog zračenja pri pH 3 brza, umereno brza pri pH 4,2, dok je pri višim pH-vrednostima spora. S obzirom na to da je pK_a sulkotriona 3,13, fotorazgradnja pri različitim pH-vrednostima ukazuje na to da je molekularni oblik sulkotriona reaktivniji od anjonskog (Chaabane et al., 2008). Prema pravilniku EFSA, glavni metabolit sulkotriona je 2-hlor-4-(metilsulfonil) benzoeva kiselina (CMBA)

(EFSA, 2008). Međutim, Halle et al. (2008) su ustanovili da pored CMBA fototransformacijom sulkotriona koja se dešava kroz intramolekulsku nukleofilnu supstituciju nastaje ciklizacioni proizvod (CP). Nadalje, Chaabane et al. (2008) su prilikom fotorazgradnje sulkotriona kao proizvode dobili CMBA i 5,7-diketo-7-(2-hlor-4-metilsulfonylphenil) heptanonsku kiselinu (PHD) (slika 13).

Relativno velika rastvorljivost sulkotriona u vodi (tabela 6) ukazuje na to da sulkotriion može potencijalno da stigne u površinske vode zagađujući ih na taj način (Dumas et al., 2017; Cherrier et al., 2005). Barchanska et al. (2017) su detektovali sulkotriion i metabolit CMBA u vodi iz reke Klodnika u Poljskoj u koncentracijama od 57 i 143 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pri čemu dozvoljena koncentracija pesticida u vodi za piće ne sme biti veća od 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.



Slika 13. Glavni proizvodi fotolize prema literaturnim podacima.

Tabela 6. Fizičko-hemijske karakteristike sulkotriona (<http://skr.rs/zz40>; <http://skr.rs/zz41>)

Fizičko-hemijske karakteristike	Vrednost
Molekulska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}_5\text{S}$
Molekulska masa	328,8 g/mol

Tabela 6. *Nastavak*

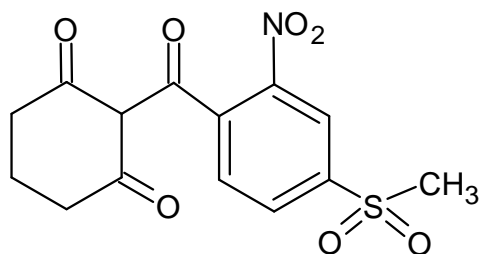
Boja	Bela
Relativna gustina	1,55 g/cm ³ na 20 °C
Temperatura topljenja	139 °C
Konstanta disocijacije	pK _a =3,13
Temperatura ključanja	574,5 °C
Toplota isparavanja	86,1 kJ/mol
Temperatura paljenja	301,2 °C
Indeks prelamanja	1,572
	0,13 g/dm ³ (pH 3,6)
	1,67 g/ dm ³ (pufer, pH 4,8)
Rastvorljivost u vodi	> 60 g/L (pufer, pH 9) na 20 °C (98,8 % čistoće)

Toksičnost sulkotriona je ispitana na različitim sisarima, mikroorganizmima, algama i neciljnim biljkama (Bonnet et al., 2008; EFSA, 2008; Goujon et al., 2014; Halle et al., 2008; Sta et al., 2014). Prema dostupnom pravilniku EFSA iz 2008. godine pacovi i majmuni u proseku oko 93% primenjene doze izlučuju kroz urin. Studije su pokazale da se većim delom sulkotrion ne metaboliše u organizmu i da se 91% izlučuje u nepromenjenom obliku. Sulkotrion je u nedostatku dokaza klasifikovan kao supstanca koja ne izaziva kancerogenost, iako su studije *in vitro* testa bile pozitivne u slučaju limfoma miša i razmene sestrinskih hromatida. Nadalje, jedan od tri *in vivo* mikronukleus testa je bio pozitivan, međutim *in vivo* test neplanirane sinteze DNK je bio negativan. Uočene promene kod odraslih pacova (većinom muške populacije) su negativni efekti na rožnjaču oka, bubrege (povećana težina, proteinski filtrat, tubularna bazofilija i dilatacija karlice) i jetru (hepatocelularna vakuolacija). Znaci neurotoksičnosti su primećeni u toku perioda od 90 dana kod pasa, međutim u periodu od godinu dana nisu bili reproduktivni, pa su naučnici zaključili da nema potrebe za daljim ispitivanjima jer specifični neurotoksični potencijal nije izražen (EFSA, 2008). Nadalje, rezultati studija o toksičnosti sulkotriona i/ili proizvoda razgradnje su ukazale na toksičnost prema algama *Pseudokirchneriella subcapitata* (Halle et al., 2008), mikroorganizmima *Vibrio fischeri* (Bonnet et al., 2008) i genotoksičnost prema sadnicama *Allium cepa* (Goujon et al., 2014) i *Vicia faba* (Sta et al., 2014).

Zbog toksičnosti sulkotriona, perzistentnosti i prisustva u površinskim vodama postoji potreba za njegovim efikasnim uklanjanjem. Jedna od metoda je fotokataliza u prisustvu TiO₂ koja je primenjena u okviru ove doktorske disertacije, kao i publikacija (Šojić et al. (2015), Šojić Merkulov et al. (2018) i Lazarević et al. (2019a)) za efikasnu razgradnju sulkotriona.

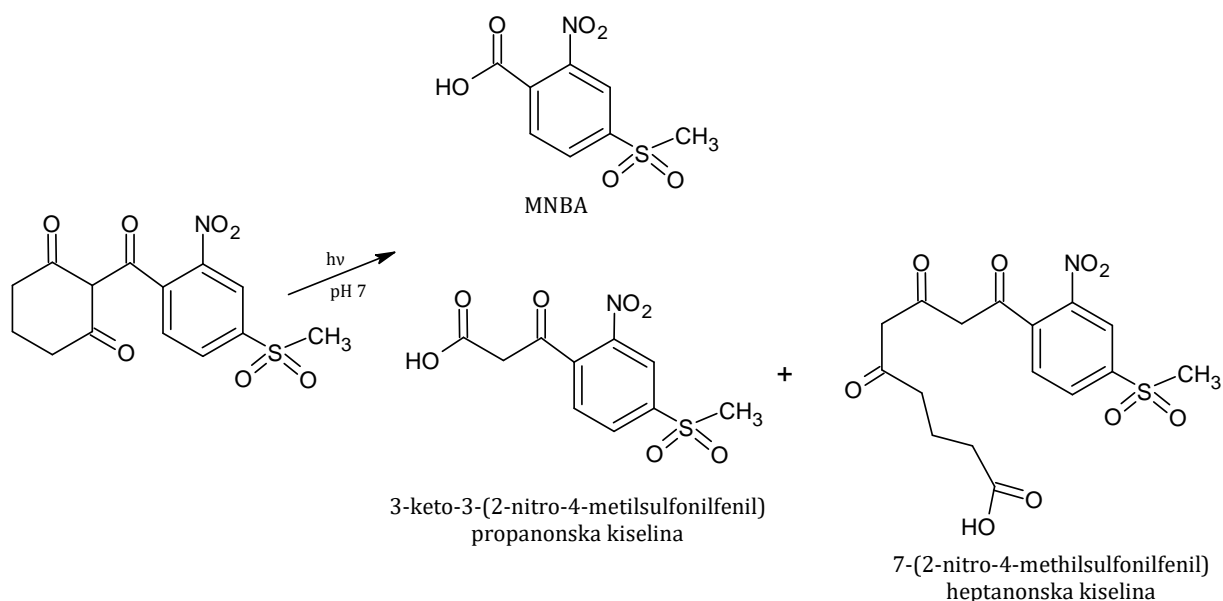
2.6.2. Mezotrion

Mezotrion ([2-(4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)-1,3-cicloheksandion], slika 14) je herbicid koji je razvijen od strane istraživačkog centra Zeneca i registrovan 2000. godine u Evropi, a 2001. u Sjedinjenim Američkim Državama (Alferness i Wiebe, 2002). Koristi se za kontrolu širokog spektra širokolisnih korova pre ili posle nicanja u poljima kukuruza (Dumas et al., 2017; Mitchell et al., 2001). Preporučena doza mezotriona za primenu na poljima kukuruza je 75–225 g/ha (Dumas et al., 2017). Komercijalno dostupna formulacija mezotriona je Callisto® i drugi je na listi najprodavanijih herbicida na svetu (Barchanska et al., 2016; Casida i Durkin, 2017). Fizičko-hemijske karakteristike mezotriona su prikazane u tabeli 7.



Slika 14. Strukturna formula mezotriona.

Mezotrion u vodi ima poluvreme života od 89–97 dana pri pH 7 u toku letnjih dana. Nadalje hidroliza mezotriona nije uočena pri pH-vrednostima od 4–9, odnosno mezotrion je pri navedenim pH-vrednostima stabilan (Halle et al., 2010). Pored toga, kvantni prinos fotolize mezotriona je veoma mali pri pH 6,5 (Dumas et al., 2017). Prilikom fotolize u prirodnim vodama primenom simuliranog sunčevog zračenja, Halle i Richard (2006) su detektovali tri intermedijera, a to su: 4-(metilsulfonyl)-2-nitrobenzojeva kiselina (MNBA), 3-keto-3-(2-nitro-4-metilsulfonylifenil) propanonska kiselina i 5,7-diketo-7-(2-nitro-4-metilsulfonylifenil) heptanonska kiselina (slika 15).



Slika 15. Proizvodi koji nastaju prilikom fotolize mezotriona (Halle i Richard, 2006).

Mezotrion je prema podacima EFSA (2016) klasifikovan kao supstanca koja ima veoma veliku do srednju pokretljivost u zavisnosti od pH u zemljištu, pri čemu može lako da stigne u podzemne vode zbog relativno velike rastvorljivosti (tabela 7). Mezotrion je detektovan nakon obilnih kiša u koncentraciji od 1,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ u drenažnom jarku u mestu Bielani u Varšavi što je više od maksimalne dozvoljene koncentracije (0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) (Barchanska et al., 2012).

Tabela 7. Fizičko-hemijske osobine mezotriona (Halle et al., 2010; <http://skr.rs/zzc7>).

Fizičko-hemijske karakteristike	Vrednost
Molekulaska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_7\text{S}$
Molarna masa	339,32 g/mol
Izgled	Bledo-žut, čvrst na sobnoj temperaturi
Relativna gustina	1,46 mg/cm^3 (20 °C)
Tačka topljenja	165 °C
Napon pare	$< 5,7 \times 10^{-3}$ mPa (20 °C)
Hidroliza	Stabilan pri pH 4–9
Rastvorljivost u vodi	2,2 g/dm^3 (pH 4,8)
	15 g/dm^3 (pH 6,9)
	22 g/dm^3 (pH 9)
	0,16 g/dm^3 (nepuferovanoj vodi) na 20 °C
Konstanta disocijacije	$\text{p}K_a=3,12$

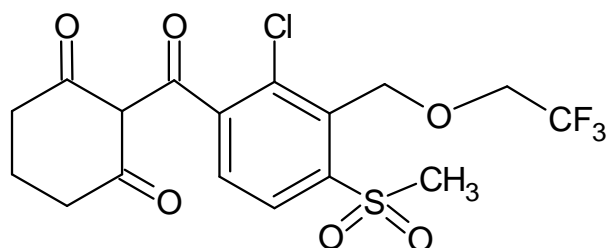
Slično sulkotrionu, prema podacima EFSA (2016) mezotrion se kod pacova i miševa izlučuje u nepromenjenom obliku kroz urin u količini većoj od 80% od primenjene doze. U slučaju pacova uočene su lezije rožnjače koje se dovode u vezu sa tirozinemijom koju izaziva mezotrion. Na osnovu toga mezotrion je klasifikovan u grupu herbicida koji mogu da izazovu oštećenje organa (oči) prilikom duže ili ponovne izloženosti. U studijama vezanim za fiziološki razvoj mladunaca pacova, miševa i zečeva primenjene doze mezotriona su izazvale otežanu osifikaciju pa je predloženo da se mezotrion klasifikuje u red supstanci koje izazivaju „moguće oštećenje nerođenog deteta“. Nadalje, razvojni i neželjeni efekti su uočeni na endokrinim organima, kao što su povećana masa i apsces testisa kod muških jedinki i adenomi štitaste žlezde kod ženskih jedinki (EFSA, 2016). Primena jedne doze ukazala je na to da mezotrion ima malu toksičnost za ptice, pčele i vodene organizme (Carles et al., 2017). Međutim, ipak je u istraživanjima Piacini et al. (2015) uočeno povećano oštećenje DNK i oksidativni stres kod riba *Oreochromis niloticus* i *Geophagus brasiliensis* izloženih malim koncentracijama mezotriona (7, 30, 115 i 460 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Pored toga, toksični uticaj na metabolizam *Vibrio fischeri* i nespecifične esterazne aktivnosti su utvrđene kod *Tetrahymena pyriformis* (Bonnet et al., 2008).

Zbog negativnih efekata koje mezotrion može izazvati u prirodi, u ovoj doktorskoj disertaciji, kao i publikacijama (Šojić et al., 2014; Šojić Merkulov et al. (2017), Djordjević et al. (2018) i Lazarević et al. (2019b)) je primenjena fotokatalitička razgradnja u prisustvu TiO_2 ili ZnO za njegovo efikasno uklanjanje iz voda.

2.6.3. Tembotrion

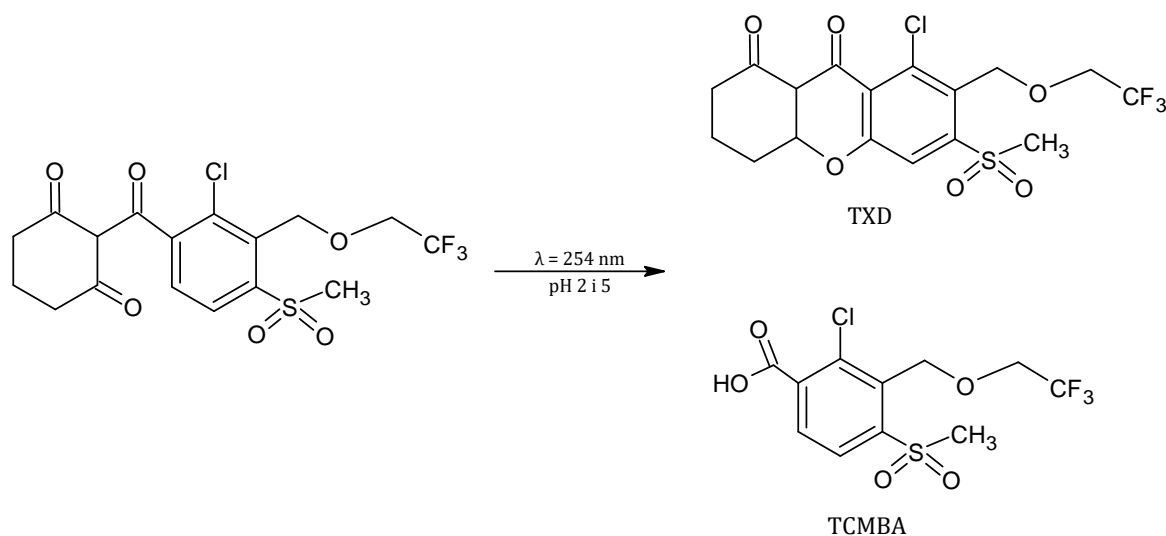
Tembotrion (2-{2-hlor-4-metil-3[(2,2,2-trifluoroeroksi)metil]benzoi}cikloheksan-1,3-dion, slika 16) je novi herbicid iz grupe triketona koji je komercijalizovan 2007. godine od strane BayerCropScience kao komercijalna formulacija Laudis®. Koristi se za kontrolu širokolisnih korova i različitih vrsta trava u toku ranog do srednjeg perioda od nicanja na poljima svih vrsta kukuruza (Solís et al., 2016). Komercijalna formulacija Laudis® je uljana disperzija koja sadrži zaštitno sredstvo za biljke, izoksadifen-etil kako bi se obezbedila tolerancija useva kukuruza i zaštita od stresa (Dumas et al., 2017). Iako je najčešće korišćen na poljima kukuruza naučnici istražuju potencijalnu upotrebu i na drugim poljima, kao što su polja maka (Pinke et al., 2014), prosa (Dan et al., 2010a) i

sirka (Dan et al., 2010b). Pošto je pokazao veliku efikasnost, globalna potražnja za tembotrionom je u porastu, pri čemu je 2013. godine bilo prodato 267,4 tona (21,7 miliona USD), a procenjeno je da će do 2020. godine tržišna vrednost dostići 51,2 miliona USD (Solís et al., 2016). Preporučena doza tembotriona za primenu na poljima kukuruza je 75–100 g/ha (Dumas et al., 2017).



Slika 16. Strukturna formula tembotriona.

Calvayrac et al. (2013) su ispitali fotolizu tembotriona pri različitim pH-vrednostima i UV zračenju (254 nm). Naime, brzina fotolize tembotriona zavisi od pH-vrednosti, pri čemu je u kiselijoj sredini (pH 2 i 5) fotoliza brža sa poluvremenom života od oko 20 min, dok je u baznoj sredini (pH 9) fotoliza dosta sporija sa poluvremenom života od 9 h. U kiseloj sredini detektovana su dva intermedijera 2-(2-hlor-4-metil-3-(2,2,2-trifluoroetoksi)metil)benzoeva kiselina (TCMBA) i derivat ksantendiona (TXD), dok u baznoj sredini nijedan od pomenuta dva intermedijera nisu detektovani (slika 17). Pri pH 9 je detektovan inetermedijer u čijoj strukturi je hlor supstituisan hidroksilnom grupom.



Slika 17. Proizvodi koji nastaju prilikom fotolize tembotriona (Calvayrac et al., 2013).

Tembotrion je herbicid koji ima veliku pokretljivost u zemlji, veliku rastvorljivost u vodi, slabe kisele karakteristike (tabela 8) i period razgradnje u zemljištu od 28 do 105 dana (Dias et al., 2019). Veliki potencijal tembotriona za oticanje nakon primene može dovesti do kontaminacije površinskih voda (Tawk et al., 2017). Nadalje, tembotrion u koncentraciji od 0,05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ je detektovan u nekoliko reka u Švajcarskoj (Moschet et al., 2014).

Tabela 8. Fizičko-hemijske karakteristike tembotriona (EPA, 2007; <http://skr.rs/zzm8>).

Fizičko-hemijske karakteristike	Vrednost
Molekulska formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_7\text{S}$
Molarna masa	440,8 g/mol
Izgled	Bež prah, čvrst na sobnoj temperaturi
Relativna gustina	1,56 mg/cm^3 (20 °C)
Tačka topljenja	123 °C
Napon pare	$1,1 \times 10^{-5}$ mPa (20 °C)
Hidroliza	Stabilan pri pH 5–9 0,22 g/dm^3 (pH 5)
Rastvorljivost u vodi	28,3 g/dm^3 (pH 7) 29,7 g/dm^3 (pH 9) na 20 °C
Konstanta disocijacije	$\text{p}K_a=3,2$

Tembotrion je prema podacima EPA (2007) za akutnu toksičnost putem oralne, dermalne i inhalacione izloženosti svrstan u III ili IV kategoriju toksičnosti. Prilikom ispitivanja toksičnosti kod pacova, 96% primenjene doze je izlučeno u nepromenjenom obliku putem urina. Organi na koje tembotrion ima negativne efekte kod miševa, pacova i pasa su oči, jetra i bubrezi. Naime, kod pacova i pasa je uočena neprozirnost rožnjače, neovaskularizacija, edem rožnjače i keratitis oka. Nadalje, povećana masa, hipertrofija i hiperplazija jetre su uočene kod miševa, pacova i pasa. U slučaju bubrega uočena je povećana masa i papilarna mineralizacija kod pacova i miševa. Pored toga, hematološki efekti, odnosno anemija je uočena kod pasa i miševa. Prema kancerogenosti tembotrion je klasifikovan kao „ukazani dokazi na kancerogenost“ na osnovu povećanog broja slučajeva adenoma štitne žlezde i skvamoznih ćelijskih karcinoma rožnjače kod mužjaka pacova (EPA, 2007). Lovaković et al. (2020) su ispitali reakcije oksidativnog stresa i primarno oštećenje DNK u krvi i mozgu pacova izloženim niskim koncentracijama

tembotriona. Rezultati ispitivanja su ukazali na to da tembotrion može izazvati oštećenje DNK u krvi i mozgu pri svim primenjenim dozama. Genotoksičnost tembotriona je najvećim delom rezultat direktne interakcije sa DNK, dok oksidativni stres doprinosi nestabilnosti DNK u manjoj meri. Nadalje, Žunec et al. (2016) su ukazali na moguće citotoksične i genotoksične efekte koje tembotrion može izazvati u ćelijama HepG2 (ćelijska linija humanog karcinoma jetre) pri niskim koncentracijama.

Kao posledica masovne upotrebe, oticanja, nanošenja vetrom, tembotrion može dospeti u površinske vode. Fotokatalitička razgradnja je, u ovoj doktorskoj disertaciji kao i u publikaciji (Finčur et al., 2021), korišćena kao efikasna metoda za uklanjanje tembotriona iz voda.

2.7. Faktorijalni dizajn eksperimenata

Najčešći vid optimizacije nekog sistema je menjanje jednog faktora dok ostali faktori imaju konstantnu vrednost (jednovarijantna metoda). Međutim iz eksperimenata dobijenih na taj način se ne mogu dobiti informacije o postojanju i značajnosti interakcija. Takođe ni procena efekata određenih faktora nije veoma precizna. Nadalje, u slučaju kada na sistem utiče više različitih faktora, broj potrebnih eksperimenata može da bude veoma velik. Nasuprot jednovarijantnoj metodi, kod faktorijalnog dizajna faktori se menjaju istovremeno, što omogućava procenu interakcija između faktora i precizniji uticaj određenog faktora uz manje potrebnih eksperimenata. Prednosti faktorijalnog dizajna u odnosu na jednovarijantnu metodu su (Czitrom, 1999):

- Potrebno je manje resursa (eksperimenata, vremena, materijala i dr.) za količinu informacija koje se dobijaju. To je veoma značajno za industriju gde eksperimenti mogu biti veoma skupi i dugotrajni.
- Procena efekata svakog faktora je preciznija. Naime za procenu uticaja određenog faktora koriste se sva zapažanja, dok se kod jednovarijantne metode najčešće koriste dva zapažanja.
- Interakcije između faktora se mogu sistematično proceniti.

- Dobijaju se eksperimentalne informacije u većem regionu faktorskog prostora što doprinosi predviđanju odgovora u faktorskom prostoru smanjujući varijabilnost. Nadalje, proces optimizacije je efikasniji jer se optimalni uslovi traže u celom faktorskom prostoru.

2.7.1. Potpuni faktorijalni dizajn

U potpunom faktorijalnom dizajnu broj eksperimenata N je n^k , gde je n broj nivoa faktora (najčešće nizak i visok), a k broj faktora. U potpunom faktorijalnom dizajnu na dva nivoa, svaki faktor ima niži („-“) i viši („+“) nivo. Na primer, u faktorijalnom dizajnu na dva nivoa sa tri faktora broj potrebnih eksperimenata je 2^3 , odnosno osam eksperimenata. Oznake nižih i viših nivoa mogu biti i sledeće -1 i $+1$ ili 0 i 1 , u zavisnosti od autora (Brereton, 2003). Odabir nižeg i višeg nivoa faktora se određuje na osnovu iskustva i znanja eksperimentatora, kao i fizičkih ograničenja sistema. U slučaju kvalitativnih varijabli niži i viši nivoi se odnose na različite uslove, kao što su prisustvo ili odsustvo katalizatora, upotreba mehaničke ili magnetne mešalice i dr. (Miller i Miller, 2010).

Prvi korak u potpunom faktorijalnom dizajnu je da se odrede faktori koji će biti ispitani, brojevi nivoa i vrednosti za niži i viši nivo (u slučaju faktorijalnog dizajna na dva nivoa). Nakon toga se postavlja matrica, uz pomoć koje se određuju sve kombinacije potrebnih eksperimenata. U tabeli 9 je prikazan primer matrice za tri faktora na dva nivoa (niži i viši), dok je u tabeli 10 prikazana kodirana matrica za eksperimentalni dizajn (Anderson i Whitcomb, 2007). Matrica za eksperimentalni dizajn počinje sa svim faktorima na nižem nivou, a završava sa svim faktorima na višem nivou. Iz tabele 10 se može primetiti da prvi faktor menja znak nakon svakog reda, drugi faktor nakon svakog drugog reda, treći nakon svakog četvrtog reda i tako dalje uz menjanje znakova nakon svaka dodatna dva reda u odnosu na prethodnu kolonu. Na ovaj način se može napraviti matrica za bilo koji broj faktora, koje se takođe mogu naći i u priručnicima i statističkim softverima. Eksperimente bi trebalo po pravilu uraditi prema nasumičnom redosledu da bi se ispunio zahtev statističke nezavisnosti (Anderson i Whitcomb, 2007; Miller i Miller, 2010).

Tabela 9. Faktori i nivoi za potpuni faktorijalni dizajn (Anderson i Whitcomb, 2007).

Faktor	Ime	Jedinica	-	+
A	Brend	cena	jeftino	skupo
B	Vreme	min	4	6
C	Snaga	%	75	100

Tabela 10. Matrica za eksperimentalni dizajn sa kodiranim vrednostima nivoa i odgovorima sistema (Anderson i Whitcomb, 2007).

Standardni redosled	Nasumični redosled	A	B	C	Y ₁	Y ₂
1	8	-	-	-	74	3,1
2	1	+	-	-	75	3,5
3	2	-	+	-	71	1,6
4	4	+	+	-	80	1,2
5	3	-	-	+	81	0,7
6	5	+	-	+	77	0,7
7	7	-	+	+	42	0,5
8	6	+	+	+	32	0,3
Efekat Y ₁		-1,0	-20,5	-17,0	66,5	
Efekat Y ₂		-0,05	-1,1	-1,8		1,45

Da bi se procenio efekat glavnih faktora koristi se jednačina 2.6 (Anderson i Whitcomb, 2007):

$$Efekat = \frac{\sum Y_+}{n_+} - \frac{\sum Y_-}{n_-} \quad (2.6)$$

gde su: Y₊ i Y₋ – odgovori pri odgovarajućim nivoima faktora

n₊ i n₋ – broj eksperimenata na datom nivou.

U slučaju interakcija, potrebna je matrica da bi se dobili niži i viši nivoi, koja je prikazana u tabeli 11 za tri faktora na dva nivoa. Matrica interakcija se dobija na taj način što se množe znakovi odgovarajućih faktora koji učestvuju u interakciji. Nakon toga se efekat izračunava na sličan način kao i glavni efekti uz pomoć jednačine 2.6 (Anderson i Whitcomb, 2007).

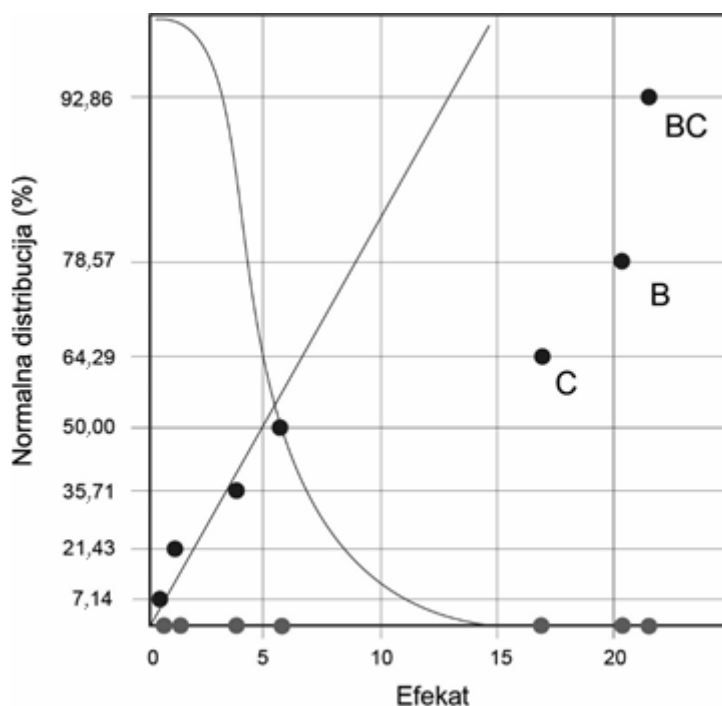
Tabela 11. Matrica glavnih faktora i interakcija u kodiranom obliku.

Standardni redosled	Glavni faktori			Interakcije				Odgovor
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	
1	-	-	-	+	+	+	-	74
2	+	-	-	-	-	+	+	75
3	-	+	-	-	+	-	+	71
4	+	+	-	+	-	-	-	80
5	-	-	+	+	-	-	+	81
6	+	-	+	-	+	-	-	77
7	-	+	+	-	-	+	-	42
8	+	+	+	+	+	+	+	32
Efekat	-1,0	-20,5	-17,0	0,5	-6,0	-21,5	-3,5	66,5

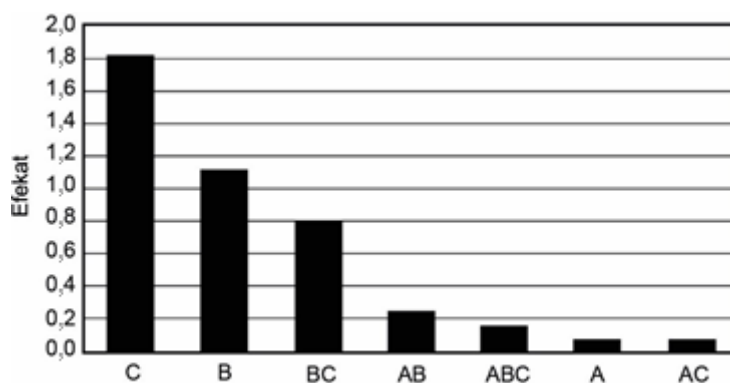
Da bi se procenio efekat glavnih faktora i interakcija može se napraviti grafik polunormalne distribucije (slika 18) ili Pareto grafik (slika 19). Da bi se napravio grafik polunormalne distribucije, potrebno je da se:

- Podaci svrstaju u rastućem redosledu;
- Podeli od 0 do 100% skala u sedam istih segmenata i
- Nacrta apsolutna vrednost pojedinačnih efekata na polovini segmenta verovatnoće.

Grafik polunormalne distribucije na x-osi sadrži apsolutne vrednosti dobijenih efekata, a na y-osi vrednosti za kumulativnu verovatnoću (slika 18). Nakon toga se grafik fituje linearno, pri čemu linearna kriva treba da sadrži što više tačaka. Tačke, odnosno efekti koji odstupaju od krive imaju značajan uticaj na sistem (Anderson i Whitcomb, 2007).



Slika 18. Grafik polunormalne distribucije efekata glavnih faktora i interakcija (Anderson i Whitcomb, 2007).



Slika 19. Pareto grafika efekata ispitanih glavnih faktora i interakcija (Anderson i Whitcomb, 2007).

Nakon toga se ANOVA (analiza varijanse) koristi da bi se odredilo koji efekti imaju signifikantan uticaj na sistem. Suma kvadrata (Sum of Squares, SS) koja je potrebna za analizu varijanse se izračunava prema jednačini 2.7, gde je N ukupan broj merenja uključujući ponavljanja (Miller i Miller, 2010). Nakon toga je potrebno izračunati i SS za predloženi model (sabiranjem SS za efekte glavnih faktora i interakcija koje ulaze u model), kao i za rezidualnu grešku (sabiranjem SS za efekte glavnih faktora i interakcija koje ne ulaze u model). Uz pomoć SS se izračunava srednji kvadrat (Mean Square, MS) prema jednačini 2.9 gde je df broj stepeni slobode (Anderson i Whitcomb,

2007; Miller i Miller, 2010). S obzirom na to da je svaki efekat baziran na dve prosečne vrednosti (niži i viši nivo) broj stepeni slobode za pojedinačne odgovore i interakcije je jedan. Pored toga, broj stepeni slobode za model je broj faktora i interakcija koji ulaze u model, a za rezidualnu grešku broj faktora i interakcija koji ne ulaze u model. F -vrednost se može dalje izračunati prema jednačini 2.10. F -vrednost dobijena na ovaj način za model se upoređuje sa referentnom raspodelom za F sa odgovarajućim stepenima slobode. Kritična F -vrednost se dobija na taj način što se gleda adekvatan broj stepeni slobode za brojilac (horizontalna kolona) i broj stepeni slobode za imenilac (vertikalna kolona) iz tabela sa F distribucijom sa željenim procentom sigurnosti. Ako je dobijena F -vrednost za model veća od kritične F -vrednosti pri odgovarajućem procentu sigurnosti, onda je predloženi model adekvatan. Naime, u slučaju verovatnoće od 95%, u više od 95% slučajeva na sistem utiču faktori i interakcije odabrane modelom. Međutim, da bi se osigurali da su svi efekti za faktore i interakcije predloženi modelom značajni, potrebno je da se provere i F -vrednosti za pojedinačne odgovore. U tom slučaju se izračunaju F -vrednosti za svaki pojedinačni faktor i interakcije prema jednačini 2.10 gde se MS za model zamenjuje sa MS za pojedinačne faktore i interakcije sa jednim stepenom slobode, odnosno sa SS . U slučaju procene F -vrednosti pojedinačnih faktora i interakcija brojilac je u svim slučajevima 1, a imenilac broj stepeni slobode za rezidualnu grešku predviđenu modelom. U slučaju da je neka F -vrednost manja od kritične, model se odbacuje i potrebno je predložiti drugi model (Anderson i Whitcomb, 2007).

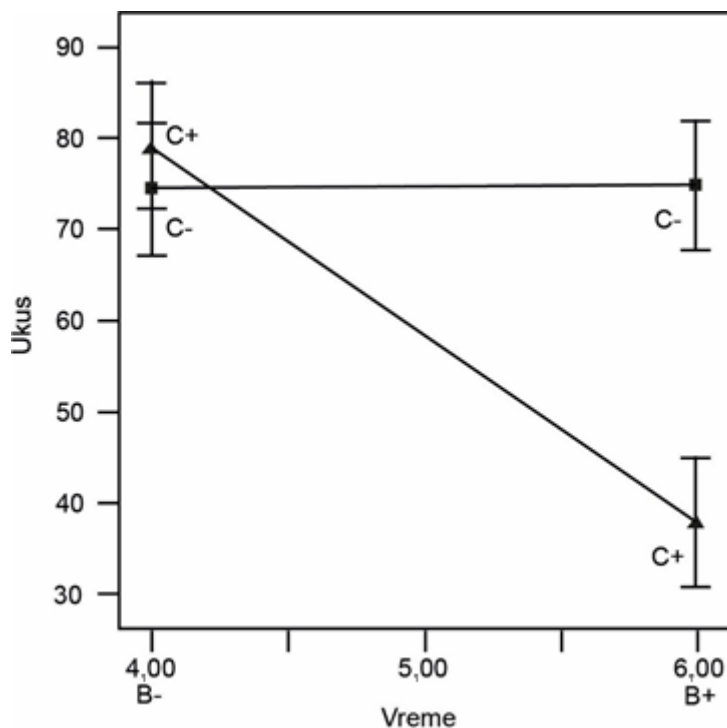
$$SS = N \times \frac{(\text{efekat})^2}{4} \quad (2.7)$$

$$MS = \frac{SS}{df} \quad (2.9)$$

$$F = \frac{MS_{\text{Model}}}{MS_{\text{Rezidue}}} \quad (2.10)$$

Efekat glavnih faktora i interakcija se može grafički prikazati i njihov uticaj proceniti. Grafički se glavni faktori prikazuju na taj način što se izračuna prosečna vrednost odgovora određenog faktora pri nižem i višem nivou, koje se nanose na y-osu, dok se na x-osu nanose simboli ili vrednosti za niži i viži nivo faktora (npr. – i +). U slučaju grafika za glavne faktore, što je veći nagib krive, uticaj faktora na sistem je veći dok u slučaju horizontalne krive faktor nema uticaj na sistem. Kod procene uticaja

interakcija na x-osu se nanose simboli ili vrednosti za niži i viši nivo faktora koji ulazi u interakciju, a na y-osu prosečne vrednosti za drugi faktor koji učestvuje u interakciji na odgovarajućim nivoima, kao što je prikazano na slici 20. U slučaju paralelnih krivih, interakcija ne postoji, dok su interakcije izražene u slučajevima kada krive nisu paralelne (Anderson i Whitcomb, 2007).



Slika 20. Grafički prikaz interakcija (Anderson i Whitcomb, 2007).

Za analizu potpunog faktorijalnog dizajna na dva nivoa, potrebni su sledeći koraci:

1. Izračunavanje efekata;
2. Sortiranje apsolutnih vrednosti efekata prema uzlaznom redosledu;
3. Izračunavanje vrednosti za kumulativnu verovatnoću;
4. Napraviti grafik polunormalne raspodele ili Pareto grafik;
5. Predlaganje modela (odrediti značajne faktore i interakcije koje će model sadržati);
6. Izračunavanje sume kvadrata (SS)
7. Izračunavanje srednjeg kvadrata za model i rezidualnu grešku;
8. Napraviti ANOVA tabelu;
9. Na osnovu modela izračunati F - i p -vrednosti i
10. Napraviti grafike za glavne faktore i interkacije. Protumačiti rezultate.

Uz pomoć predloženog modela mogu se matematički predvideti odgovori sistema. Da bi se predvideli odgovori određenog sistema koristi se jednačina 2.11 (Jančić Stojanović, 2013; Barka et al., 2014).

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_{12} \quad (2.11)$$

gde je: y – odgovor;

b_0 – srednja vrednost svih odgovora;

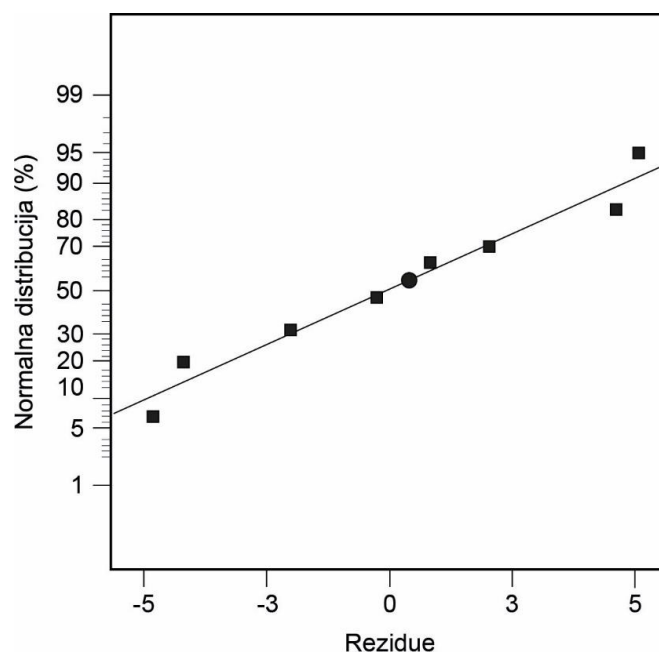
x_1 i x_2 – faktori i

b_1 , b_2 i b_{12} – koeficijenti.

U nekim slučajevima koeficijenti koji se odnose na interakciju mogu biti zanemareni i onda se dobija najjednostavniji model polinoma. Veličina uticaja faktora definisana je vrednošću koeficijenata kao i njihovim znakom, pri čemu bi trebalo da se koeficijenti predstave u kodiranoj vrednosti tako da mogu da se porede različiti faktori (Jančić Stojanović, 2013).

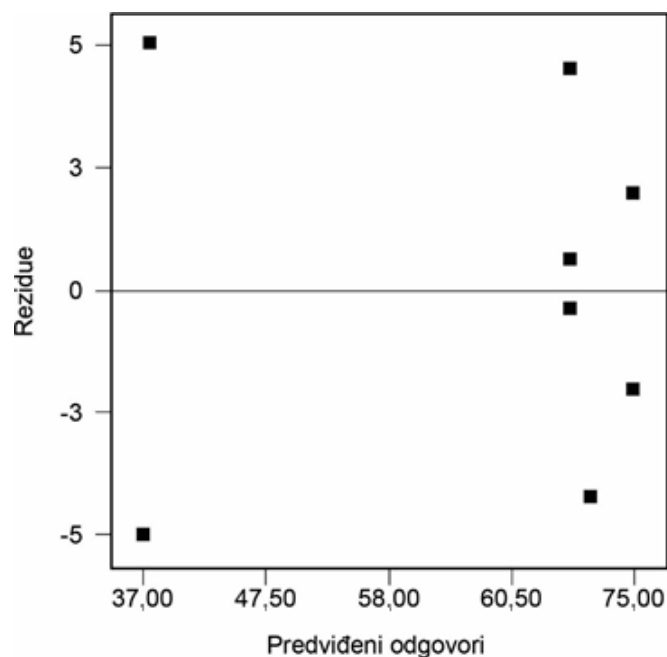
Da bi se izvršila validacija regresionog modela, odnosno da bi se ispitalo da li su rezidue normalno raspoređene i nezavisne uz konstantnu varijansu potrebno je nacrtati grafike normalne distribucije rezidua i grafik rezidua u odnosu na predviđene odgovore. Vrednosti rezidua se dobijaju kao razlika između dobijenih odgovora od strane sistema i modelom predviđenih odgovora (Cacua et al., 2017; Luenloi et al., 2011).

Kod grafika normalne distribucije vrednosti za rezidue se sortiraju u rastućem redosledu i nanose se na x-osu dok se vrednosti za normalnu distribuciju nanose na y-osu (slika 21). Normalna distribucija rezidua se uočava kada je raspodela rezidua blizu pravoj liniji. U slučaju da rezidue odstupaju od prave linije i imaju oblik slova S pretpostavka normalne raspodele nije adekvatna i potrebno je transformisati odgovore (Anderson i Whitcomb, 2007; Cacua et al., 2017).



Slika 21. Normalna raspodela rezidua (Anderson i Whitcomb, 2007).

Nadalje, grafik rezidua u odnosu na predviđene odgovore (slika 22) ukazuje na konstantnu varijansu u slučaju kada su podaci nasumično raspoređeni i ne uočava se pravilnost u raspodeli podataka. Regresioni model na osnovu ove vrste analize nije adekvatan u slučaju kada se može uočiti neka vrsta pravilnosti u raspodeli, kao što je efekat megafona ili parabola (Anderson i Whitcomb, 2007; Cacia et al., 2017).



Slika 22. Grafik rezidua u odnosu na predviđene vrednosti (Anderson i Whitcomb, 2007).

2.7.2. Frakcioni faktorijalni dizajn

Jedna od najvećih mana potpunog faktorijalnog dizajna je da je broj eksperimenata veoma velik u slučaju ispitivanja više faktora. Primera radi, kada je broj faktora 10 na dva nivoa, broj potrebnih eksperimenata je 1024, što može da bude nepraktično. Dodatni potrebni eksperimenti ne daju uvek doprinos bitnim informacijama vezanim za sistem i zbog toga u nekim slučajevima mogu da rasipaju resurse i vreme. U slučaju kada je potreban skrining velikog broja faktora koji potencijalno mogu da utiču na sistem, nepotrebno je izvoditi preveliki broj eksperimenata u prvom koraku (Brereton, 2003). Pošto u većini eksperimenata nisu sve interakcije značajne za eksperiment izvode se preliminarni eksperimenti čiji je zadatak odabir glavnih faktora koji utiču na odgovor sistema i koje je potrebno dalje ispitivati (Miller i Miller, 2010). Da bi se ispitali uticaji pet faktora na sistem uz pomoć faktorijalnog dizajna na dva nivoa, potrebna su 32 eksperimenta. Naime, kao rezultat bi se dobio 31 efekat, a to su: 5 efekata glavnih faktora, 10 interakcija dva faktora, 10 interakcija tri faktora, 5 interakcija četiri faktora i 1 interakcija pet faktora. Interakcije tri i više faktora su retko od značaja za određeni sistem. Pored toga, princip oskudnosti efekata navodi da samo 20% glavnih efekata i interakcija dva faktora su značajni za određeni sistem. U tom slučaju na sistem bi uticalo tri efekata, dok bi ostali efekti služili za procenu greške. Zbog toga bi potpuni faktorijalni dizajn, u slučaju pet i više faktora, utrošio većinu efekata na nepotrebnu procenu greške. Za razliku od toga, sa adekvatnom frakcijom faktorijalnog dizajna uz 16 eksperimenata mogu se proceniti 5 glavnih efekata faktora i 10 interakcija dva faktora (Anderson i Whitcomb, 2007). U tabeli 12 je prikazan broj potrebnih eksperimenata za potpuni i frakcioni faktorijalni dizajn na dva nivoa pri određenom broju faktora, kao i ušteda resursa i vremena.

Tabela 12. Razlika između potpunog i frakcionog faktorijalnog dizajna na dva nivoa (Anderson i Whitcomb, 2007).

Faktori	Glavni efekti i interakcije dva faktora	Potpuni faktorijalni dizajn	Frakcioni skrining	Ušteda
4	10	16	12	25%
5	15	32	16	50%

Tabela 12. Nastavak

6	21	64	32	50%
7	28	128	32	75%

Za određivanje frakcije faktorijalnog dizajna postoji bezbroj mogućih izbora. U dvofaktorijalnom frakcionom dizajnu postoje frakcije od $1/2$, $1/4$, $1/8$ i dr. Prema tome, broj eksperimenata u frakcionom faktorijalnom dizajnu se može izraziti kao n^{k-p} , gde je n broj nivoa, k broj faktora i p veličina frakcije. S obzirom na to da se faktori najčešće ispituju na dva nivoa ($n=2$) onda je 2^{k-p} , pri čemu bi broj eksperimenata uvek trebalo da bude veći od broja faktora. Međutim, najveće ograničenje frakcionog faktorijalnog dizajna je da se efekti glavnih faktora u nekim slučajevima mogu podudarati sa interakcijama (Jančić Stojanović, 2013). U slučaju kada se glavni efekti i interakcije međusobno podudaraju, smanjuje se rezolucija dizajna. Rezolucija V ukazuje na podudaranje najmanje jednog glavnog efekta sa jednom interakcijom četiri faktora i/ili najmanje jedne interakcije dva faktora sa jednom ili više interakcija tri faktora. Smanjenjem rezolucije, problem sa podudaranjem faktora postaje sve izraženiji. U slučaju rezolucije III nastaju veliki problemi u podudaranju faktora i interakcija. U tabeli 13 je prikazan potpuni faktorijalni dizajn, pri čemu su osenčeni redovi izostavljeni da bi se dobio frakcioni faktorijalni dizajn. Ako se pogledaju kolone koje su ostale neosenčene i uporede znakovi kod faktora koji su ostali, može se primetiti da su znakovi isti u slučaju A i BC; B i AC i C i AB. Ove jednakosti faktora i interakcija se mogu nazvati „zbunjujućim“. U slučaju prikazanom u tabeli 13 najveći problem izaziva interakcija BC koja je prilikom potpunog dizajna značajna, a glavni faktor A nema značaja, međutim u slučaju frakcionog faktorijalnog dizajna i faktor A je od značaja pri čemu je $A=A+BC$. Nadalje, interakcija ABC ima samo viši nivo i zbog toga se efekat ove interakcije ne može proceniti, već se dobija samo srednja vrednost odgovora. Zbog toga bi trebalo rezoluciju III frakcionog faktorijalnog dizajna u svim mogućim slučajevim zameniti sa rezolucijom IV ili V (Anderson i Whitcomb, 2007).

Tabela 13. Potpuni i frakcioni faktorijalni dizajn.

Standardni redosled	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Odgovor
1	-	-	-	+	+	+	-	74
2	+	-	-	-	-	+	+	75
3	-	+	-	-	+	-	+	71

Tabela 13. *Nastavak*

4	+	+	-	+	-	-	-	80
5	-	-	+	+	-	-	+	81
6	+	-	+	-	+	-	-	77
7	-	+	+	-	-	+	-	42
8	+	+	+	+	+	+	+	32
Efekat	-1,0	-20,5	-17,0	0,5	-6,0	-21,5	-3,5	Potpuni
Efekat	-22,5	-26,5	-16,5	-16,5	-26,5	-22,5	64,75	Frakcija

Između rezolucije III (najgore) i V (najbolje) je rezolucija IV koja predstavlja kompromis između minimalnog broja eksperimenata i maksimalnih informacija o glavnim efektima (tabela 14). Međutim, nisu sve rezolucije IV iste, neke imaju samo nekoliko „zbunjujućih“ interakcija dva faktora jednih sa drugima. Na primer kod 1/4 frakcija od potpunog faktorijalnog dizajna na dva nivoa sa sedam faktora uz 32 eksperimenta (tabela 15) samo šest interakcija dva faktora su „zbunjujuće“ (DE=FG, DF=EG i DG=EF). Ostalih petnaest interakcija dva faktora se podudaraju sa interakcijama tri ili više faktora (tabela 16). Zbog toga bi trebalo da se faktorima D, E, F i G dodele parametri za koje se pretpostavlja da imaju najmanje interakcija, dok se faktorima A, B i C dodeljuju parametri kod kojih postoji veća mogućnost interakcije (Anderson i Whitcomb, 2007).

Tabela 14. *Rezolucija frakcionog faktorijalnog dizajna na dva nivoa sa različitim brojem faktora (Anderson i Whitcomb, 2007).*

Broj eksperim.	Broj faktora					
	2	3	4	5	6	7
4	Potpuni	½ Pon* Rez III	-	-	-	-
8	2 Pon*	Potpuni	½ Pon* Rez IV	1/4 Pon* Rez III	1/8 Pon* Rez III	1/16 Pon* Rez III
16	4 Pon*	2 Pon*	Potpuni	½ Pon* Rez V	1/4 Pon* Rez IV	1/8 Pon* Rez IV
32	8 Pon*	4 Pon*	2 Pon*	Potpuni	½ Pon* Rez V	1/4 Pon* Rez IV
64	16 Pon*	8 Pon*	4 Pon*	2 Pon*	Potpuni	½ Pon* Rez V

*Pon-ponavljanja.

Tabela 15. *Frakcioni dizajn za 7 faktora na dva nivoa (Anderson i Whitcomb, 2007).*

Broj eksperimeta	A	B	C	D	E	F	G
1	-	-	-	-	-	+	+
2	+	-	-	-	-	-	-

Tabela 15. Nastavak

3	-	+	-	-	-	-	-
4	+	+	-	-	-	+	+
5	-	-	+	-	-	-	-
6	+	-	+	-	-	+	+
7	-	+	+	-	-	+	+
8	+	+	+	-	-	-	-
9	-	-	-	+	-	-	+
10	+	-	-	+	-	+	-
11	-	+	-	+	-	+	-
12	+	+	-	+	-	-	+
13	-	-	+	+	-	+	-
14	+	-	+	+	-	-	+
15	-	+	+	+	-	-	+
16	+	+	+	+	-	+	-
17	-	-	-	-	+	+	-
18	+	-	-	-	+	-	+
19	-	+	-	-	+	-	+
20	+	+	-	-	+	+	-
21	-	-	+	-	+	-	+
22	+	-	+	-	+	+	-
23	-	+	+	-	+	+	-
24	+	+	+	-	+	-	+
25	-	-	-	+	+	-	-
26	+	-	-	+	+	+	+
27	-	+	-	+	+	+	+
28	+	+	-	+	+	-	-
29	-	-	+	+	+	+	+
30	+	-	+	+	+	-	-
31	-	+	+	+	+	-	-
32	+	+	+	+	+	+	+

Tabela 16. Glavni faktori i interakcije drugog i višeg reda (Anderson i Whitcomb, 2007).

A = BCDF = BCEG = ADEFG

BC = ADF = AEG = BCDEFG

B = ADCF = ACEG = BDEFG

BD = ACF = BEFG = ACDEG

C = ABDF = ABEG = CDEFG

BE = ACG = BDFG = ACDEF

D = EFG = ABCF = ABCDEG

BF = ACD = BDEG = ACEFG

E = DFG = ABCG = ABCDEF

BG = ACE = BDEF = ACDFG

F = DEG = ABCD = ABCEFG

CD = ABF = CEF = ABDEG

G = DEF = ABCE = ABCDFG

CE = ABG = CDFG = ABDEF

AB = CDF = CEG = ABDEFG

CF = ABD = CDEG = ABDEFG

AC = BDF = BEG = ACDEFG

CG = ABE = CDEF = ABDFG

AD = BCF = AEF = BCDEG

Tabela 16. *Nastavak*

AE = BCG = ADFG = BCDEF

*DE = FG = ABCDG = ABCEF

AF = BCD = ADEG = BCEFG

*DF = EG = ABC = ABCDEFG

AG = BCE = ADEF = BCDFG

*DG = EF = ABCDE = ABCFG

* - problematične interakcije između dva faktora.

U slučaju frakcionog faktorijalnog dizajna se na sličan način kao i kod potpunog faktorijalnog dizajna na dva nivoa procenjuju uticaji i efekti predloženog modela.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Hemikalije i rastvori

Pesticidi sulkotrion (2-[2-hlor-(4-metilsulfonyl)benzoil]-1,3-cikloheksandion, $M_r = 328,77$, CAS No 99105-77-8, $C_{14}H_{13}ClO_5S$, Sigma Aldrich, St. Louis, analitički standard), mezotrion (2-[4-(metilsulfonyl)-2-nitrobenzoil]-1,3-cikloheksandion, $M_r = 339,32$, CAS No 104206-82-8, $C_{14}H_{13}NO_7S$, Sigma-Aldrich, St. Louis, analitički standard), Callisto® (Syngenta, Bazel, Švajcarska) i tembotrion (2-{2-hlor-4-mezil-3[(2,2,2-trifluoroeroksi)metil]benzoil}cikloheksan-1,3-dion, $M_r = 440,8$, CAS No 335104-84-2, $C_{17}H_{16}ClF_3O_6S$, Sigma-Aldrich, St. Louis analitički standard) su korišćeni bez prethodnog prečišćavanja. Acetonitril (ACN, 99,8%, Sigma-Aldrich, St. Louis), metanol (HPLC čistoće, J.T. Baker), fosforna kiselina (85%, čistoće *pro analysi*, Lachema, Neratovice) i 98–100% mravlja kiselina (Merck, Darmštad, Nemačka) su korišćeni takođe bez prečišćavanja kao komponente mobilne faze za HPLC–DAD i LC–MS.

Uzorci voda su uzeti 2012. godine iz podzemne vode kod Štranda (Štrand, Novi Sad, Srbija) i iz reke Tise (Segedin, Mađarska). Fizičko-hemijske karakteristike voda su prikazane u tabeli 17. Nadalje, u novembru 2014. godine su uzeti uzorci rečnih voda iz reke Dunav (kod Petrovaradina), reke Tise (kod Titela) i reke Begej (kod Zrenjanina), kao i jezerskih voda iz jezera Moharač (kod Erdevika) i Sotskog jezera (kod Šida). Fizičko-hemijske osobine ispitivanih voda su prikazane u tabeli 18. Nakon toga, 2018. godine uzorci prirodnih voda su uzimani iz reke Dunav (kod Petrovaradina), sa česme (na Prirodno-matematičkom fakultetu, Departman za hemiju biohemiju i zaštitu životne sredine u Novom Sadu) i iz podzemne vode kod Štranda (u Novom Sadu). Fizičko-hemijske karakteristike voda su prikazane u tabeli 19. Uzorci svih navedenih prirodnih voda su proceđeni kroz filter papir (Whatman, prečnik 125 mm, veličina pora 0,1 μm) pre korišćenja i čuvane su na temperaturi od 4 °C.

Za pripremanje osnovnog rastvora pesticida koncentracije 0,05 mmol/dm³ odmerena je odgovarajuća masa supstance na analitičkoj vagi i rastvorena u dva puta destilovanoj vodi (DDV). U slučaju ispitivanja uticaja matriksa na efikasnost fotokatalitičke razgradnje pesticida odgovarajuća masa supstance je rastvorena u

prirodnim vodama (reka Dunav, reka Tisa, reka Begej, jezero Moharač, Sotsko jezero i podzemna voda kod Štranda) ili česmenskoj. Svi rastvori pesticida su bili zaštićeni od svetlosti, dok su rastvori u prirodnim i česmenskoj vodi čuvani u frižideru.

Za simuliranje sadržaja jona i organske materije korišćeni su: natrijum-sulfat (čistoće pro analysi, Kemika, Zagreb), natrijum-hidrogenkarbonat i barijum-hidroksid (čistoće pro analysi, Kemika, Zagreb), kalcijum-oksidi (Carlo Erba, Milano), stroncijum-sulfat (B. D. H. Laboratory reagent) i huminska kiselina (čistoće *technical*, Sigma Aldrich, St. Louis), natrijum-sulfat (MP Hemija, Beograd, Srbija), natrijum-hlorid (ZorkaPharm, Šabac, Serbia).

Kao elektron-akceptori korišćeni su: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck, Darmštad, Nemačka), KBrO_3 (Merck, Darmštad, Nemačka), 30% H_2O_2 (Sigma-Aldrich, St. Louis), dok su za podešavanje pH-vrednosti korišćene 30% NaOH (ZorkaPharm, Šabac, Srbija), 60% HClO_4 (Merck, Darmštad, Nemačka), 95–97% H_2SO_4 (Merck, Darmštad, Nemačka) i 35% HCl (Lachema, Neratovice, Republika Češka). Nadalje, korišćeni hvatači $\cdot\text{OH}$ -radikala i šupljina su NaF (Kemika, Zagreb, Hrvatska), dinatrijumova so etilendiamintetrasirćetne kiseline ($\text{EDTA}\times 2\text{Na}$) (Dojindo, Rockville, MD SAD), etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA) (Sigma Aldrich, St. Louis), 2-metilpropan-2-ol (Sigma-Aldrich, St. Louis) i *p*-benzohinon ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, St. Louis).

Tabela 17. Fizičko-hemijske karakteristike DDV, podzemne vode i vode iz reke Tise uzorkovanih 2012. godine.

Parametar	Vode		
	DDV	Podzemna voda	Reka Tisa
pH	6,50	7,20	7,75
Provodljivost (mS/cm)	0,0029	1,206	0,570
TOC ^a , (mg/dm ³)	1,04	2,92	4,71
HCO_3^- (mg/dm ³)	8,07	768	249
Fluoridi (mg/dm ³)	<GD ^b	<GD ^b	0,31
Hloridi (mg/dm ³)	0,07	57,76	33,52
Bromidi (mg/dm ³)	<GD ^b	<GD ^b	0,06
Nitrati (mg/dm ³)	0,09	<GD ^b	1,94
Nitriti (mg/dm ³)	<GD ^b	<GD ^b	<GD ^b

Tabela 17. Nastavak

Sulfati (mg/dm ³)	<GD ^b	131,64	63,17
Litium (mg/dm ³)	<GD ^b	<GD ^b	<GD ^b
Fosfati (mg/dm ³)	<GD ^b	<GD ^b	4,54
Kalijum (mg/dm ³) ³	0,03	3,41	5,39
Natrijum (mg/dm ³)	0,001	74,05	39,68
Magnezijum (mg/dm ³)	0,007	55,12	17,64
Kalcijum (mg/dm ³)	0,03	115,7	64,5
Amonijum (mg/dm ³)	<GD ^b	<GD ^b	0,10

^aTOC ukupan organski ugljenik;

^bGD granica detekcije.

Tabela 18. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda uzorkovanih 2014. godine.

Parametar	Prirodne vode				
	Reka Dunav	Reka Tisa	Reka Begej	Jezero Moharač	Sotsko jezero
pH	7,92	7,60	7,61	8,20	7,91
Provodljivost (mS/cm)	0,400	0,385	0,575	0,570	0,503
TOC (mg/dm ³)*	5,17	6,43	9,75	9,47	7,73
HCO ₃ ⁻ (mg/dm ³)	276,9	205,5	318,2	436,8	388,7
Fluoridi (mg/dm ³)	0,069	0,069	0,037	0,067	0,068
Hloridi (mg/dm ³)	4,914	4,922	3,227	4,706	4,874
Sulfati (mg/dm ³)	27,71	27,08	14,44	26,76	27,14
Nitrati (mg/dm ³)	1,742	1,852	2,132	1,590	1,416
Kalcijum (mg/dm ³)	47,89	35,37	39,64	31,6	33,02
Kalijum (mg/dm ³)	2,789	4,082	6,983	5,134	1,762
Magnezijum (mg/dm ³)	12,56	7,622	13,48	32,57	28,63
Natrijum (mg/dm ³)	10,85	20,87	45,98	20,2	12,64
Arsen (mg/dm ³)	2,661	2,489	3,554	5,877	3,342
Barijum (mg/dm ³)	21,25	21,14	24,2	14,05	14,37
Kadmijum (mg/dm ³)	0,581	0,429	0,601	0,750	0,646
Hrom (mg/dm ³)	0,685	0,511	0,901	0,541	0,663
Bakar (mg/dm ³)	3,834	3,006	5,321	1,137	7,604

Tabela 18. *Nastavak*

Gvožđe (mg/dm ³)	<GD	14,52	2,545	2,486	1,390
Mangan (mg/dm ³)	<GD	0,320	<GD	2,358	0,672
Nikl (mg/dm ³)	0,2265	2,38	0,803	0,2919	0,755
Stroncijum (mg/dm ³)	223,2	153,6	189,2	184,5	170
Cink (mg/dm ³)	6,009	1,726	6,801	1,125	2,239

* TOC vrednostima odgovara tri puta veća količina huminske kiseline.

Tabela 19. *Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda uzorkovanih 2018. godine.*

Parametar	Tip vode			
	DDV	Reka Dunav	Podzemna	Česmenska
pH	6,56	7,70	7,62	7,30
Električna provodljivost na 25 °C (μS/cm)	4,5	333	466	516
TOC (mg/dm ³)	0	2,30	0,780	1,80
Fluoridi (mg/dm ³)	<GD	<GD	0,469	0,130
Hloridi (mg/dm ³)	<GD	44,02	61,39	16,50
Bromidi (mg/dm ³)	<GD	0,080	0,090	<0,005
Nitrati (mg/dm ³)	<GD	3,86	0,486	1,87
Nitriti (mg/dm ³)	<GD	2,76	0,099	<0,01
Sulfati (mg/dm ³)	<GD	15,52	17,53	35,0
Litijum (mg/dm ³)	<GD	<GD	<GD	<0,005
Fosfati (mg/dm ³)	<GD	0,202	<GD	<GD
Kalijum (mg/dm ³)	<GD	0,030	0,024	3,75
Natrijum (mg/dm ³)	<GD	0,043	0,052	19,2
Magnezijum (mg/dm ³)	<GD	0,078	0,129	20,3
Kalcijum (mg/dm ³)	<GD	0,136	0,219	20,40
Amonijum (mg/dm ³)	<GD	<GD	15,76	<0,03

U eksperimentima za procenu toksičnosti pesticida i nastalih intermedijera tokom fotokatalitičke razgradnje korišćeni su: fetalni teleći serum (FCS), Roswell Park Memorial Institute medium (RPMI) i Dulbecco's Modified Essential Medium (DMEM, PAA Laboratories GmbH, Pasing, Austria), penicilin i streptomycin (Galenika, Beograd), tripsin (Serva, Heidelberg, Nemačka) i EDTA (Laphoma, Skoplje), sulforodamin B (SRB, Sigma). Za TOC merenja korišćena je 35% HCl (Lachema, Neratovice).

3.2. Fotokatalizatori

Kao poluprovodnici za fotokatalitičku razgradnju odabranih pesticida korišćeni su komercijalno dostupni katalizatori: TiO₂-D (75% anatas i 25% rutil, prosečna veličina čestica ~20 nm, prema specifikaciji proizvođača, specifična površina 53,2 m²/g i ukupna zapremina pora 0,134 cm³/g (Tomić i dr., 2015)), TiO₂-H (Sigma-Aldrich, specifična površina 35–65 m²/g) i ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) kao i sintetisani ili modifikovani katalizatori.

Sintetisani katalizatori:

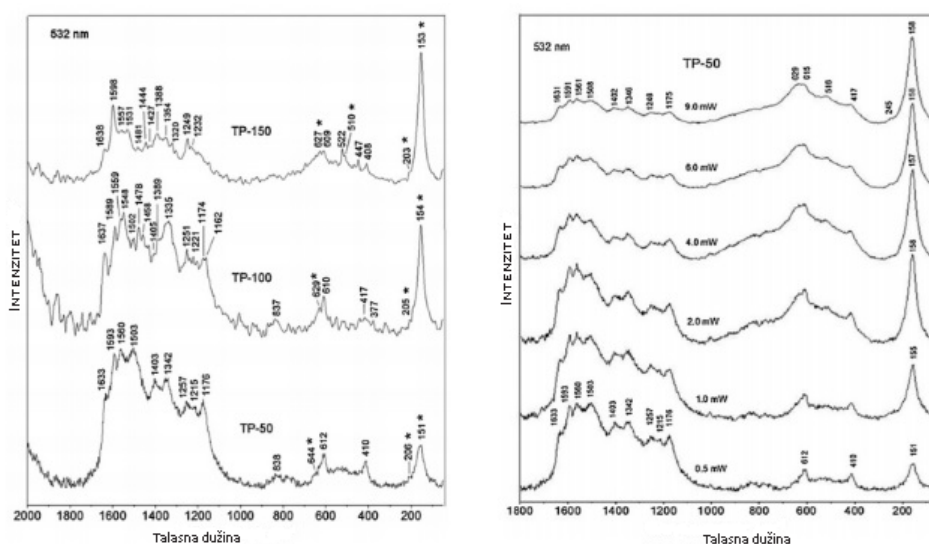
1. TiO₂ i TiO₂/PANI.

Koloidni nanočestični TiO₂ katalizator je sintetisan tako što je TiCl₄ ohlađen na temperaturu od -20 °C i u kapima dodat u ohlađenu vodu (4 °C) uz mešanje i nakon toga na toj temperaturi je čuvan 30 min. pH-vrednost rastvora je bila između 0 i 1 u zavisnosti od koncentracije TiCl₄. Spor rast čestica je postignut dijalizom sa vodom na 4 °C dok rastvor nije dostigao pH-vrednost od 3,5. Za dijalizu koloidnog rastvora korišćen je Spectra/Por Dialysis Membrane, MWCO: 3500 (Spectrum Laboratories, Inc., Rancho Dominguez, CA). Koncentracija TiO₂ je određena iz koncentracije peroksidnog kompleksa dobijenog nakon rastvaranja čestica u cH₂SO₄ (Radoičić et al., 2013).

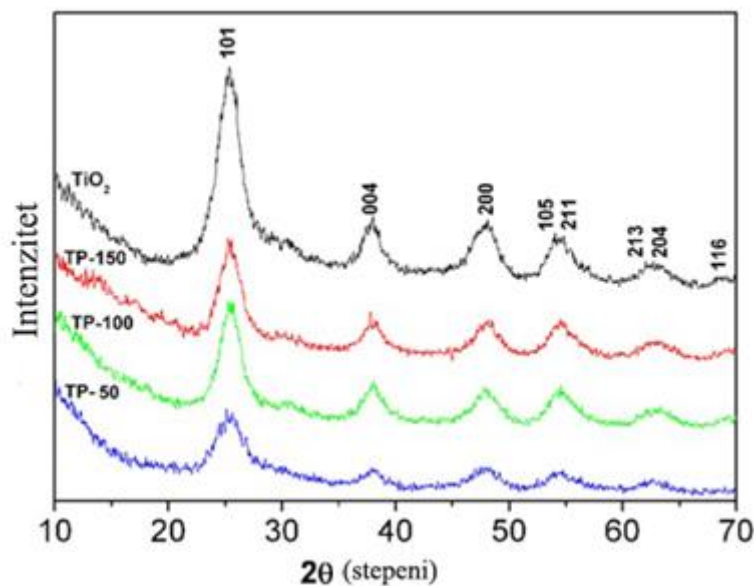
Sinteza nanočestičnih TiO₂ katalizatora modifikovanih polianilinom (TiO₂/PANI) je postignuta dodavanjem vodenog rastvora anilina (ANI) i oksidansa amonijum-peroksidisulfata (APS) u koloidni nanočestični TiO₂ na sobnoj temperaturi. Sintetisani su PANI/TiO₂ nanočestični katalizatori različitih molskih odnosa [TiO₂]/[PANI] 50, 100 i 150 (TP-50, TP-100 i TP-150), pri čemu je početni molski odnos [APS]/[ANI] iznosio

1,25. Zbog niske koncentracije ANI, reakciona smeša je mešana 20 dana. Da bi se uklonili zaostali monomeri, oksidant i frakcije niske molekulske mase, TiO₂/PANI kompozit je dijalizovan u dejonizovanoj vodi. Nakon toga je nanokompozit osušen u vakuumskoj sušnici na 60 °C, dok nije postigao konstantnu masu. Kao referentni materijal je korišćen suvi koloidni TiO₂ prah (Radoičić et al., 2013).

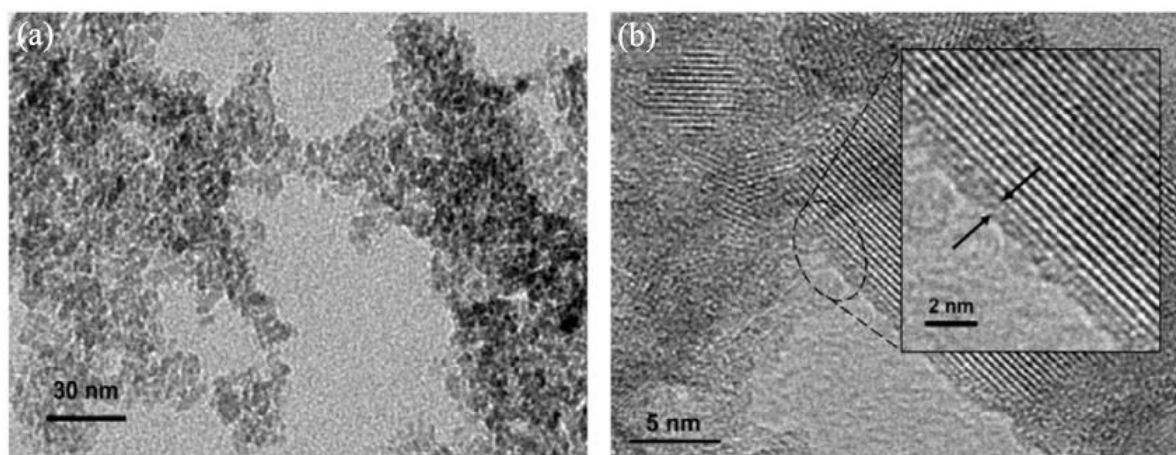
Karakteristične trake u Ramanovom spektru TP-50, TP-100 i TP-150 nanokompozita kao i XRD spektri prikazani na slici 23 i 24 potvrđuju prisustvo anatas TiO₂ faze u svim uzorcima. Nadalje, iz Ramanovih spektara potvrđeno je prisustvo PANI oblika smaragdne soli u uzorku TP-50, PANI oblik smaragdne soli i smaragdne baze u uzorku TP-100 i razgranatih oligomera u TP-150, dok su u svim nanokompozitima uočene i jedinice nalik na fenazin. TEM snimci prikazanih na slici 25 ukazuju na PANI monosloj formiran na površini TiO₂ nanočestica (Radoičić et al., 2013).



Slika 23. Raman spektri (Radoičić et al., 2013).



Slika 24. XRD spektri (Radoičić et al., 2013).



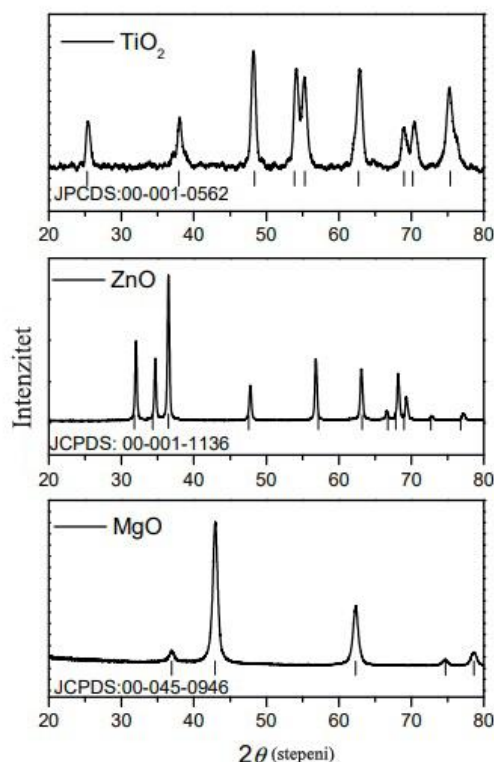
Slika 25. TEM snimci TP-100 (a) i insert uvećanja (b) (Radoičić et al., 2013).

2. TiO₂, ZnO i MgO

Za sintezu TiO₂, MgO i ZnO kao prekursori su korišćeni titan(IV)-izopropoksid (C₁₂H₂₈O₄Ti), magnezijum-nitrat heksa hidrat (Mg(NO₃)₂ × 6H₂O) i cink-nitrat heksahidrat (Zn(NO₃)₂ × 6H₂O). Svi reagensi su bili visoke čistoće i nabavljeni preko Sigma-Aldrich. Sva tri gore pomenuta katalizatora su sintetisana sol-gel metodom, pri čemu je u svim slučajevima 50 cm³ smeše vode i etilen glikola (1:1) korišćeno kao rastvarač. Za sintezu TiO₂, 2 cm³ titan-izopropoksida je dodato u rastvarač uz neprekidno mešanje. Kao proizvod se dobio opalescentni rastvor koji je bio mešan 2 h na sobnoj temperaturi. U slučaju sinteze MgO, 2,56 g Mg(NO₃)₂ × 6H₂O je dodato u rastvarač i nakon toga je rastvor mešan 30 min. Posle toga je dodat rastvor 2 mol/dm³

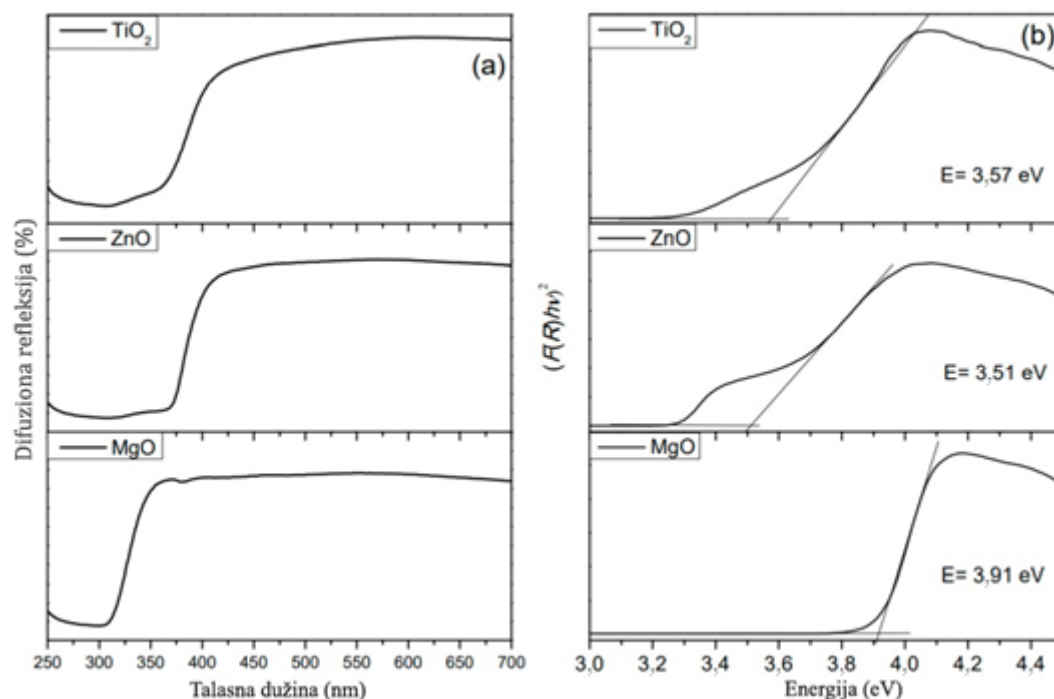
NaOH sve dok nije postignuta pH-vrednost 9. Nadalje, za sintezu ZnO, 2,97 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ je dodato u rastvarač, pri čemu je slično, kao i u slučaju MgO, rastvor mešan 30 min i nakon toga dodavan je 2 mol/dm³ NaOH do postizanja pH 9. Kod svih uzoraka je održavana temperatura na 120 °C dok rastvor nije u potpunosti ispario. Kalcinisanje dobijenih prahova je izvedeno u toku 2 h na 500 °C (Finčur et al., 2021).

Kristalne strukture TiO₂, ZnO i MgO su ispitane uz pomoć XRD metode (Rietveld refinement korišćenjem the PANalytical X'Pert HighScore Plus programa), pri čemu se na osnovu rezultata prikazanih na slici 26 može primetiti da svi difrakcioni pikovi odgovaraju jednoj fazi. Naime, može se uočiti da uzorak TiO₂ pokazuje karakteristične pikove za anatas fazu, tj. u slučaju ZnO uočavaju se karakteristični pikovi za heksagonalnu fazu sa vurcicnom strukturom, dok su u slučaju MgO pikovi karakteristični za kubičnu fazu (Finčur et al., 2021).



Slika 26. XRD spektri (Finčur et al., 2021).

UV/Vis difuziono-refleksioni spektri TiO₂, ZnO i MgO su prikazani na slici 27 na osnovu kojih je izračunat energetska procep (E_g) koristeći Kubelka-Munk metod. Energetska procepi su iznosili: 3,57 eV za TiO₂, 3,51 eV za ZnO i 3,91 eV za MgO (Finčur et al., 2021).



Slika 27. UV/Vis spektri (a) i energetskega procepa (b) ispitanih materijala (Finčur et al., 2021).

Apsorpcijski spektri su snimani na LAMBDA 950 UV/Vis/NIR spektrofotometru, pri čemu je BET površina izmjerena na instrumentu Nova1200e adsorpcijom azota na 77 K. Površina, raspodjela veličine pora i ukupna zapremina pora za TiO₂, ZnO i MgO su prikazani u tabeli 20 (Finčur et al., 2021).

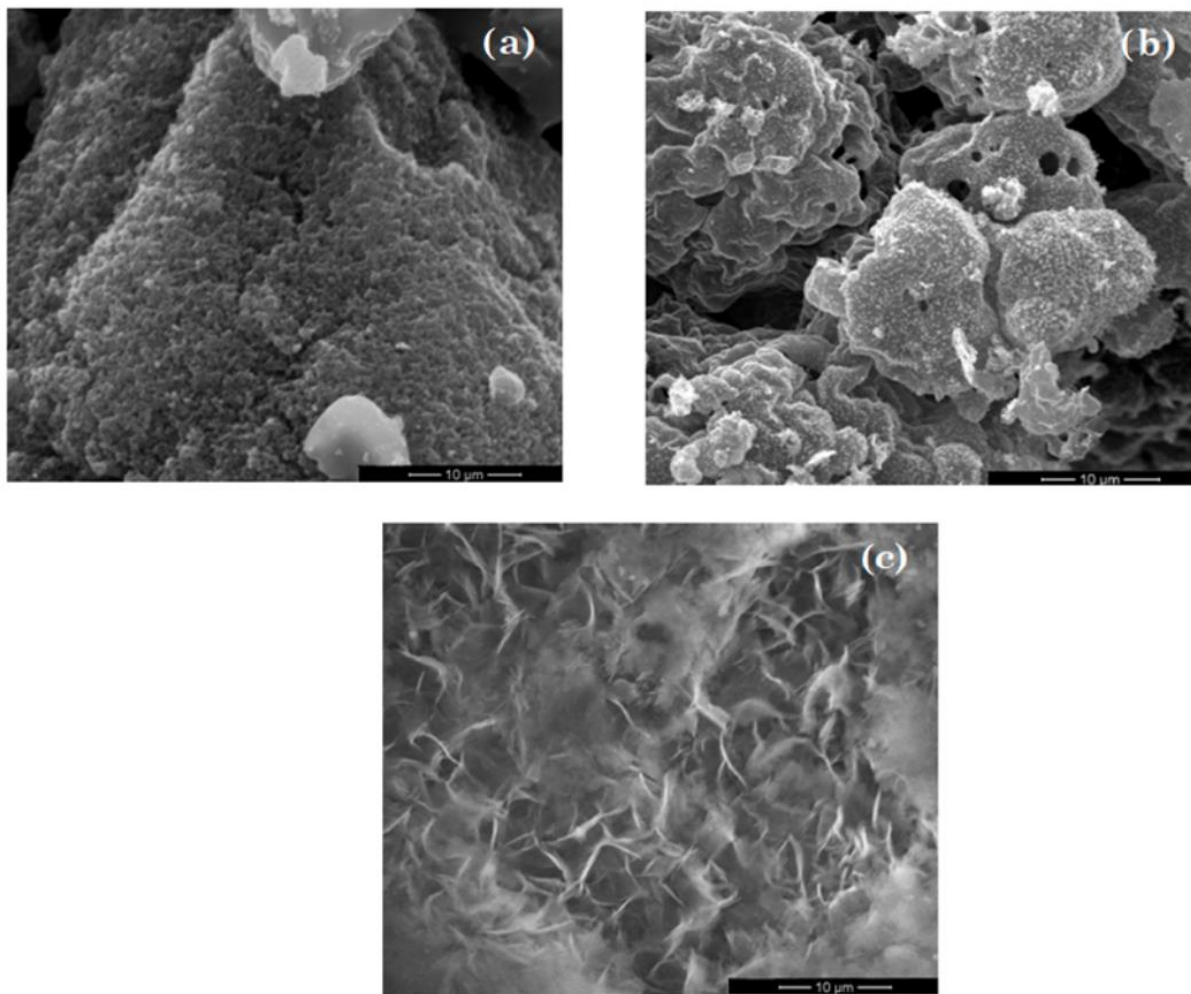
Tabela 20. Površina, raspodjela veličine pora i ukupna zapremina pora izračunatih iz adsorpciono-desorpcionih izoterma za TiO₂, ZnO i MgO nanomaterijale (Finčur et al., 2021).

Uzorak	Površina (m ² /g)	Raspodjela veličine *BJH Ads pora (nm)	Raspodjela veličine BJH Des pora (nm)	Ukupna zapremina pora (cm ³ /g)
TiO ₂	112	4,293	3,748	0,11980
ZnO	18	3,078	3,711	0,04179
MgO	75	16,826	9,720	0,33360

*BJH–Bopp Jancso Heinzinger metoda za određivanje raspodjele veličina pora

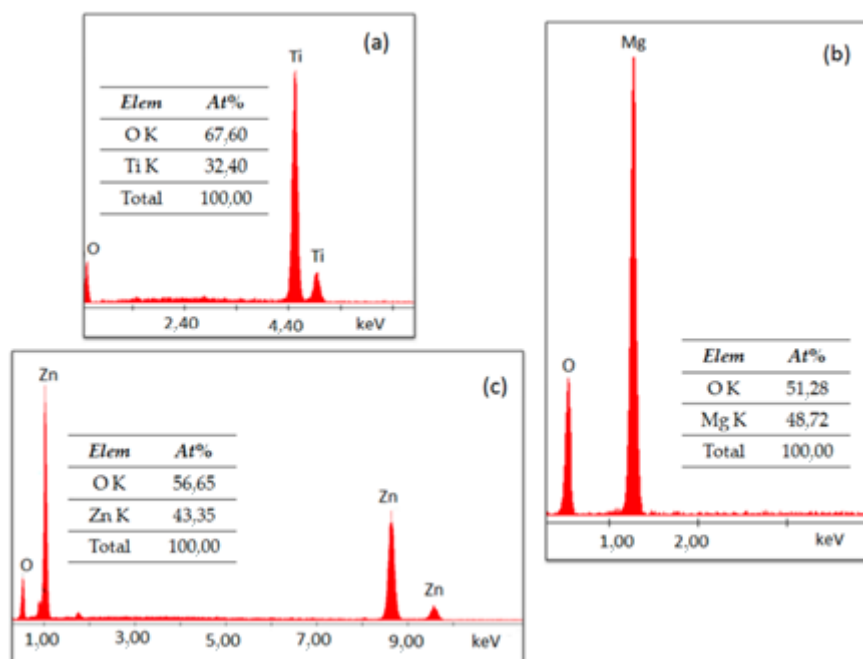
Za morfologiju površine je korišćen skenirajući elektronski mikroskop, Inspect S, FEI Company. Iz SEM snimaka, prikazanim na slici 28, može se uočiti da su TiO₂ i ZnO

aglomerisani u asimetričnoj formaciji. Morfologija MgO se sastoji od agregata mikro veličina nepravilnih štapića (Finčur et al., 2021).



Slika 28. SEM snimci za: (a) TiO_2 ; (b) ZnO i (c) MgO (Finčur et al., 2021).

EDX analiza (slika 29) je korišćena da bi se potvrdila fazna čistoća i elementalni sastav materijala. Rezultati su potvrdili visoku faznu čistoću i prisustvo Ti i O elemenata u slučaju TiO_2 , a Zn i O u slučaju ZnO , kao i Mg i O za MgO (Finčur et al., 2021).



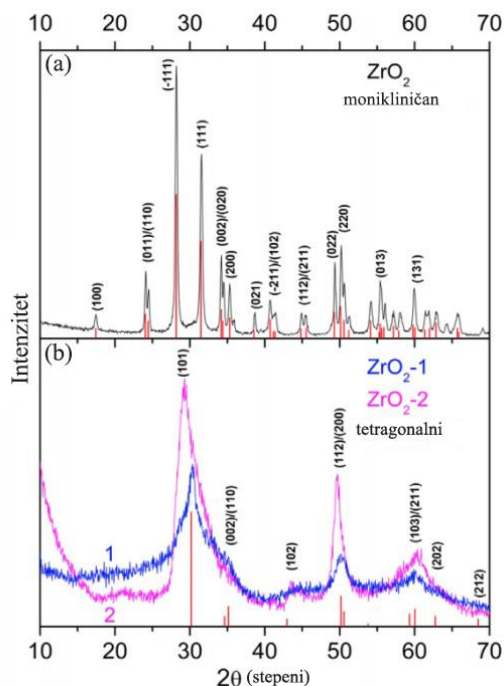
Slika 29. EDX analiza za TiO₂, ZnO i MgO (Finčur et al., 2021).

3. ZrO₂, ZrO₂-1 i ZrO₂-2

Čist i Si⁴⁺ inkorporiran cirkonijum-oksidnim nanomaterijalima su sintetisani hidrotermalnom metodom. U teflonskom sudu (125 cm³) je dodato 50 cm³ 2 mol/dm³ NaOH, 2 g cirkonijum-hlorida za čist ZrO₂ (6,2 mmol/dm³) i odgovarajuća količina tetraetil-ortosilikata za nanomaterijale sa inkorporiranim Si⁴⁺-jonima (0,5 cm³ 2,3 mmol/dm³ ili 5,0 cm³ 23 mmol/dm³ za uzorke ZrO₂-1 i ZrO₂-2). Disperzija je energično mešana 1 h i nakon toga autoklavirana 24 h na 150 °C. Na ovaj način dobijeni materijali su ispirani vodom dok voda nije dostigla pH 7. Nakon toga je rastvor za ispiranje odvojen od nanoprahova centrifugiranjem i osušen na 70 °C do postizanja konstantne mase. Nadalje, nanoprahovi su kalcinirani 3h na 600 °C (Carević et al., 2016).

XRD analiza (slika 30) je rađena na Philips PW 1050 powder difraktometru sa Ni filterima Cu K α radiation ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), pri čemu su kod sva tri uzorka uočeni tipični spektri za čist ZrO₂ i ZrO₂ sa inkorporiranim Si-jonima. Čist ZrO₂ ima karakteristične pikove za monocikličnu strukturu, dok ZrO₂ sa inkorporiranim Si-jonima imaju pikove karakteristične za tetragonalnu kristalnu strukturu. Međutim, ZrO₂-1 sadrži u određenoj meri i monocikličnu fazu, dok nanomaterijal sa većom količinom Si-jona sadrži smešu tetragonalnog ZrO₂ i amorfno SiO₂. Veličina čestica je izračunata Debye-Scherrer

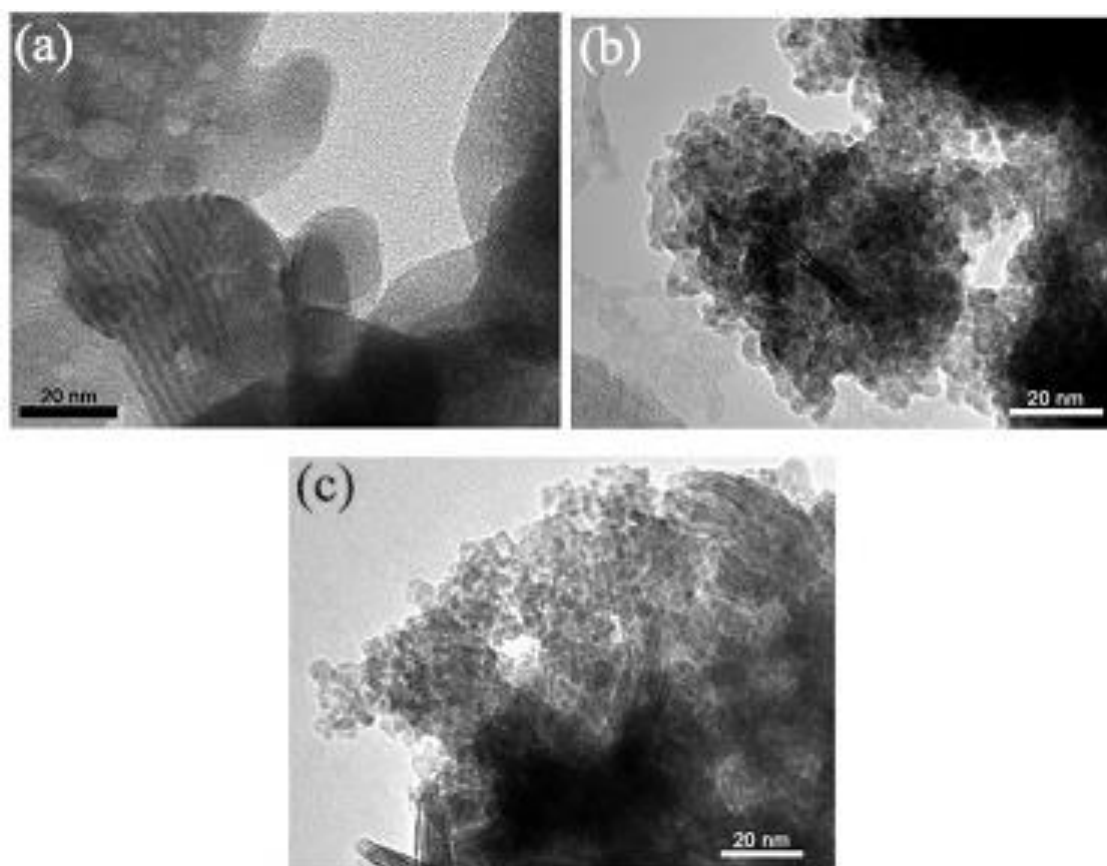
jednačinom i za ZrO_2 prečnik čestice je iznosio 25 nm, pri čemu su nanomaterijali sa inkorporiranim Si-jonima imali prečnik od ~ 3 nm (Carević et al., 2016).



Slika 30. XRD spektri za ZrO_2 i ZrO_2 sa inkorporiranim Si-jonima (Carević et al., 2016).

Morfologija uzoraka i veličina čestica su određeni transmisivnim elektronskim mikroskopom (TEM), JEOL JEM 1400, sa ubrzavajućim naponom od 120 kV. U slučaju ZrO_2 (slika 31a) veličine čestica su veće u odnosu na ostala dva uzorka ≥ 20 nm. Takođe su uočeni i defekti prečnika 5–10 nm. Veličine čestica od 3–6 nm su primećene u oba uzorka sa inkorporiranim Si-jonima (slike 31b i c), ali se takođe mogu uočiti i veće izdužene čestice, aglomerati (~ 20 nm) sa defektnom dvostrukom strukturom (Carević et al., 2016).

UV/Vis apsorpcioni i refleksijski spektri su snimani na Evolution 600 spektrofotometru (Thermo Scientific). Energetski procepi fotokatalizatora su prikazani u tabeli 21.



Slika 31. TEM snimci za: (a) ZrO_2 ; (b) ZrO_2-1 i (c) ZrO_2-2 (Carević et al., 2016).

Tabela 21. Teksturalne osobine, izračunati energetske procepi i elementalni sastav fotokatalizatora (Carević et al., 2016).

Uzorak	E_g (eV)	BET površina (m^2/g)	D_{max1} (nm)	D_{max2} (nm)	V (cm^3/g)	Zr (mol%)	Si (mol%)
ZrO_2	5,0	23	50	/	0,189	/	/
ZrO_2-1	4,7	160	3,8	0,9	0,473	85	15
ZrO_2-2	3,8	138	7	0,6	0,438	60	40

*BET–Brunauer-Emmett-Teller-ova metoda

4. ZrO_2/Fe_3O_4

ZrO_2/Fe_3O_4 katalizatori sa različitim sadržajem ZrO_2 su sintetisani koprecipitacionom metodom. Sinteza je izvedena u staklenom reakcionom sudu uz kontrolu temperature, merenje pH-vrednosti i konstantno mešanje. U reakcionom sudu odmereno je 100 cm^3 vodenih rastvora Fe^{2+} ($4,19\text{ g/dm}^3$) i Fe^{3+} ($8,37\text{ g/dm}^3$) i nakon dostizanja temperature od $40\text{ }^\circ\text{C}$ dodata je odgovarajuća masa ZrO_2 . Nakon toga je

izvršena precipitacija dodavanjem vodenog rastvora NaOH (sveže pripremljenog) do postizanja pH 6,8. Suspenzija je bila mešana 1 h, filtrirana pod vakuumom i isprana pomoću DDV do negativne reakcije na hloridne jone (test sa vodenim rastvorom AgNO_3). Talog je žaren na 300 °C u trajanju od 3 h. Na ovaj način su dobijena četiri $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizatora sa masenim procentnim sadržajem ZrO_2 od: 0,01%, 3,6%, 12% i 19%.

Modifikovani katalizatori

1. $\text{TiO}_2/\text{THF-nC}_{60}$ i TiO_2/FNP

Rastvor THF-nC_{60} je dobijen intenzivnim mešanjem 250 cm^3 rastvora tetrahidrofurana (THF) i 6,25 mg fulerena C_{60} u atmosferi azota u mraku na temperaturi od 22 °C dva dana. Zasićen rastvor fulerena C_{60} u THF je bio filtriran kroz filter sa veličinom pora 100 nm. Nakon toga je 250 cm^3 DDV kojoj je podešena pH na 5 dodata u filtriran rastvor C_{60} uz mešanje rastvora. Višak THF je bio isparen produvavanjem N_2 na temperaturi od 40 °C u mraku. Na ovaj način je dobijen stabilan rastvor nanočestica fulerena C_{60} sa zaostalim količinama nanočestica THF. Nanočestice THF-nC_{60} su bile blede žute boje (Djordjevic et al., 2018).

$\text{TiO}_2/\text{THFnC}_{60}$ je dobijen dodavanjem 10 mg TiO_2 u 20 cm^3 rastvora mezotriona (0,05 mmol/dm^3) i 100 μl vodenog rastvora THF-nC_{60} (4,0 mg/cm^3). Pre korišćenja rastvor $\text{TiO}_2/\text{THFnC}_{60}$ je sonifikovan 15 min na temperaturi od 25 °C u mraku (Djordjevic et al., 2018).

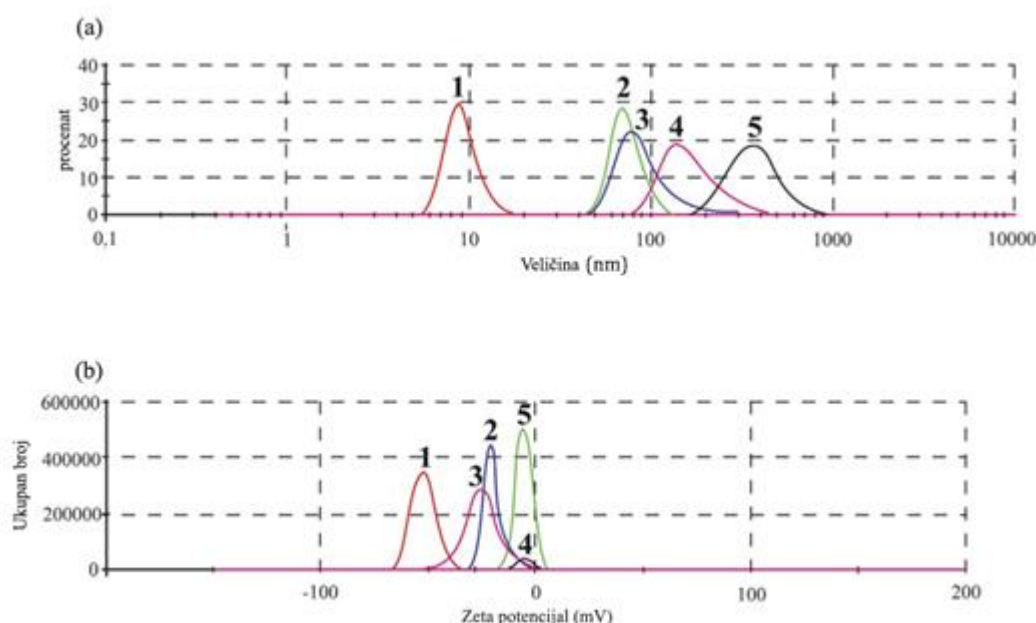
Rastvor FNP je sintetisan supstitucijom bromidnih jona sa hidroksilnim iz derivata polibromida $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ dobijenog katalitičkom reakcijom fulerena C_{60} i Br_2 sa FeBr_3 kao katalizatorom (Djordjevic et al., 1998; Mirkov et al., 2004). Rastvor FNP je bio braon boje i skladišten je u mraku.

TiO_2/FNP je dobijen dodavanjem 10 mg TiO_2 u 20 cm^3 rastvora mezotriona (0,05 mmol/dm^3) i 20, 40 ili 80 μl vodenog rastvora FNP (0,255 mg/cm^3). Pre korišćenja rastvor TiO_2/FNP je sonifikovan 15 min na temperaturi od 25 °C u mraku (Djordjevic et al., 2018).

Dinamičko rasejanje svetlosti (DLS) (Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Instruments Inc, UK)), elektroforetsko rasejanje svetlosti (ELS), TEM (JEM 1400 mikroskop sa ubrzavajućim naponom 120 kV na bakarnoj mreži od 300 mesh),

skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), difuziono-refleksiona spektroskopija (DRS) i BET metoda su korišćeni za karakterizaciju nanočestica katalizatora.

Dobijeni rezultati za raspodelu veličine čestica ukazuju na to da je najveći deo čestica u opsegu veličina od 43–295 nm kod THF-nC₆₀, 6–18 nm kod FNP, 164–955 nm kod TiO₂, 79–459 nm TiO₂/THF-nC₆₀ i 44–122 nm kod TiO₂/FNP (slika 32a) (Djordjevic et al., 2018). Prosečne vrednosti zeta potencijala (slika 32b) za nanočestice su: –25,5 mV, –52,0 mV, –5,6 mV, –1,8 mV, –21 mV za THF-nC₆₀, FNP, TiO₂, TiO₂/THF-nC₆₀ i TiO₂/FNP (tabela 22).

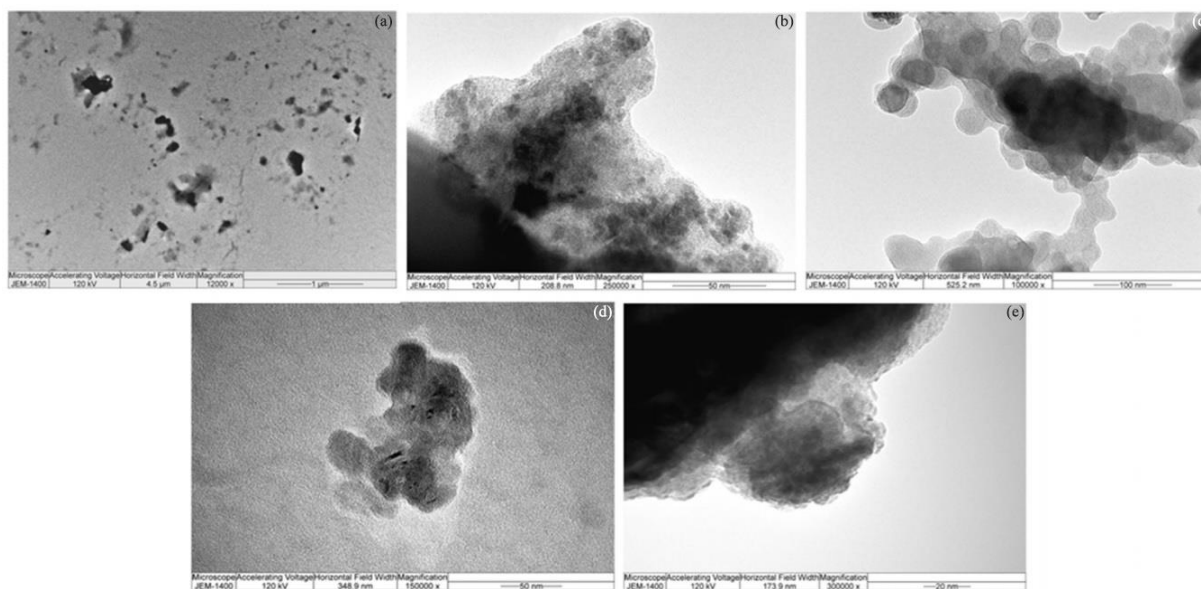


Slika 32. DLS merenja (a) raspodela veličine čestica i (b) zeta potencijal (mV) nanočestica: (1) FNP, (2) TiO₂/FNP, (3) THF-nC₆₀, (4) TiO₂/THF-nC₆₀ i (5) TiO₂ (Djordjevic et al., 2018).

Tabela 22. Raspodela veličine čestica, zeta potencijal i veličina čestica prema TEM snimcima (Djordjevic et al., 2018).

Uzorak	Raspodela veličine čestica (nm)	Zeta potencijal (mV)
THF-nC ₆₀	43–295	–25,5
FNP	6–18	–52,0
TiO ₂	164–955	–5,6
TiO ₂ /THF-nC ₆₀	79–459	–1,8
TiO ₂ /FNP	44–122	–21

Prema TEM snimcima koji su prikazani na slici 33 vodeni rastvor THF-nC₆₀ je imao veličine čestica 46–185 nm; FNP 2 i 3 nm, dok su aglomerati bili veličina 5, 7, 9 i 18 nm; TiO₂ 37 i 43 nm koji grade aglomerate veličine 67–329 nm, TiO₂/THF-nC₆₀ sferne čestice TiO₂ 30 nm sa nanočesticama THF-nC₆₀ veličine 3 i 11 nm i TiO₂/FNP sa sfernim TiO₂ česticama veličine 25 nm, FNP nanočesticama veličine 2 i 3 nm i nanoaglomeratima veličine 4 i 6 nm (Djordjevic et al., 2018).



Slika 33. TEM snimci za: (a) THF-nC₆₀; (b) FNP, (c) TiO₂ (d) TiO₂/THF-nC₆₀ i (e) TiO₂/FNP (Djordjevic et al., 2018).

Iz difuziono-refleksionih spektara koristeći metodu Kubelka-Munk izračunati su E_g koji su iznosili 2,55 eV, 2,64 eV i 2,14 eV i 1,99 eV za TiO₂, TiO₂/THF-nC₆₀, TiO₂/FNP i FNP.

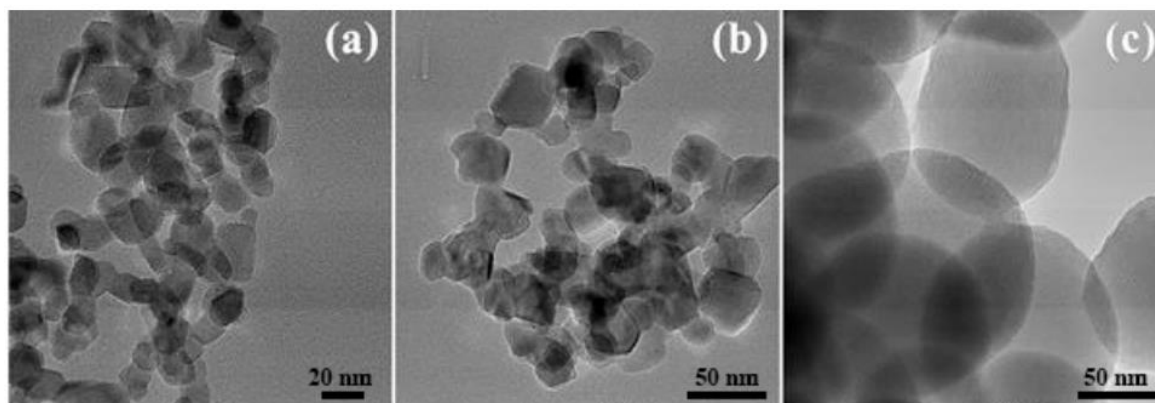
2. Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ i Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP/TiO₂

Rastvor Au nanočestica zapremine 12 cm³ (~0,03 g/dm³) je intenzivno mešan na 4 °C u toku 30 min, nakon čega je dodato 0,026 cm³ 2-merkaptoetanol (SH-CH₂-CH₂-OH). Reakciona smeša je u narednih 48 h intenzivno mešana u mraku, pri čemu su dobijene Au-S-CH₂-CH₂-OH nanočestice. Za sintezu Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP, u 5 cm³ Au-S-CH₂-CH₂-OH dodato je 0,05 cm³ FNP (0,0125 g/dm³) i sonifikovano je 15 min u ultrazvučnom kupatilu. Rastvor je ostavljen da odstoji 12 h u mraku na 23 °C (Šojić Merkulov et al., 2020).

Katalizatori su dobijeni na taj način što je određena zapremina Au nanočestica, Au-S-CH₂-CH₂-OH ili Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP dodata u suspenziju TiO₂ (0,5 ili 2,0 mg/cm³) u zavisnosti od eksperimenta (Šojić Merkulov et al., 2020).

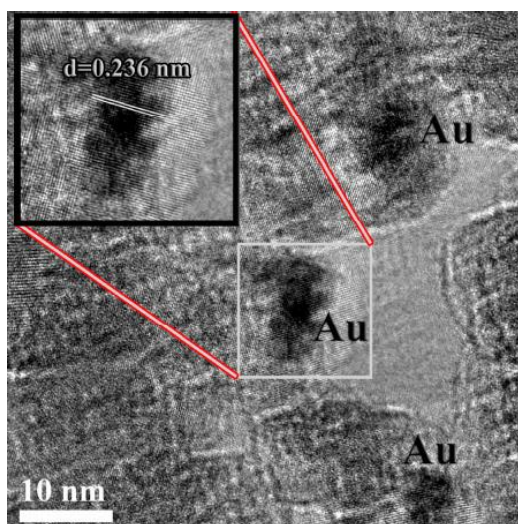
Karakterizacija nanočestičnog katalizatora $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ je izvedena pomoću TEM, transmisionog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije (HRTEM) i skenirajućeg transmisionog elektronskog mikroskopa (STEM) na FEI Talos F200X mikroskopu (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) pri 200 keV. Za analizu hemijskog sastava uzoraka korišćen je sistem energetske disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX) povezan za TEM koji radi u STEM režimu. ApSORPCIONI koeficijent je izmeren UV/Vis spektrofotometrom Evolution 600 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) u opsegu talasnih dužina 240–840 nm, dok su energetske procepi određeni primenom Kubelka-Munk metode (Šojić Merkulov et al., 2020).

Sa slike 34 se može uočiti da je $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ (0,5 mg/cm³) nanokompozit imao čestice nepravilnog oblika sa veličinom prečnika 10–40 nm, pri čemu je većina čestica bila dimenzije 20 nm (slika 34a i b) i sfernih oblika sa prečnikom od 50 nm (slika 34c) (Šojić Merkulov et al., 2020).



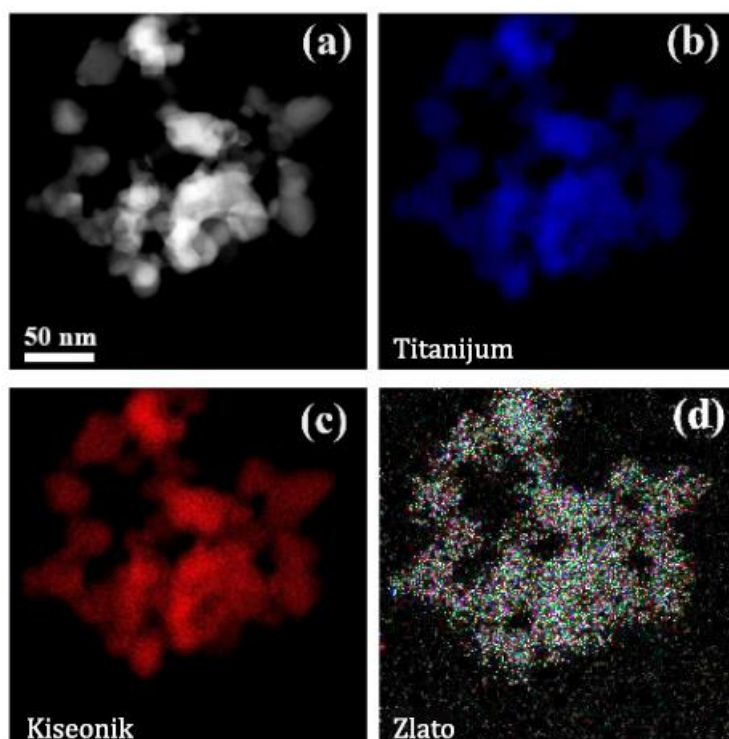
Slika 34. Snimci malih uvećanja nanokompozita $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ (0,5 mg/cm³): (a) i (b) nepravilni oblici i (c) sferni oblici (Šojić Merkulov et al., 2020).

Raspodela na površini TiO₂ i veličina Au-S-CH₂-CH₂-OH su prikazane na slici 35, gde je uočeno da su Au-S-CH₂-CH₂-OH nanočestice manje od 10 nm i dobro raspoređene na površini TiO₂. Međuplanarni razmak je izračunat i iznosio je 0,236 nm što se slaže sa poznatom vrednošću od 0,2355 nm (Miki et al., 1993).



Slika 35. HRTEM snimci $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) nanokompozita. Prikaz Au nanočestica raspoređenih preko TiO₂ (Šojić Merkulov et al., 2020).

Primenom STEM-EDX dobijeni su STEM-HAADF snimci (slika 36a) i odgovarajuće mapiranje elemenata (slika 36b-d), pri čemu su plava, crvena i zelena boja korišćene za mapiranje TiO₂, O₂ i Au. Slika 3d ukazuje na uniformnu prostornu raspodelu zlata na TiO₂.



Slika 36. STEM-HAADF snimci (a) i snimci malih uvećanja uzorka $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) (b-d) (Šojić Merkulov et al., 2020).

Energetski procepi za $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂ (0,5 mg/cm³), TiO₂ i Au-S-CH₂-CH₂-OH su prikazani u tabeli 23.

Tabela 23. Energetski procepi i odgovarajuće talasne dužine.

Uzorak	E_g (eV)	λ (nm)
$2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH ₂ -CH ₂ -OH/TiO ₂ (0,5 mg/cm ³)	2,45	506
TiO ₂	2,55	486
Au-S-CH ₂ -CH ₂ -OH	4,90	253

3.3. Priprema uzoraka i ozračivanje

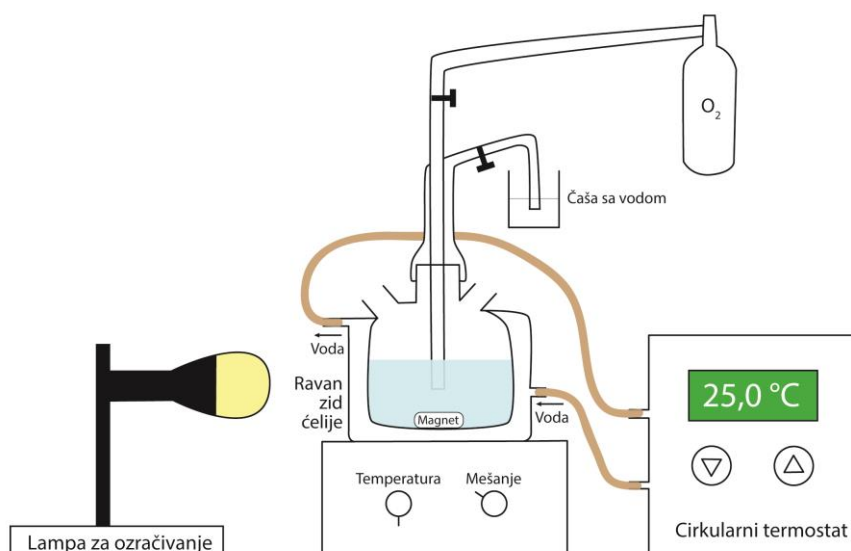
U fotohemijisku ćeliju (ukupne zapremine oko 40 cm³, debljina sloja tečnosti 35 mm), napravljenu od pireks-stakla sa dvostrukim zidovima, odmereno je 20 cm³ rastvora odabranog pesticida (sulkotriona, mezotriona ili tembotriona) koncentracije 0,05 mmol/dm³, osim u slučaju ispitivanja optimalne koncentracije tembotriona gde su korišćeni rastvori koncentracije 0,01, 0,05 i 0,1 mmol/dm³. Za potrebe eksperimenata je dodata različita masa (10, 20 i 40 mg) fotokatalizatora (0,5, 1,0 i 2,0 mg/cm³) u zavisnosti od eksperimenta. Nakon toga suspenzija je mešana ili sonifikovana 15 min da bi veličina čestica katalizatora bila uniformna i da bi se dostigla adsorpciono-desorpciona ravnoteža. Sud za ozračivanje je zatim postavljen na magnetnu mešalicu i termostatiran na 25,0 °C uz ili bez produvanja O₂. Tokom ozračivanja suspenzija je neprekidno mešana na magnetnoj mešalici, osim u eksperimentima gde je ispitan uticaj mešanja, a nastavljeno je i provođenje struje O₂ (3,0 cm³/min), čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom ozračivanja. Nakon podešavanja uslova razgradnje, prvi uzorak pre početka ozračivanja je uziman nakon 5 min u mraku da bi se sistem ustalio. Šema aparature za ozračivanje je prikazana na slici 37.

Direktna fotoliza je izvođena pri istim uslovima kao i fotokataliza, ali bez dodavanja katalizatora. U slučaju ispitivanja uticaja elektron-akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, određena količina H₂O₂, KBrO₃ i (NH₄)₂S₂O₈ je dodata u suspenziju pre ozračivanja. Nadalje, prilikom simuliranja sadržaja jona, u zavisnosti od sadržaja prisutnog u prirodnim vodama, određene količine Na₂SO₄, NaHCO₃, Ba(OH)₂,

CaO, SrSO₄, NaCl i huminske kiseline su dodate u suspenziju pre ozračivanja u zavisnosti od eksperimenta. Za ispitivanje mehanizma fotorazgradnje, u suspenziju su dodati hvatači •OH-radikala (2-metilpropan-2-ol ili NaF), hvatač O₂⁻ (*p*-benzohinon) i hvatač h⁺ (EDTA ili EDTA×2Na).

Eksperimenti su izvođeni bez podešavanja pH-vrednosti, osim u slučaju kada je ispitivan uticaj pH-vrednosti suspenzije. pH-vrednost je prilikom pomenutih eksperimenata podešavana pomoću 0,1 mmol/dm³ NaOH, HClO₄ ili H₂SO₄.

Kao izvor veštačkog UV zračenja korišćena je živina lampa visokog pritiska (Philips, HPL-N, 125 W sa emisionim trakama na 304, 314, 335 i 366 nm i emisionim maksimumom na 366 nm), sa odgovarajućim konkavnim ogledalom. Pored toga, kao izvor simuliranog sunčevog zračenja korišćena je halogena lampa (Philips, 50 W). Energetski fluksevi UV i Vis zračenja su mereni upotrebom Delta Ohm (Padova, Italija) radiometra sa senzorima: LP 471 UVA (spektralna oblast 315–400 nm) za UV oblast i LP 471 RAD (spektralna oblast 400–1050 nm) za Vis oblast. Fotonski fluks je iznosio 5,30 mW/cm² za eksperimente izvedene u UV oblasti, a za halogenu lampu 63,85 mW/cm² za vidljivo zračenje i 0,22 mW/cm² za UV oblast.



Slika 37. Šema aparature za ozračivanje.

3.4. Eksperimentalni dizajn

Da bi se odredili glavni faktori i interakcije od uticaja na efikasnost uklanjanja mezotriona (tabele 24 i 25) i tembotriona (tabele 26-29) korišćen je potpuni ili frakcioni faktorijalni dizajn. Faktori koji su ispitani u slučaju potpunog ili frakcionog faktorijalnog dizajna su prikazani u tabelama 24, 26, 28 i 30. Svi faktori su testirani na dva nivoa, – i +, pri čemu je izvođeno 16 ili 32 eksperimenta prema tabelama 25, 27, 29 i 31. Kao odgovori za analizu potpunog faktorijalnog dizajna korišćeni su: efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona i kinetika; efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona, adsorpcija tembotriona na površini TiO₂ i uklanjanje tembotriona (fotokatalitička razgradnja tembotriona zajedno sa adsorpcijom). Za statističku obradu rezultata su korišćeni softveri Minitab® i Past 4.03.

Tabela 24. Ispitani parametri i nivoi korišćeni u potpunom faktorijalnom dizajnu.

Parametar	Faktor	–	+
TiO ₂ (mg/cm ³)	A	0,5	2,0
KBrO ₃ (mmol/dm ³)	B	1	5
FNP (μl)	C	0	40
O ₂ prodivavanje (cm ³ /min)	D	0	3

Tabela 25. Dizajn eksperimenata i dobijeni odgovori za fotokatalitičku razgradnju mezotriona.

Red. broj	A	B	C	D	Odgovor (%)	Odgovor (k [*])	r
1	–	–	–	–	43,3	3,008	0,999
2	+	–	–	–	72,5	5,070	0,996
3	–	+	–	–	62,9	1,849	0,999
4	+	+	–	–	79,5	4,401	0,997
5	–	–	+	–	44,1	4,341	0,997
6	+	–	+	–	75,0	4,702	0,997
7	–	+	+	–	69,4	3,641	0,999

Tabela 25. Nastavak

8	+	+	+	-	84,0	2,997	0,994
9	-	-	-	+	52,7	2,419	0,999
10	+	-	-	+	83,4	4,527	0,998
11	-	+	-	+	75,0	3,055	0,999
12	+	+	-	+	95,9	6,228	0,999
13	-	-	+	+	45,6	2,515	0,993
14	+	-	+	+	72,2	4,848	0,994
15	-	+	+	+	73,7	4,448	0,998
16	+	+	+	+	96,7	6,095	0,999

r - koeficijent korelacije;

* - $k' \times 10^2$ 1/min.

Tabela 26. Ispitani parametri i nivoi korišćeni u frakcionom faktorijalnom dizajnu.

Faktor	Parametar	Niži nivo	Viši nivo
A	TiO ₂ (mg/cm ³)	0,5	2,0
B	KBrO ₃ (mmol/dm ³)	1,0	5,0
C	β-CD-Au (μl)	I	II
D	O ₂ (cm ³ /min)	0	3
E	Pre ozračivanja	Mešanje	Sonifikovanje
F	Mešanje u toku i 5 min pre ozračivanja	Bez	Sa
G	Zapremina uzorka (cm ³)	20	30

Tabela 27. Dizajn eksperimenata i dobijeni odgovori.

Red. broj	A	B	C	D	E	F	G	Efikasnost (%)	Adsorpcija (%)	Uklanjanje (%)
1	-	-	-	-	-	+	+	65,0	17,2	71,1
2	+	-	-	-	-	-	-	67,6	20,3	74,6
3	-	+	-	-	-	-	-	80,6	11,7	82,9
4	+	+	-	-	-	+	+	88,4	27,7	91,6
5	-	-	+	-	-	-	-	59,9	27,2	70,8
6	+	-	+	-	-	+	+	93,6	21,9	95,0

Tabela 27. Nastavak

7	-	+	+	-	-	+	+	92,5	12,2	93,4
8	+	+	+	-	-	-	-	86,2	22,9	89,3
9	-	-	-	+	-	-	+	65,3	20,2	72,4
10	+	-	-	+	-	+	-	92,4	26,0	94,4
11	-	+	-	+	-	+	-	92,6	10,8	93,4
12	+	+	-	+	-	-	+	95,7	8,1	96,0
13	-	-	+	+	-	+	-	80,3	9,6	82,2
14	+	-	+	+	-	-	+	87,0	25,0	90,3
15	-	+	+	+	-	-	+	85,9	14,0	87,9
16	+	+	+	+	-	+	-	98,1	14,0	98,4
17	-	-	-	-	+	+	-	77,3	8,5	79,2
18	+	-	-	-	+	-	+	57,4	33,2	71,5
19	-	+	-	-	+	-	+	83,2	14,4	85,6
20	+	+	-	-	+	+	-	91,2	25,7	93,4
21	-	-	+	-	+	-	+	67,3	15,0	72,2
22	+	-	+	-	+	+	-	86,0	36,9	91,2
23	-	+	+	-	+	+	-	97,0	10,8	97,3
24	+	+	+	-	+	-	+	89,3	13,8	90,8
25	-	-	-	+	+	-	-	78,3	17,5	82,1
26	+	-	-	+	+	+	+	97,1	18,6	97,7
27	-	+	-	+	+	+	+	97,6	12,9	97,9
28	+	+	-	+	+	-	-	96,7	19,6	97,4
29	-	-	+	+	+	+	+	87,1	20,3	89,7
30	+	-	+	+	+	-	-	95,0	25,2	96,3
31	-	+	+	+	+	-	-	95,9	22,3	96,8
32	+	+	+	+	+	+	+	95,6	18,2	96,4

Tabela 28. Ispitani parametri i nivoi korišćeni u potpunom faktorijalnom dizajnu.

Faktor	Parametar	-	+
A	TiO ₂ (mg/cm ³)	0,5	2,0
B	KBrO ₃ (mmol/dm ³)	1,0	5,0

Tabela 28. *Nastavak*

C	Produvanje O ₂ (cm ³ /min)	0	3
D	Mešanje u toku ozračivanja i 5 min u mraku pre ozračivanja	bez	sa

Tabela 29. *Dizajn eksperimenata i dobijeni odgovori.*

Red. broj	A	B	C	D	Efikasnost (%)	Adsorpcija (%)
1	-	-	-	-	58,9	9,9
2	+	-	-	-	64,4	29,5
3	-	+	-	-	88,6	0
4	+	+	-	-	90,6	4,2
5	-	-	+	-	73,9	5,6
6	+	-	+	-	88,8	22,5
7	-	+	+	-	94,1	11,0
8	+	+	+	-	95,1	15,7
9	-	-	-	+	88,1	12,2
10	+	-	-	+	77,8	21,0
11	-	+	-	+	97,2	11,2
12	+	+	-	+	93,8	19,5
13	-	-	+	+	86,3	3,9
14	+	-	+	+	97,1	24,9
15	-	+	+	+	94,8	14,4
16	+	+	+	+	94,5	26,7

Tabela 30. *Ispitani parametri i nivoi korišćeni u potpunom faktorijalnom dizajnu.*

Faktor	Parametar	-	+
A	Koncentracija tembotriona (mmol/dm ³)	0,01	0,05
B	TiO ₂ (mg/cm ³)	0,2	2,0
C	pH-vrednost	~4	~8
D	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (mmol/dm ³)	0,1	1,0

Tabela 31. Dizajn eksperimenata i dobijeni odgovori.

Red. broj	A	B	C	D	Uklanjanje (%)	Adsorpcija (%)
1	-	-	-	-	96,2	15,2
2	+	-	-	-	67,4	6,8
3	-	+	-	-	98,0	15,0
4	+	+	-	-	81,5	10,7
5	-	-	+	-	55,6	0
6	+	-	+	-	34,1	0
7	-	+	+	-	63,7	6,9
8	+	+	+	-	32,0	0
9	-	-	-	+	87,4	83,0
10	+	-	-	+	58,0	40,0
11	-	+	-	+	95,2	72,5
12	+	+	-	+	72,8	47,1
13	-	-	+	+	63,2	0
14	+	-	+	+	29,2	0
15	-	+	+	+	55,5	8,1
16	+	+	+	+	40,5	0

3.5. Analitički postupci

Za HPLC–DAD praćenje toka razgradnje sulkotriona, mezotriona i tembotriona u prisustvu TiO₂ uzimani su alikvoti od 0,50 cm³ suspenzije pre početka ozračivanja i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja (promena zapremine do 10%). Suspenzije su proceđene kroz membranske filtre (Millex-GV, 0,22 μm) nakon ozračivanja da bi se odvojile čestice katalizatora. Svi uzorci su analizirani na tečnom hromatografu Shimadzu UFLC sa UV/Vis PDA detektorom primenom različitih kolona uz komponente mobilne faze acetonitril : voda (ACN : H₂O), pri čemu je voda zakišeljena fosforom kiselinom tako da je maseni udeo fosforne kiseline iznosio 0,1%. Svi hromatogrami su snimljeni u opsegu talasnih dužina od 190 do 300 nm.

Za analizu sulkotriona i mezotriona injektovano je 20 μl uzorka i analizirano korišćenjem kolone Eclips XDB-C18 (150 mm \times 4,6 mm, veličina čestica 5 μm). Snimanje hromatograma je postignuto izokratskim eluiranjem sa odnosom komponenata mobilne faze 40% ACN i 60% vode, pri protoku od 1,0 cm^3/min , pri čemu je talasna dužina apsorpcionog maksimuma sulkotriona na 232 nm, a mezotriona na 225 nm.

U slučaju mezotriona je 10 μl uzorka analizirano korišćenjem kolone Inertsil® ODS-4 (50 mm \times 2,1 mm, veličina čestica 2 μm). Prilikom snimanja hromatograma korišćeno je izokratsko eluiranje sa odnosom komponenata mobilne faze 39,5% ACN i 60,5% vode, pri protoku od 0,38 cm^3/min , a hromatogrami su snimljeni u opsegu talasnih dužina od 190 do 300 nm, pri čemu je talasna dužina apsorpcionog maksimuma mezotriona na 232 nm.

Za snimanje hromatograma tembotriona, 20 μl uzorka je analizirano korišćenjem kolone InertSustain® C18 (150 mm \times 4,6 mm, veličina čestica 5 μm). Prilikom snimanja hromatograma korišćeno je izokratsko eluiranje sa odnosom komponenata mobilne faze 60% ACN i 40% vode, pri protoku od 1,0 cm^3/min , pri čemu je talasna dužina apsorpcionog maksimuma tembotriona na 284 nm.

Promena pH-vrednosti tokom razgradnje praćena je korišćenjem kombinovane staklene elektrode (pH-Electrode SenTix 20, WTW) povezane sa pH-metrom (pH/Cond 340i, WTW).

Apsorpcioni spektri sulkotriona, mezotriona i tembotriona su snimani pri različitim pH-vrednostima u kvarcnoj kivetu (dužina optičkog puta 1 cm) na spektrofotometru tip T80+ UV/Vis (UK) (širina proreza 2 nm) u opsegu talasnih dužina od 200 do 400 nm.

Za određivanje **ukupnog organskog ugljenika** (eng., Total Organic Carbon, TOC), uzimani su alikvoti sulkotriona ili mezotriona od 10 cm^3 pre početka eksperimenta i nakon određenog perioda ozračivanja (u zavisnosti od eksperimenta) koji su zatim razblaženi u odmernom sudu od 25 cm^3 pomoću DDV, procedeni, zakišeljani sa 35% HCl i snimani korišćenjem aparata Elementar Liquid TOC II prema Standard US EPA Method 9060A.

Za ispitivanje **citotoksičnog efekta na rast ćelijskih linija** uzimani su alikvoti od po 2 cm^3 suspenzije sulkotriona ili mezotriona pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja. Uzorci su potom procedeni kroz membranske filtre Millipore (Millex-GV, 0,22 μm). Ćelijske linije epitelnog karcinoma

jetre pacova (H-4-II-E), neuroblastoma miša (Neuro-2a), humanog adenokarcinoma (HT-29) i humanih fetalnih fibroblasta pluća (MRC-5) su kultivisane u RPMI 1640 (H-4-II-E) i DMEM sa dodatkom 10% FCS, 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ streptomicina i 100 IU/ cm^3 penicilina u posudi površine 25 cm^2 , na 37 °C u atmosferi 5% CO_2 , pri visokoj relativnoj vlažnosti vazduha. Sve ćelijske linije su adherentne, a subkultivisane su dvaput nedeljno (upotrebom 0,1% tripsina u 0,04% EDTA) i tretirane u logaritamskoj fazi rasta. Jedno dvostruko razblaženje je pripremljeno od uzoraka dobijenih pre početka i tokom fotorazgradnje, razblaživanjem sa DDV. Od ovih rastvora 20 μl je dodato u 180 μl medijuma sa testiranom ćelijskom kulturom, tako da je razblaženje iznosilo 10. Konačna koncentracija sulkotriona iznosila je 5 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Uzorak za kontrolu je pripremljen dodavanjem 20 μl DDV u 180 μl medijuma sa testiranom kulturom ćelija. Za slepu probu je pripremljeno 20 cm^3 suspenzije katalizatora TP-100 (0,5 mg/cm^3) u DDV u odsustvu sulkotriona. Nakon 15 min sonifikovanja u mraku u ultrazvučnom kupatilu, rastvori koji su sadržali katalizator su proceđeni kroz membranske filtre. Ćelijski rast je kvantifikovan kolorimetrijski sa sulforodamin B testom (Skehan i dr., 1990; Četojević-Simin i dr., 2012).

Za određivanje **sadržaja metala u prirodnim vodama** korišćen je ICP-OES (iCap6500Duo, Thermo Scientific). Dobijeni rezultati su obrađeni primenom iTEVA i iCAP programa. Opšte karakteristike aparata su: koncentrični nebulajzer, ciklonska sprej komora i detektor tipa CID86. Parametri izvora pri kojima su izvođena merenja su: snaga 27 RF generatora 1150 W, protok aksijalnog gasa 0,50 dm^3/min , protok nebulajzer gasa 0,50 dm^3/min i protok gasa za hlađenje 12 dm^3/min .

Za određivanje **sadržaja anjona u prirodnim vodama**, korišćen je jonski hromatograf. Injektovano je 10 μl uzorka i analizirano na jonskom hromatografu DIONEX ICS 3000 Reagent-Free IC sa konduktometrijskim detektorom (ASRS ULTRA II, 4 mm) i kolonom IonPac AS15 Analytical (4 mm \times 50 mm, prečnik zrna 9,0 μm) kao i pretkolonom IonPac AG15 Guard (4 mm \times 50 mm, prečnik zrna 9,0 μm). Za snimanje je korišćeno gradijentno eluiranje sa KOH (38 mmol/dm^3) kao mobilnom fazom, pri protoku od 1,2 cm^3/min i na radnoj temperaturi od 30 °C. Parametri konduktometrijske detekcije uz supresiju provodljivosti mobilne faze su: snaga 113 mA, pozadinska provodljivost 0,5–2 μS , šum < 5 nS/min i pritisak ~2500 psi.

Za **identifikaciju intermedijera razgradnje** pri različitim vremenima ozračivanja, uzorak od 20 μl sulkotriona je analiziran na tečnom hromatografu Agilent

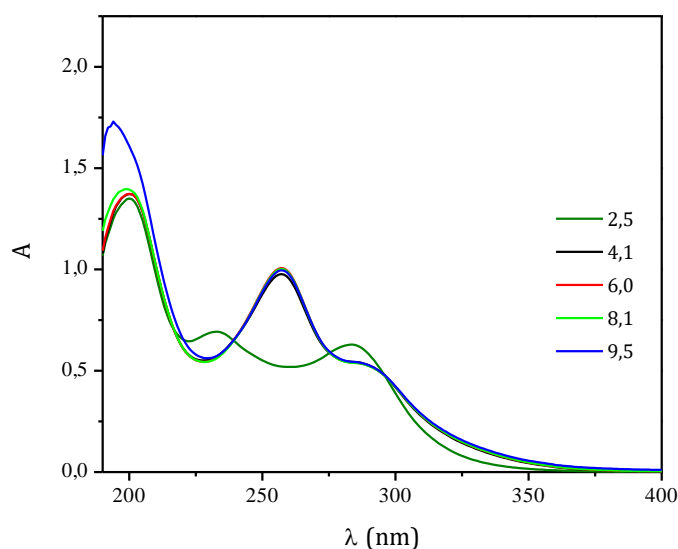
Technologies 1200 series LC sa Agilent Technologies 6410A series elektrosprej jonizacionim izvorom i tripl kvadrupol MS/MS, a podaci su obrađeni na softveru Agilent MassHunter Workstation B.03.03. Za analizu je korišćena kolona Agilent Technologies Zorbax XDB-C18 (50 mm × 4,6 mm, veličina čestica 1,8 μm) na 50 °C uz sastav komponenata mobilne faze metanol : voda, pri čemu je voda zakišeljena mravljom kiselinom tako da je maseni udeo mravlje kiseline iznosio 0,05%. Snimanje je vršeno uz gradijentno eluiranje 0 min 30% metanola, 10–12 min 100% metanola. Hromatogrami su snimljeni u opsegu talasnih dužina od 200 do 400 nm. Analiti su zatim jonizovani korišćenjem elektrosprej jonizacionog izvora sa azotom visoke čistoće kao gasom za sušenje (temperatura 350 °C, protok 10 dm³/min) i raspršivanje (50 psi) i kapilarnim naponom od 4,0 kV. Režim punog skeniranja (*m/z* opseg 35–800, vreme skeniranja 200 ms, napon fragmentora 100 V) u oba polariteta je korišćen za odabir jona prekursora sulkotriona i degradacionih intermedijera, kao i za ispitivanje raspodele izotopskih pikova. Nakon toga je produkt jon sken MS² mod (napon fragmentora 100 V, vreme skeniranja 200 ms, koliziona energija 10–60 V u inkrementima od 10 V) korišćen za razjašnjenje strukture svakog intermedijera razgradnje.

Za LC–MS evaluaciju intermedijera u slučaju mezotriona i tembotriona (0,1 mmol/dm³) korišćen je Agilent 1100 HPLC kuplovan sa LC/MSD VL masenim spektrometrom sa elektrosprej jonizacionim izvorom i tripl kvadrupolnim analizatorom. Za analizu je korišćena kolona Kinetex 2.6 μm XB-C18 100 A (veličina pora 2,6 μm) uz sastav komponenata mobilne faze ACN : voda, pri čemu je voda zakišeljena mravljom kiselinom tako da je maseni udeo mravlje kiseline iznosio 0,1%. Snimanje hromatograma je postignuto izokratskim eluiranjem sa odnosom komponenata mobilnih faza 30% ACN i 70% vode za mezotrion pri protoku od 0,75 cm³/min, a za tembotrion 50% ACN i 50% vode pri protoku od 0,75 cm³/min. Pri snimanju u pozitivnom modu korišćeni su kapilarni napon od 4000 V i fragmentacioni napon od 50 V, dok su u negativnom modu ove vrednosti bile podešene na 3000 V i 40 V.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

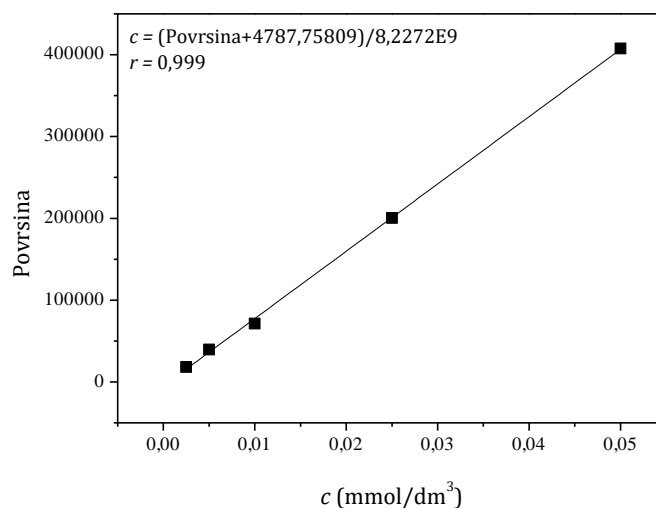
4.1. Stabilnost i razgradnja sulkotriona

Pre eksperimenata fotorazgradnje sulkotriona, snimljeni su spektri sulkotriona pri različitim pH-vrednostima (slika 38) da bi se odredile talasne dužine maksimuma apsorpcije. Kao što se sa slike može videti, u slučaju pH-vrednosti 2,5 primarni maksimum je na 205 nm, sekundarni maksimum je na 232 nm, a tercijarni na 284 nm. U slučaju pH-vrednosti veće od 2,5 apsorpcioni maksimumi imaju identične vrednosti, pri čemu je primarni maksimum na 200 nm, a sekundarni na 257 nm. Različiti maksimumi apsorpcije pri pH 2,5 u odnosu na veće pH-vrednosti ukazuje na to da protonovani oblik sulkotriona (pK_a je 3,13) apsorbuje na različitim talasnim dužinama u odnosu na deprotonovan oblik (pH 4,1, 6,0, 8,1 i 9,5).



Slika 38. Spektri sulkotriona pri različitim pH-vrednostima rastvora.

Nadalje, da bi se mogla izračunati koncentracija sulkotriona u različitim vremenskim intervalima ozračivanja, snimljena je kalibraciona kriva u opsegu koncentracija od 0,0025 do 0,05 mmol/dm³ na 232 nm. Kalibraciona kriva je prikazana na slici 39 zajedno sa jednačinom prave i veoma visokim koeficijentom korelacije od 0,999. Nakon toga je na tačnom hromatografu određena granica detekcije i granica određivanja za sulkotriion koje su iznosile 0,047 μmol/dm³ i 0,16 μmol/dm³.

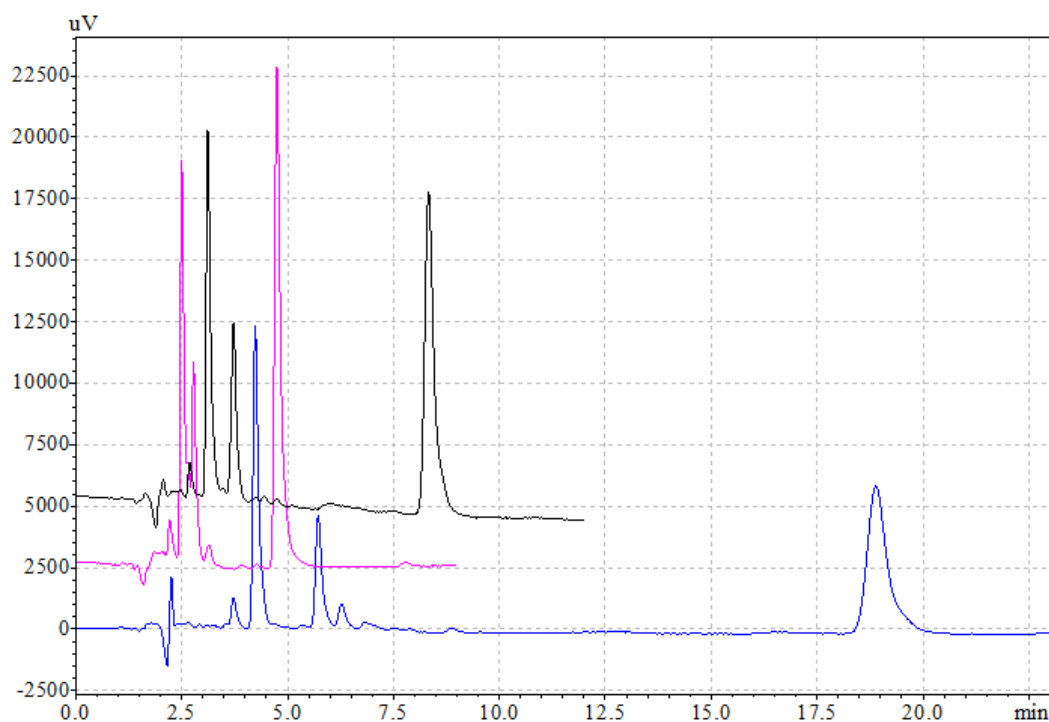


Slika 39. Kalibraciona kriva i jednačina prave za sulkotrion.

Da bi se ispitala stabilnost jedinjenja, vodeni rastvor sulkotriona pri različitim pH-vrednostima (pH 2,5, 4,1, 6,0, 8,1 i 9,5) je praćen u mraku snimanjem hromatograma u toku 183 dana. Ustanovilo se da je rastvor stabilan, pri čemu nije došlo do hidrolize, kao ni do razgradnje jedinjenja u mraku.

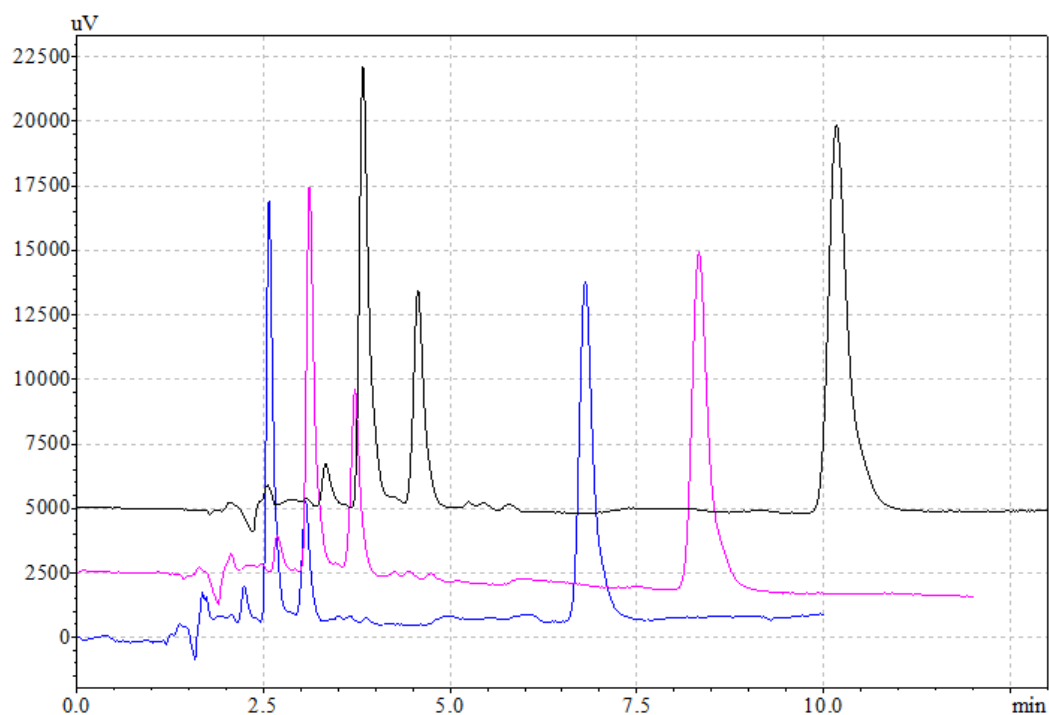
Zatim je izveden eksperiment fotokatalitičke razgradnje sulkotriona uz $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) kao katalizator i simulirano sunčevo zračenje da bi se mogli optimizovati parametri koji utiču na razdvajanje pikova prilikom snimanja hromatograma. Ispitani su različiti odnosi komponenata mobilne faze ACN : H_2O (50 : 50, 40 : 60, i 30 : 70 v/v) i protok mobilne faze (0,8, 1,0 i 1,2 cm^3/min) na temperaturi od 30 °C (slike 40 i 41).

Sa hromatograma (slika 40) se vidi da je u slučaju odnosa komponenata mobilne faze ACN : H_2O 50 : 50 v/v retenciono vreme poslednjeg pika koji potiče od sulkotriona najkraće, međutim intermedijeri koji nastaju u toku fotokatalitičke razgradnje nisu na adekvatan način razdvojeni. S druge strane, u slučaju odnosa komponenata mobilne faze ACN : H_2O 30 : 70 v/v retenciono vreme sulkotriona je predugo i pik je zbog toga razvučen. Kao optimalan odnos komponenata mobilne faze je uzet odnos ACN : H_2O 40 : 60 v/v iz razloga što je prilikom snimanja ovog hromatograma dužina trajanja analize prihvatljiva, a pritom su svi pikovi razdvojeni i oštri.



Slika 40. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje sulkotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja pri različitim odnosima komponenta mobilne faze ACN : H₂O: crna 40 : 60 v/v, roze 50 : 50 v/v i plava 30 : 70 v/v pri protoku 1,0 cm³/min.

Nakon toga je ispitan uticaj protoka na razdvajanje pikova i dužinu trajanja analize. Sa slike 41 se može videti da su pri svim protocima pikovi razdvojeni i oštri, pa je kao optimalan protok uzet 1,0 cm³/min.

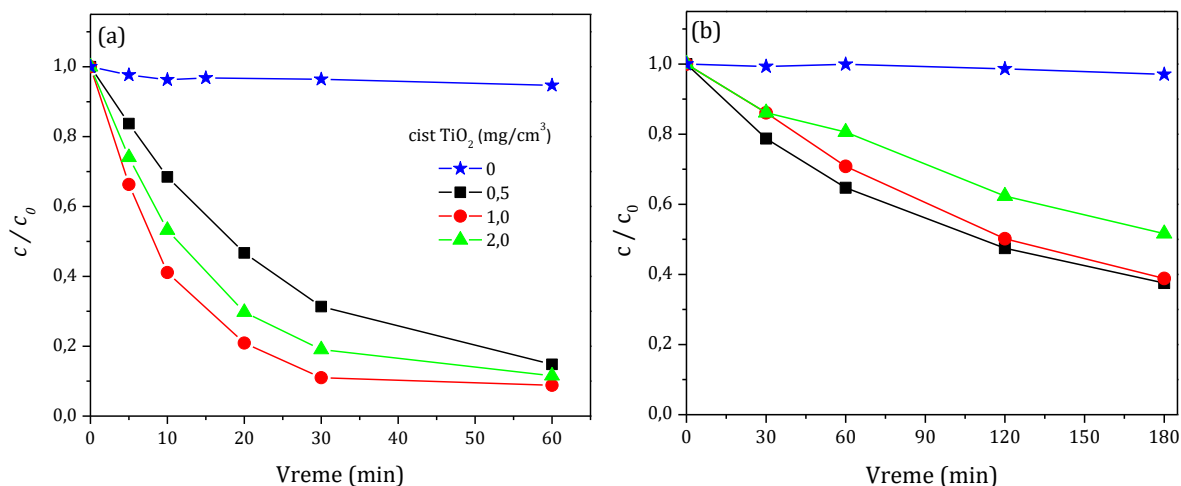


Slika 41. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje sulkotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja pri različitim protocima mobilne faze: crna 0,8 cm^3/min , roze 1,0 cm^3/min i plava 1,2 cm^3/min pri odnosu komponenata mobilne faze ACN : H₂O 40 : 60 v/v.

4.1.1. Fotokatalitička aktivnost TiO₂ katalizatora modifikovanog polianilinom (Lazarević et al., 2019a; Šojić Merkulov et al., 2018)

U cilju ispitivanja stabilnosti jedinjenja, najpre je rađen eksperiment direktne fotolize. Sa slike 42 se vidi da se kod direktne fotolize ne uočava fotorazgradnja sulkotriona, pa se može zaključiti da je jedinjenje stabilno primenom obe vrste zračenja. Nakon toga je ispitan uticaj masene koncentracije nanočestičnog čistog TiO₂ na kinetiku fotorazgradnje sulkotriona (0,05 mmol/dm³) u opsegu masenih koncentracija katalizatora od 0,5 do 2,0 mg/cm³ (slika 42). Kao što se može videti, maksimalna efikasnost fotorazgradnje se dostiže pri masenoj koncentraciji katalizatora od 1,0 mg/cm³ u slučaju UV (slika 42a), a 0,5 mg/cm³ u slučaju simuliranog sunčevog zračenja i zbog toga su ove masene koncentracije izabrane kao optimalne za sva naredna

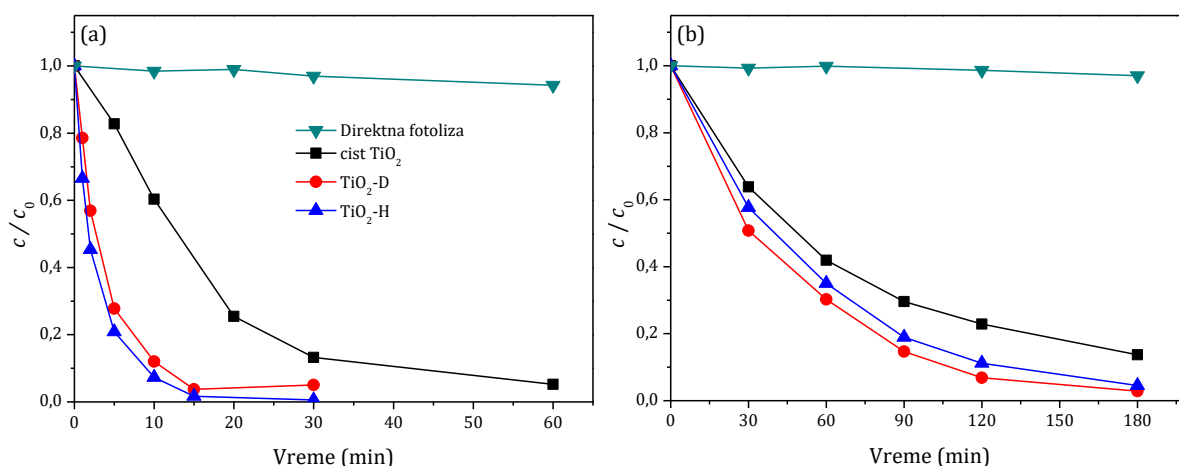
ispitivanja. Daljim povećanjem količine katalizatora dolazi do smanjenja efikasnosti fotorazgradnje sulkotriona. Naime, kao što je navedeno u Teorijskom delu, visoka koncentracija fotokatalizatora može da dovede do agregacije čestica TiO_2 , što ima za posledicu smanjenje broja aktivnih mesta na površini katalizatora (Dionysiou et al., 2000; Topalov et al., 2004; Šojić et al., 2009). Povećanje zamućenosti rastvora, odnosno rasipanje svetlosti od strane čestica može biti takođe razlog za smanjenje brzine razgradnje pri većim koncentracijama katalizatora.



Slika 42. Uticaj masene koncentracije novosintetisanog čistog TiO_2 na kinetiku fotorazgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom: (a) UV i (b) simuliranog sunčevog zračenja.

Nakon toga su rađeni eksperimenti sa različitim komercijalnim i novosintetisanim katalizatorom u prisustvu UV zračenja. Najveća efikasnost fotokatalitičke razgradnje uočena je u slučaju komercijalnog katalizatora $\text{TiO}_2\text{-H}$, dok je najmanja efikasnost uočena u slučaju novosintetisanog čistog TiO_2 katalizatora (slika 43a, tabela 32).

Ozračivanje UV zracima iziskuje dosta energije pa se cena ovog procesa značajno povećava. Zbog toga se u današnje vreme u sve većoj meri ispituju sistemi uz upotrebu sunčeve energije, jer ne zahteva dodatne troškove. Na slici 43b su prikazane kinetičke krive za eksperimente sa TiO_2 katalizatorima ozračivanim simuliranim sunčevim zračenjem. Slično kao i prilikom UV zračenja, najmanju efikasnost je pokazao novosintetisani čist TiO_2 katalizator, a najveću efikasnost je pokazao komercijalni katalizator $\text{TiO}_2\text{-D}$ (slika 43b, tabela 33).

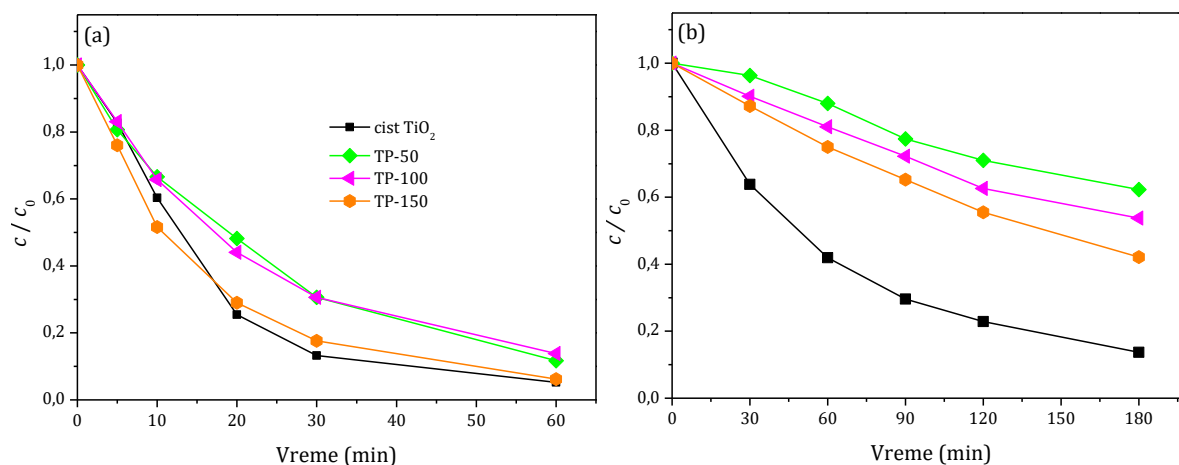


Slika 43. Kinetika fotokatalitičke razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u odsustvu/prisustvu komercijalno dostupnih i novosintetisanog čistog TiO_2 katalizatora masene koncentracije: (a) $1,0 \text{ mg/cm}^3$ i UV zračenja i (b) $0,5 \text{ mg/cm}^3$ i simuliranog sunčevog zračenja.

U svrhu poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti čistog TiO_2 , novosintetisani katalizator je modifikovan sa polianilinom u različitim moljskim odnosima $[\text{TiO}_2]/[\text{PANI}]$ 50, 100 i 150 (TP-50, TP-100 i TP-150). Prilikom ispitivanja uticaja različitih moljskih odnosa TiO_2/PANI na kinetiku razgradnje uz UV zračenje, najmanju fotokatalitičku aktivnost su pokazali nanokompozitni katalizatori TP-50 i TP-100. Sa povećanjem molskog odnosa TiO_2/PANI , tj. za TP-150 poboljšana je fotokatalitička aktivnost. Od novosintetisanih katalizatora, najveću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji sulkotriona je u početnom periodu (do 15 min ozračivanja) pokazao nanokompozitni TP-150, dok se nakon 15 min nešto boljim pokazao nanočestični čist TiO_2 katalizator (slika 44a). Međutim, kada se aktivnost novosintetisanih nanokompozitnih katalizatora uporedi sa aktivnošću komercijalno dostupnih katalizatora uočava se da nijedan od novosintetisanih nanokompozitnih katalizatora nije efikasniji od $\text{TiO}_2\text{-D}$ i $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slike 43 i 44, tabela 32).

Kao što je u Teorijskom delu napisano, PANI se dodaje TiO_2 radi poboljšanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u prisustvu sunčevog zračenja. Naime, PANI ima manji energetski procep od TiO_2 , pa je potrebno manje energije za pobuđivanje elektrona. Pri ispitivanju uticaja različitih moljskih odnosa TiO_2/PANI primenom simuliranog sunčevog zračenja na kinetiku razgradnje, najmanju fotokatalitičku aktivnost je pokazao nanokompozitni katalizator TP-50, pri čemu se oko 50% polaznog jedinjenja razgradilo za 180 min ozračivanja (slika 44b). Sa povećanjem molskog

odnosa TiO_2/PANI povećava se i fotokatalitička aktivnost i u slučaju modifikovanih nanokompozitnih katalizatora polianilinom najveću efikasnost je pokazao nanokompozitni katalizator TP-150. Međutim, aktivnost novosintetisanih nanokompozitnih katalizatora, kao i u prisustvu UV zračenja, nije veća u poređenju sa komercijalnim katalizatorima $\text{TiO}_2\text{-D}$ i $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slike 43 i 44, tabela 33).



Slika 44. Kinetika fotokatalitičke razgradnje sulkotripona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu različitih fotokatalizatora masene koncentracije: (a) $1,0 \text{ mg/cm}^3$ i UV zračenja i (b) $0,5 \text{ mg/cm}^3$ i simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 32. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje sulkotripona pod dejstvom UV zračenja bez/sa fotokatalizatorom.

Fotokatalizator	$k' \cdot 10^2 \text{ (1/min)}^*$	r^{\S}
-	0,11	0,911
Čist TiO_2	7,00	0,963
TP-50	3,62	0,993
TP-100	4,14	0,998
TP-150	6,28	0,995
$\text{TiO}_2\text{-D}^{\text{a}}$	21,38	0,994
$\text{TiO}_2\text{-H}^{\text{a}}$	25,98	0,993

* izračunato nakon prvih 20 (a 15) min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije.

Tabela 33. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje sulkotriona pod dejstvom simulirane sunčeve svetlosti bez/sa fotokatalizatorom.

Fotokatalizator	$k' \cdot 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
-	0,01	0,839
Čist TiO ₂	1,24	0,986
TP-50	0,30	0,964
TP-100	0,386	0,994
TP-150	0,489	0,999
TiO ₂ -D	2,20	0,994
TiO ₂ -H	1,83	0,999

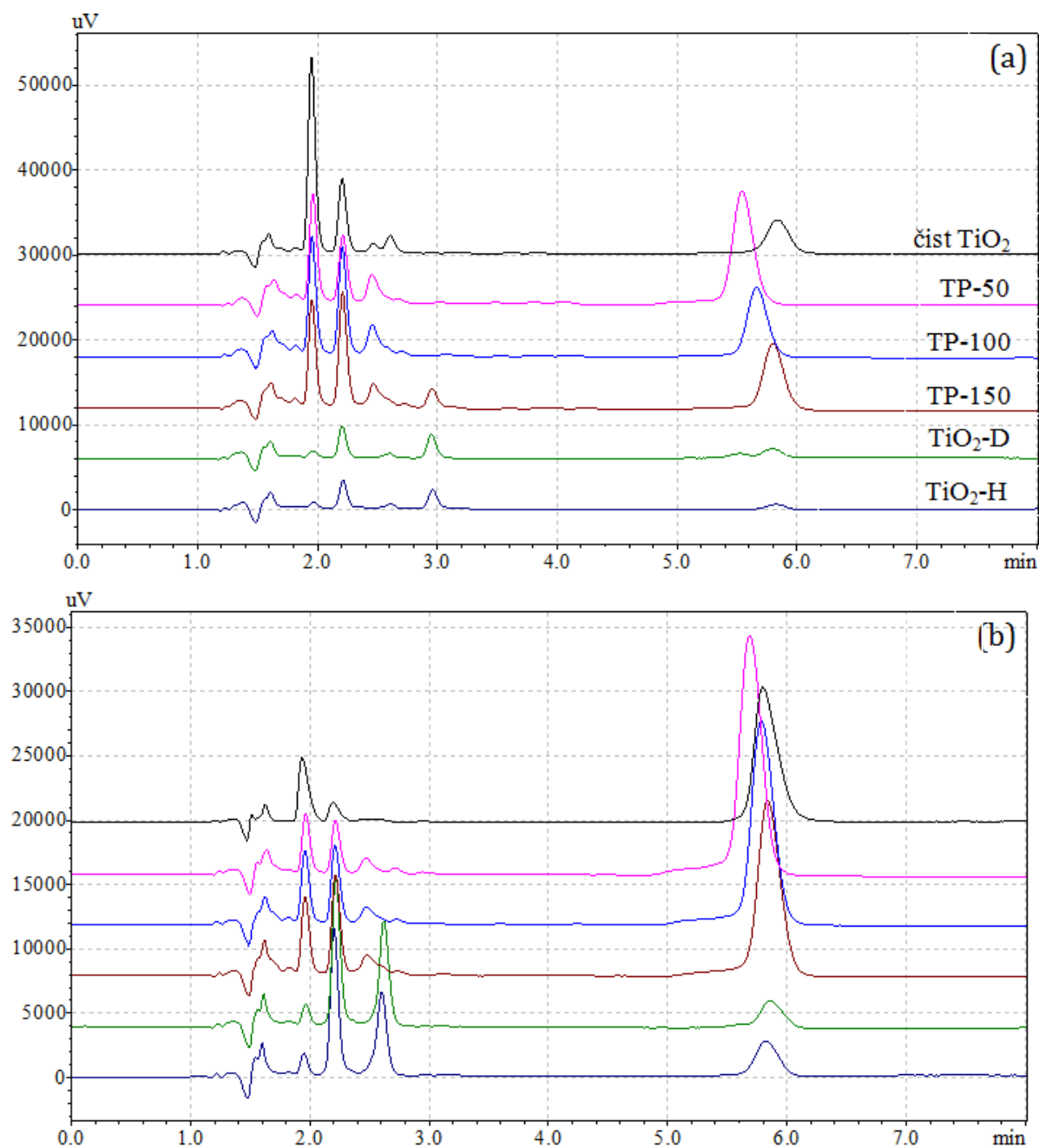
* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

Hromatogrami (slika 45) dobijeni nakon 20 min, odnosno 120 min fotorazgradnje u prisustvu UV i simuliranog sunčevog zračenja ukazuju na različit mehanizam razgradnje kada se uporede novosintetisani (čist TiO₂, TP-50, TP-100 i TP-150) i komercijalni katalizatori (TiO₂-D i TiO₂-H).

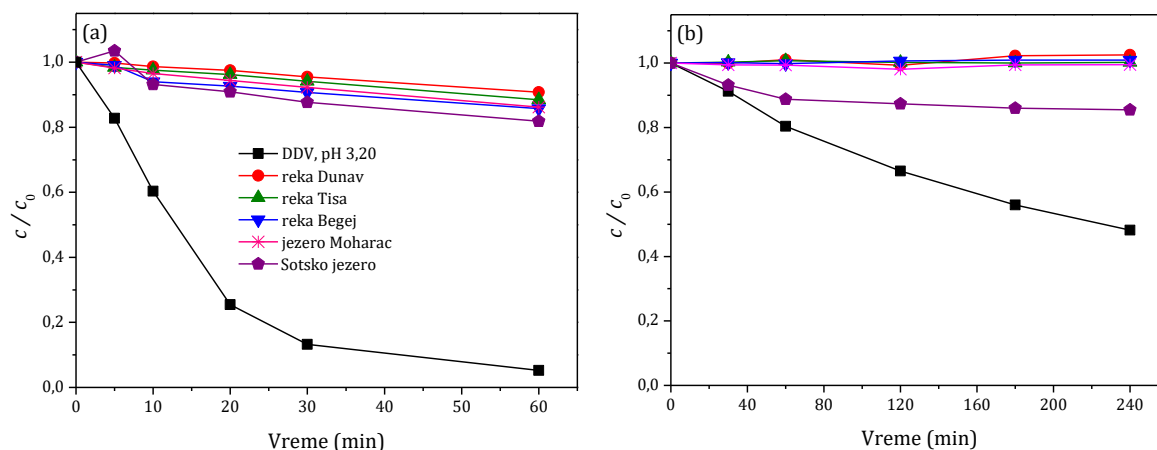
Nakon toga su ispitani uticaji sastava različitih prirodnih voda na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona u prisustvu TP-150 i UV zračenja (slika 46a), kao i nanočestičnog čistog TiO₂ i simuliranog sunčevog zračenja (slika 46b). Dobijeni rezultati su ukazali na to da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona u prirodnim vodama zanemarljiva u odnosu na DDV. Naime, nakon 60 min ozračivanja UV zracima, u slučaju DDV se razgradi 94,7% polaznog jedinjenja, dok se u slučaju prirodnih voda razgradi oko 10%. Najveća efikasnost je uočena u vodi iz Sotskog jezera, gde se nakon 60 min 18,9% supstrata razgradilo, dok je najmanja efikasnost uočena kod vode iz reke Dunav sa 9% razgrađenog supstrata (slika 46, tabela 34). U slučaju primene simuliranog sunčevog zračenja razgradnja je primećena jedino u vodi iz Sotskog jezera (~15% nakon 240 min ozračivanja), dok je sulkotrion u ostalim prirodnim vodama praktično stabilan za isto vreme ozračivanja. Jedan od razloga za manju efikasnost u prirodnim vodama je prisustvo neorganskih i organskih materija. Drugi mogući razlog je različita pH-vrednost voda, tj. ~3 za DDV i ~8 za prirodne vode. Veća efikasnost pri niskim pH-vrednostima (DDV) se može pripisati efikasnijem vezivanju molekula sulkotriona za protonovana mesta katalizatora. Kod nanokompozita TP-150, s obzirom na to da je

količina PANI u ovom katalizatoru najmanja, veći deo površine TiO_2 je nepokriven molekulima PANI, pa je sličniji čistom TiO_2 , čija je izoelektrična tačka pri pH 5,2.



Slika 45. Hromatogrami dobijeni nakon 20 (a), odnosno 120 (b) min ozračivanja reakcione smeše sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i nastalih intermedijera u prisustvu različitih katalizatora masene koncentracije: (a) $1,0 \text{ mg/cm}^3$ i UV zračenja i (b) $0,5 \text{ mg/cm}^3$ i simuliranog sunčevog zračenja. Mobilna faza : ACN : voda (40 : 60, v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\lambda_{\text{det}} = 232 \text{ nm}$.

Uzrok za manju efikasnost fotorazgradnje sulkotriona u prirodnim vodama, odnosno u alkalnoj sredini, je najverovatnije odbojnost između negativno naelektrisane površine katalizatora i anjona sulkotriona ($pK_a = 3,13$) i/ili adsorpciji drugih vrsta prisutnih u prirodnim vodama na aktivnim površinama katalizatora.



Slika 46. Kinetika fotokatalitičke razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV i prirodnim vodama u prisustvu: (a) nanokompozitnog TP-150 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja i (b) nanokompozitnog čistog TiO_2 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 34. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje sulkotriona u DDV i prirodnim vodama sa nanokompozitnim TP-150 pod dejstvom UV zračenja.

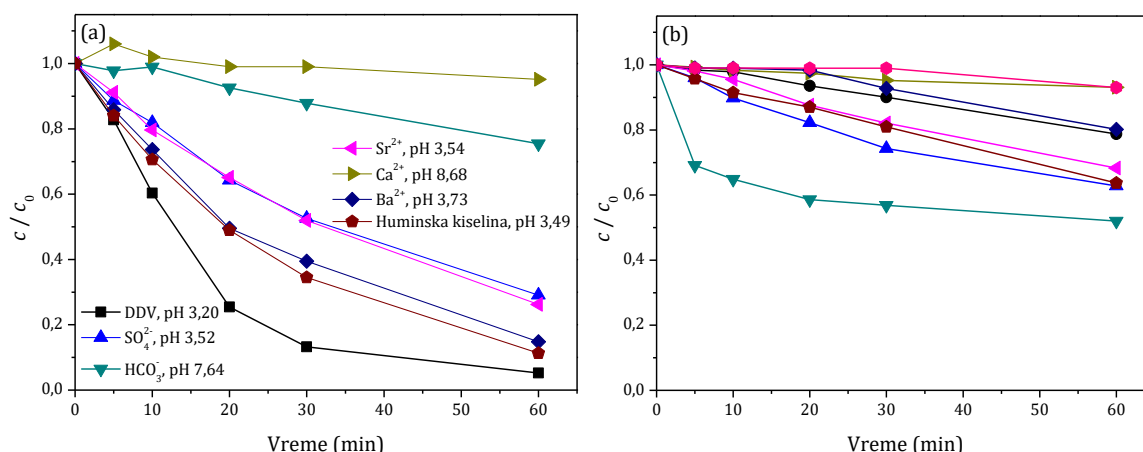
Tip vode	$k' \times 10^2 \text{ (1/min)}^*$	r^{\S}
Reka Dunav	0,135	0,957
Reka Tisa	0,185	0,937
Reka Begej	0,413	0,796
Jezero Moharač	0,285	0,976
Sotsko jezero	0,591	0,543
DDV	7,005	0,963

* izračunato nakon prvih 20 min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije.

Da bi se ispitaio uticaj jona na efikasnost fotokatalitičke razgradnje u prirodnim vodama najpre su analizirane fizičko-hemijske osobine svih voda (tabela 18). Imajući u vidu da je fotorazgradnja u vodi iz reke Dunav najmanje efikasna, simuliran je sadržaj jona, koji se u dunavskoj vodi nalaze u najvećim koncentracijama, a to su: SO_4^{2-} , HCO_3^- , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , kao i huminska kiselina, dodatkom u DDV (slika 47, tabela 35). Na slici

47a je prikazana efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona prilikom dodatka različitih jona, huminske kiseline, kao i podešavanja početne pH-vrednosti u DDV u prisustvu TP-150 primenom UV zračenja. Sa slike se može uočiti da je dodatak HCO_3^- smanjio efikasnost razgradnje u DDV. Naime, jedan od razloga za manju efikasnost je da se HCO_3^- i CO_3^{2-} koriste i kao hvatači $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcije 2.54 i 2.55) kao što je navedeno u Teorijskom delu (Haarstrick et al., 1996). Dodatak SO_4^{2-} i Sr^{2+} takođe utiče na smanjenje efikasnosti razgradnje supstrata u odnosu na DDV, pri čemu se u oba slučaja nakon 60 min ozračivanja oko 70% polaznog jedinjenja razgradi. Ova pojava se može pripisati adsorpciji Sr^{2+} , odnosno SO_4^{2-} na površini katalizatora (Guillard i dr., 2005). U slučaju Ba^{2+} i huminske kiseline, nakon 60 min ozračivanja razgradi se oko 85% polaznog jedinjenja, dok se u slučaju DDV ukloni 94,7% supstrata. Naime, treba imati u vidu da je emisioni maksimum lampe korišćene u ovom eksperimentu na 366 nm, što ukazuje da je u prisustvu huminske kiseline dominantan efekat inhibicije $\cdot\text{OH}$ -radikala (Prados-Joya i dr., 2011). Najveće smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje uzrokuje dodatak Ca^{2+} , što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Sahoo i dr., 2005), pri čemu se nakon 5 min ozračivanja uočava adsorpcija supstrata na katalizatoru, a nakon toga je brzina razgradnje supstrata veoma mala. Pored toga, kada se početna pH-vrednost podesi na 8 efikasnost razgradnje sulkotriona je znatno manja, u odnosu na slučaj kada početno pH nije podešavano ($\sim 4,2$), tj. nakon 60 min ozračivanja samo se 21,3% polaznog jedinjenja razgradi ($k' = 0,327 \times 10^{-2}$ 1/min; $r = 0,937$). Ova pojava je najverovatnije posledica površinskog naelektrisanja katalizatora i supstrata, kao što je već napomenuto. Da bi se ispitaio uticaj pH-vrednosti, podešena je pH-vrednost na 8 u slučaju dodatka svih pojedinačnih jona (slika 47b). Naime, sa slike 47b se vidi da je u većini slučajeva efikasnost fotokatalitičke razgradnje manja u odnosu na iste sisteme gde pH-vrednost nije podešena, osim u slučaju HCO_3^- , gde je uočena veća efikasnost fotokatalitičke razgradnje.



Slika 47. Kinetika fotokatalitičke razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV uz dodatak različitih jona: (a) bez podešavanja pH-vrednosti i (b) pri $\text{pH} \sim 8$ u prisustvu nanokompozitnog TP-150 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja.

Tabela 35. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje sulkotriona sa nanokompozitnim TP-150 pri dodatku različitih jona pod dejstvom UV zračenja.

Tip jona/huminska kiselina	$k' \times 10^2 \text{ (1/min)}^*$	r^{\S}
SO_4^{2-}	2,181	0,993
HCO_3^-	0,365	0,727
Sr^{2+}	2,177	0,995
Ca^{2+}	Δ	
Ba^{2+}	4,072	0,973
Huminska kiselina	3,572	0,999

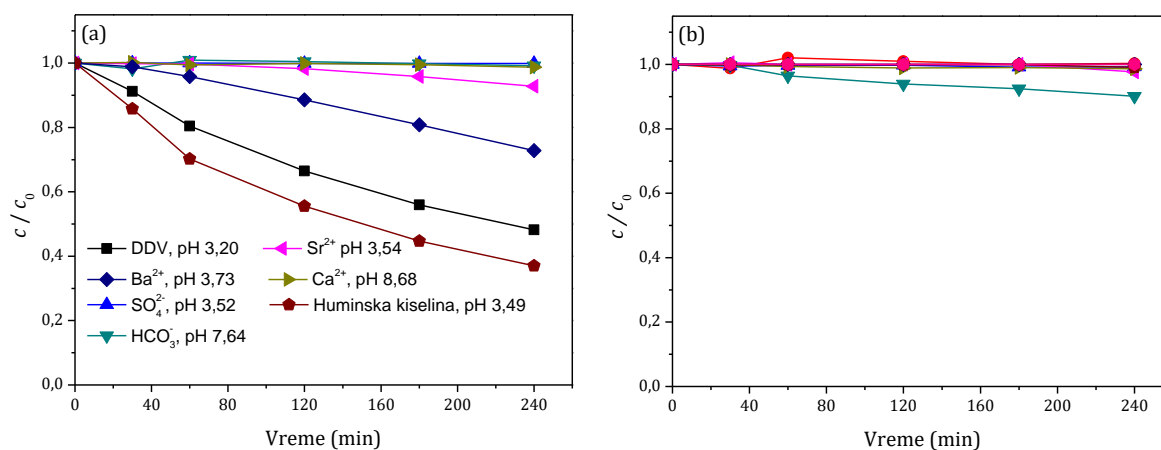
* izračunato nakon prvih 20 min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije;

Δ zbog adsorpcije supstrata na katalizatoru konstanta brzine reakcije se ne može izračunati.

Na sličan način ispitan je dodatak različitih jona na efikasnost fotokatalitičke razgradnje u prisustvu nanočestičnog čistog TiO_2 i simuliranog sunčevog zračenja (slika 48). Sa slike 48a se može uočiti da u slučaju dodatka HCO_3^- , SO_4^{2-} i Ca^{2+} fotorazgradnja sulkotriona nije prisutna, odnosno jedinjenje je stabilno nakon 240 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem. Prema literaturnim podacima (Abdullah et al., 1990; Li et al., 2002), joni Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} smanjuju efikasnost fotokatalitičke razgradnje adsorbujući se na površini katalizatora i time smanjuju broj aktivnih mesta dostupnih za adsorpciju sulkotriona. Kao što je već rečeno, HCO_3^- može da reaguje sa $\bullet\text{OH}$ -

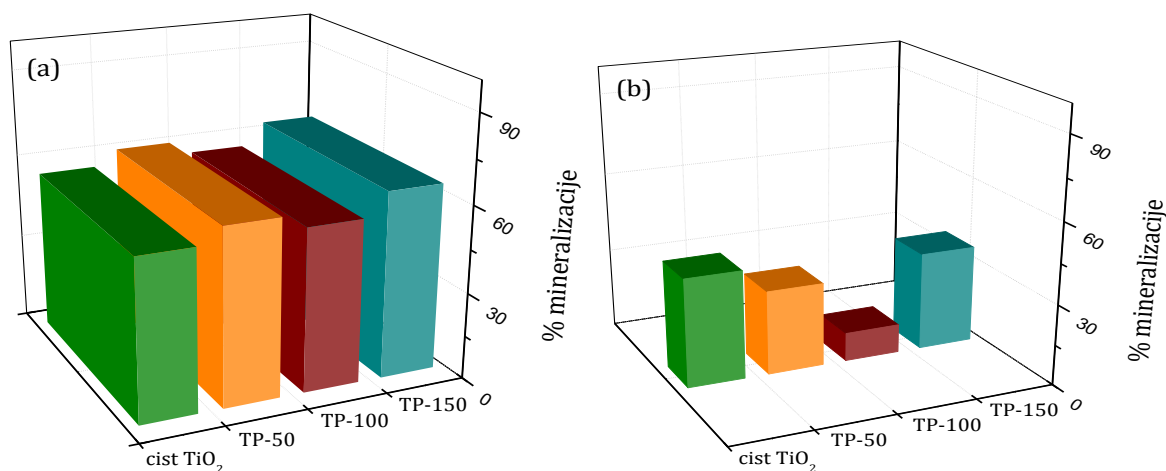
radikalima i da na taj način smanji efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Još jedan od razloga za manju efikasnost u slučaju dodatka HCO_3^- i Ca^{2+} je da je pH-vrednost ~ 8 pri kojoj je prisutna odbojnost između nanočestičnog čistog katalizatora i sulfotriiona. Suprotno tome, dodatak huminske kiseline u suspenziju povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje u poređenju sa DDV pri pH-vrednostima ~ 3 , pri čemu je 63%, odnosno 52% sulfotriiona uklonjeno. Kao što je već napisano u Teorijskom delu rada, huminska kiselina se može koristiti i kao fotosenzitizer (Schmelling et al., 1997), pri čemu gradi kompleks za prenos naelektrisanja stvarajući dodatne količine $\cdot\text{OH}$ -radikala (Wu et al., 2017). Nakon toga su rađeni svi eksperimenti uz podešavanje pH-vrednosti na 8 (slika 48b) koja odgovara pH-vrednosti prirodnih voda. Dobijeni rezultati ukazuju na to da u slučaju podešavanja pH-vrednosti fotorazgradnja sulfotriiona nije uočena skoro ni u jednom slučaju. Neznatna razgradnja od oko 10% je uočena jedino u prisustvu dodatka HCO_3^- . Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da pH-vrednost ima veliki uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulfotriiona.



Slika 48. Kinetika fotokatalitičke razgradnje sulfotriiona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV pri dodatku različitih jona: (a) bez podešavanja pH-vrednosti i (b) pri pH ~ 8 u prisustvu nanočestičnog čistog TiO_2 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

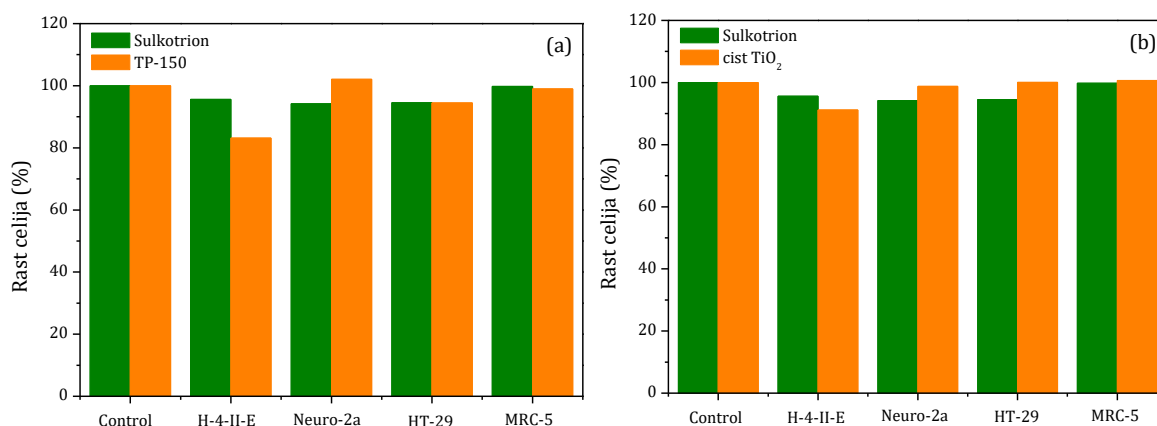
U cilju ispitivanja procenta mineralizacije izvedena je fotokatalitička razgradnja sulfotriiona u prisustvu nosintetisanih katalizatora, odnosno čistog TiO_2 , TP-50, TP-100 i TP-150 i UV ili simuliranog sunčevog zračenja (slika 49). Najveći stepen mineralizacije od 64,5% uočen je u slučaju nanokompozitnog katalizatora TP-150 i UV zračenja (slika 49a). U prisustvu simuliranog sunčevog zračenja najveći procenat mineralizacije od 40,5% je pokazao nanokompozitni čist TiO_2 , a najmanji procenat

mineralizacije od samo 10,6% je dobijen u slučaju TP-100 (slika 49b). Poredeći sa simuliranim sunčevim zračenjem, u prisustvu UV zračenja procenat mineralizacije je u svim slučajevima bio veći. Nadalje, iz tog razloga su za procenu citotoksičnosti sulkotriona i nastalih fotodegradacionih intermedijera izvedeni eksperimenti sa katalizatorima koji su pokazali najveći stepen mineralizacije, odnosno nanokompozitni čist TiO_2 primenom simuliranog sunčevog zračenja i TP-150 uz primenu UV zračenja.



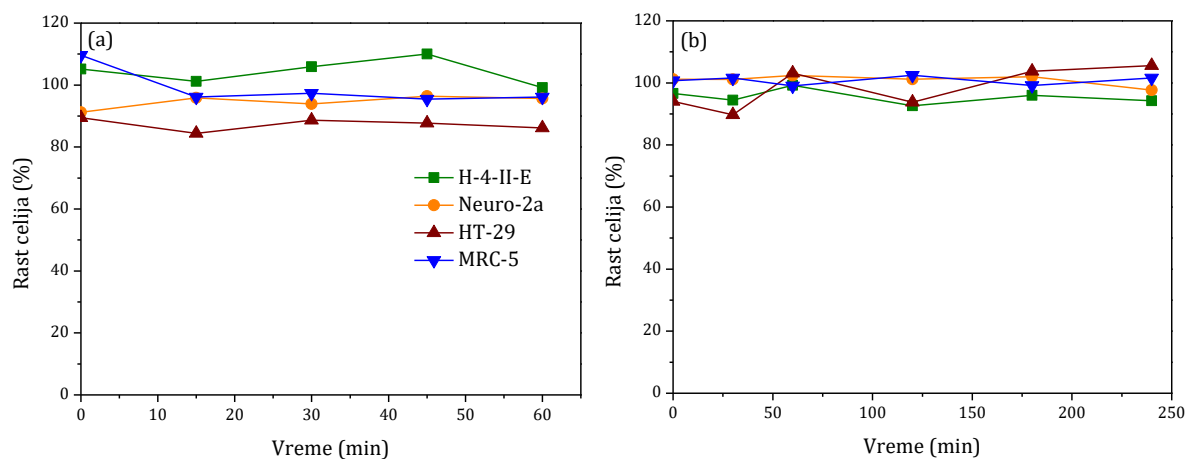
Slika 49. Stepens mineralizacije sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) nakon (a) 60 min ozračivanja UV zračenjem i novosintetisanih katalizatora masene koncentracije $1,0 \text{ mg/cm}^3$ i (b) 240 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem i novosintetisanih katalizatora masene koncentracije $0,5 \text{ mg/cm}^3$.

Pre ispitivanja citotoksičnosti sulkotriona i degradacionih intermedijera, urađeni su eksperimenti za citotoksičnost samog nanokompozita TP-150 u DDV, kao i polaznog supstrata na različitim ćelijskim linijama (H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5) (slika 50). Nanokompozitni TP-150 inhibira rast ćelija za 16,88%, 2,08%, 5,53% i 1,04% na ćelijskim linijama H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5 (slika 50a). Polazni supstrat, sulkotrion, takođe inhibira rast ćelija za 4,38%, 5,83%, 5,44% i 0,2% na ćelijskim linijama H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5. U slučaju slepe probe, odnosno DDV sa nanokompozitnim čistim TiO_2 katalizatorom inhibicija rasta ćelija od 8,85% se uočava jedino u slučaju ćelijske linije H-4-II-E (slika 50b).



Slika 50. Citotoksična aktivnost sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i slepe probe u slučaju: (a) nanokompozitnog TP-150 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i (b) čistog TiO_2 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) na različitim ćelijskim linijama.

Citotoksičnost sulkotriona i njegovih fotodegradacionih intermedijera na pomenutim ćelijskim linijama primenom UV zračenja uz katalizator TP-150, kao i simuliranog sunčevog zračenja i čistog TiO_2 katalizatora je prikazana na slici 51. Naime, u slučaju UV zračenja i TP-150, u većini slučajeva je uočena inhibicija rasta ćelija. Ćelijske linije Neuro-2a i HT-29 su za sve uzorke pokazale inhibiciju rasta ćelija. Najveća inhibicija rasta ćelija od 15,57% je prisutna na ćelijskoj liniji HT-29 nakon 15 min ozračivanja. U slučaju ćelijskih linija H4-II-E i MRC-5 je pored inhibicije uočena i stimulacija rasta ćelija pri čemu je najveća stimulacija zastupljena kod ćelijske linije H-4-II-E nakon 45 min ozračivanja (slika 51a, tabela 36). Dobijeni rezultati za čist TiO_2 i simulirano sunčevo zračenje, ukazuju na to da se pri različitim vremenima ozračivanja pojavljuju intermedijeri koji su u nekim slučajevima toksičniji, a u nekim slučajevima manje toksični nego rastvor sulkotriona pre početka ozračivanja. Najveća citotoksičnost sulkotriona i fotodegradacionih intermedijera od 10,27%, primećena je na ćelijskoj liniji HT-29 nakon 30 min ozračivanja. Međutim, za ostala vremena ozračivanja, najveću osetljivost je pokazala ćelijska linija H-4-II-E, pri čemu je uočena inhibicija rasta ćelija pri svim vremenima ozračivanja, a najveća inhibicija od 7,4% javlja se nakon 120 min ozračivanja. Kod ostalih ćelijskih linija postoji inhibicija, odnosno stimulacija rasta ćelija, pri čemu je stimulacija najveća u slučaju ćelijske linije HT-29 (5,54%) nakon 240 min ozračivanja (slika 51b, tabela 37).



Slika 51. Citotoksična aktivnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu: (a) nanokompozitnog TP-150 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja i (b) čistog TiO_2 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja na različitim ćelijskim linijama.

Kada se upoređi toksičnost primenom UV i simuliranog sunčevog zračenja, može se uočiti da je u prvom slučaju najmanje osetljiva bila ćelijska linija H-4-II-E, a u drugom slučaju ista ćelijska linija je bila najosetljivija, pri čemu je čak primećena stimulacija rasta ćelija. U slučaju UV zračenja najosetljivija ćelijska linija je bila HT-29, dok je primenom simuliranog sunčevog zračenja ova ćelijska linija pokazala najveću stimulaciju nakon 240 min ozračivanja. Primenom simuliranog sunčevog zračenja uočena je manja inhibicija rasta ćelija na svim ćelijskim linijama (slika 51b), međutim u slučaju UV zračenja na nekim ćelijskim linijama je pored veće inhibicije izražena i stimulacija rasta ćelija (slika 51a).

Tabela 36. Citotoksičnost sulkotriona i fotodegradacionih intermedijera na različitim ćelijskim linijama u prisustvu nanokompozitnog TP-150 katalizatora pod UV zračenjem.

Vreme ozračivanja	Ćelijske linije			
	H-4-II-E (%)	Neuro-2a (%)	HT-29 (%)	MRC-5 (%)
0	5,18 ^Δ	8,8 [◇]	10,55 [◇]	9,61 ^Δ
15	1,2 ^Δ	4,16 [◇]	15,57 [◇]	3,9 [◇]
30	5,9 ^Δ	6,08 [◇]	11,35 [◇]	2,63 [◇]
45	10,03 ^Δ	3,61 [◇]	12,28 [◇]	4,55 [◇]
60	0,8 [◇]	4,34 [◇]	13,86 [◇]	3,89 [◇]

[◇] inhibicija rasta ćelija;

^Δ stimulacija rasta ćelija.

Tabela 37. Citotoksičnost sulkotriona i fotodegradacionih intermedijera na različitim ćelijskim linijama u prisustvu nanokompozitnog čistog TiO₂ i simuliranog sunčevog zračenja.

Vreme ozračivanja	Ćelijske linije			
	H-4-II-E (%)	Neuro-2a (%)	HT-29 (%)	MRC-5 (%)
0	3,42 [◊]	1,21 ^Δ	5,97 [◊]	0,73 ^Δ
30	5,56 [◊]	1,1 ^Δ	10,27 [◊]	1,62 ^Δ
60	0,75 [◊]	2,39 ^Δ	3,14 ^Δ	0,94 [◊]
120	7,4 [◊]	1,18 ^Δ	6,26 [◊]	2,5 ^Δ
180	4,01 [◊]	1,98 ^Δ	3,77 ^Δ	0,86 [◊]
240	5,73 [◊]	2,31 [◊]	5,54 ^Δ	1,57 ^Δ

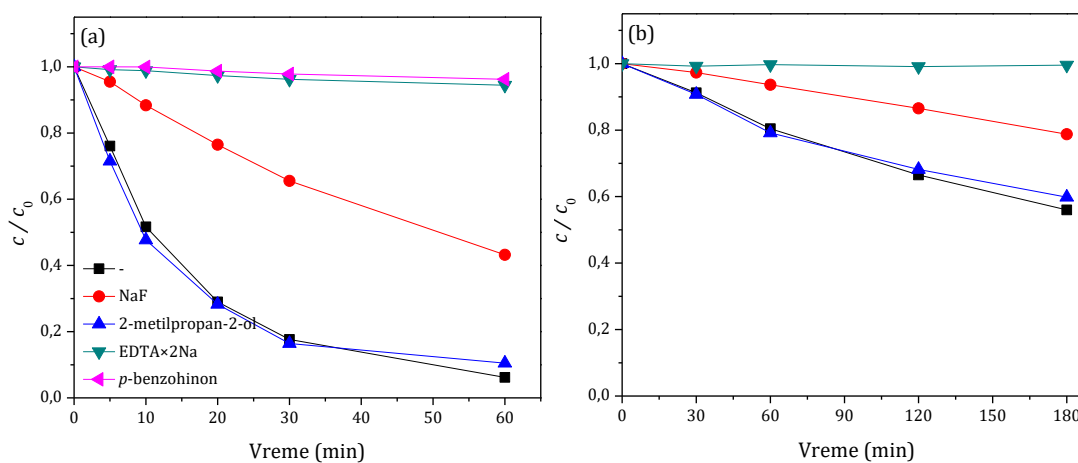
◊ inhibicija rasta ćelija;

Δ stimulacija rasta ćelija.

Nadalje, u cilju ispitivanja uticaja aktivnih radikala i h⁺ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona primenom TP-150 i UV zračenja (slika 52a), različiti hvatači su dodati u reakcionu smešu. Naime, NaF, 2-metilpropan-2-ol, EDTA×2Na i *p*-benzohinon su korišćeni kao hvatači površinskih •OH-radikala (Abramović et al., 2015), slobodnih •OH-radikala (Ye et al., 2018), h⁺ (Finčur et al., 2017) i O₂^{•-} (Piranshahi et al., 2017). Sa slike 52a se može videti da slobodni •OH-radikali nemaju uticaj na fotokatalitičku razgradnju sulkotriona. Pored toga, površinski •OH-radikali delimično učestvuju u fotokatalitičkoj razgradnji sulkotriona, dok je glavni put razgradnje preko h⁺ i O₂^{•-}. Naime, procesi na površini fotokatalizatora igraju glavnu ulogu u fotorazgradnji sulkotriona. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je značaj aktivnih radikala i h⁺ sledeći: O₂^{•-} > h⁺ >> •OH_{adsorbovani} >>> •OH_{slobodni}. Ovo je u skladu sa predloženim mehanizmom za uklanjanje sulkotriona primenom TP-150 (slika 54).

Prilikom ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem u prisustvu čistog TiO₂ uočeno je da EDTA×2Na ima izražen uticaj na fotorazgradnju. Nadalje, površinski •OH-radikali delimično učestvuju u procesu fotokatalitičke razgradnje sulkotriona, pri čemu se glavni put razgradnje odvija preko h⁺. Sa slike 52b se može videti da slobodni •OH-radikali nemaju uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je značaj aktivnih radikala i h⁺ sledeći: h⁺ >

$\bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}} > \bullet\text{OH}_{\text{slobodni}}$. Kao što se može videti, mehanizam razgradnje je sličan primenom oba katalizatora uz obe vrste zračenja.



Slika 52. Uticaj hvatača radikala i h^+ (10 mmol/dm^3) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu (a) TP-150 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja i (b) čistog TiO_2 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Nakon toga se pristupilo identifikaciji intermedijera nastalih prilikom fotokatalitičke razgradnje sulkotriona primenom čistog TiO_2 i TP-150 katalizatora uz UV zračenje, zbog visokog procenta razgradnje i mineralizacije polaznog jedinjenja. Tri degradaciona intermedijera su detektovana prilikom primene čistog TiO_2 i četiri primenom TP-150 (tabela 38).

Intermedijer S1 odgovara jedinjenju sa monoizotopskom masom od 326 i detektovan je samo prilikom fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TP-150. A+2 izotopni pik od 40% ukazuje na prisustvo jednog atoma Cl. Monoizotopska masa za dve jedinice manja od sulkotriona, ukazuje na oksidaciju (formiranje dvostruke veze gubitkom 2H). Oksidacija je moguća na pozicijama 3,4 (u odnosu na most) cikloheksadionskog prstena, formirajući α,β -nezasićene ketone. Može se zaključiti da je formirano jedinjenje najverovatnije 2-{[2-hlor-4-(metilsulfonyl)fenil]karbonil}cikloheks-4-en-1,3-dion. Međutim, pomenuto jedinjenje može da tautomerizuje u *m*-dihidroksi izomer, odnosno ([2-hlor-4-(metilsulfonyl)fenil](2,6-dihidroksifenil)metanon). Ipak, slab signal u negativnom modu, kao i rani gubitak ketena ($\Delta m/z$ 42), ukazuje na to da je prvi tautomer stabilniji (tabela 38).

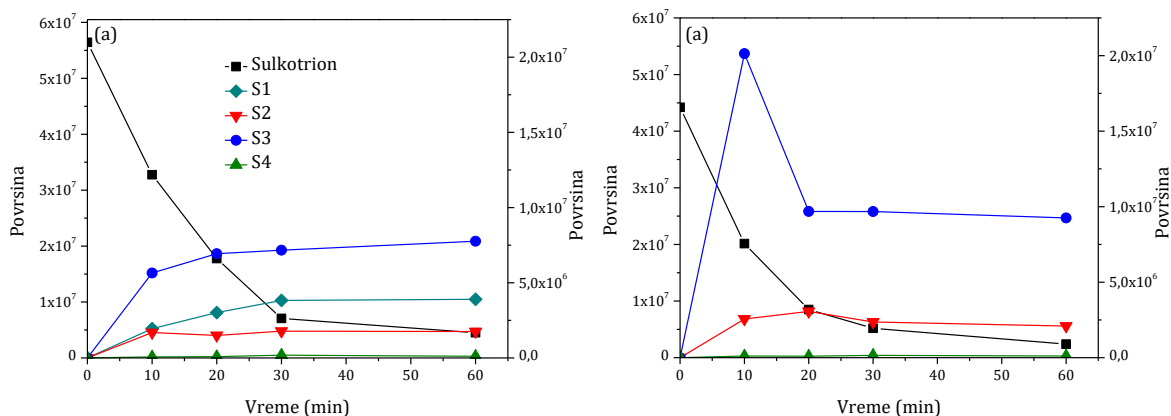
Intermedijer S2 odgovara jedinjenju sa monoizotopskom molekulskom masom 206 i detektovan je u slučaju razgradnje u prisustvu oba katalizatora (čisto TiO_2 i TP-

150). A+2 izotopni pik od 35% ukazuje na prisustvo jednog atoma Cl. Monoizotopska masa, za 122 jedinice manja nego masa sulkotriona, ukazuje na gubitak (2,6-dioksocikloheksil)karbonil ostatka, dok gubitak CH_3SO_2 ($\Delta m/z$ 79, primećen i u pozitivnom i u negativnom modu) i CH_3SO ($\Delta m/z$ 63, primećen u negativnom modu) potvrđuje prisustvo metilsulfonyl ostatka. Naknadni gubitak CO ($\Delta m/z$ 28) ukazuje na prisustvo fenolnog hidroksila, najverovatnije na mestu cepanja C-C veze. Prema ovome, S2 predstavlja jedinjenje 2-hlor-4-metilsulfonylfenol, jedinjenje koje je ranije identifikovano (Jović et al., 2013; Šojić et al., 2015).

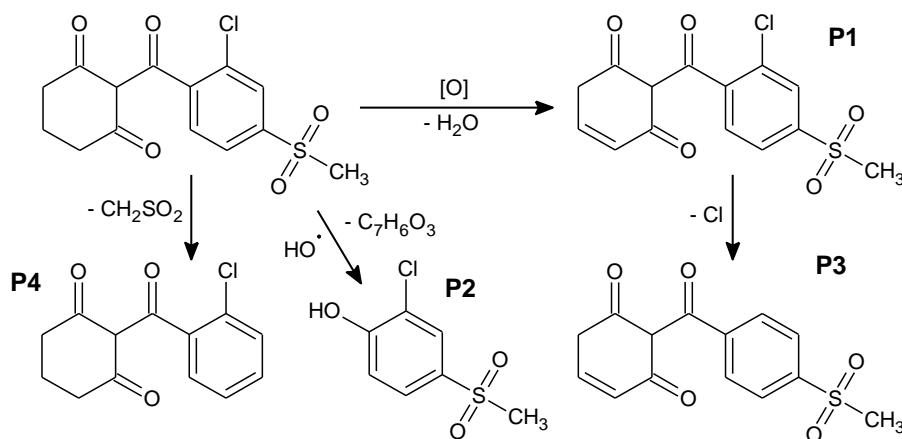
Intermedijer S3 odgovara jedinjenju izotopske molekulske mase 292 u slučaju oba katalizatora (čist TiO_2 i TP-150). Gubitak CH_3SO_2 ($\Delta m/z$ 79, primećen u pozitivnom i negativnom modu) i CH_3SO ($\Delta m/z$ 63, primećen u negativnom modu) potvrđuju prisustvo metilsulfonyl ostatka. Monoizotopska masa, za 36 jedinica manja od mase sulkotriona, može ukazivati na gubitak HCl. A+2 izotopski pik od 6% potvrđuje odsustvo Cl. Direktna eliminacija HCl nije verovatna, s obzirom na to da bi kao rezultat nastao jako nestabilan benzin. Umesto toga, niz premeštanja atoma H je verovatniji, što kao rezultat daje prsten cikloheksadiona na pozicijama 3,4 (u odnosu na most), analogno intermedijeru S1. Gubitak ketena ($\Delta m/z$ 42), posmatran u negativnom modu, potvrđuje ovu pretpostavku. Prema tome, intermedijer P3 je najverovatnije 2-[[4-(metilsulfonyl)fenil]karbonil]cikloheks-4-en-1,3-dion.

Intermedijer P4 odgovara jedinjenju monoizotopske molekulske mase 250 u slučaju razgradnje primenom oba katalizatora (čist TiO_2 i TP-150). A+2 izotopni pik od 37% ukazuje na prisustvo jednog atoma Cl. Monoizotopska masa za 78 jedinica manja od mase sulkotriona, može ukazivati na gubitak metilsulfonyl ostatka. Prema tome, S4 se može uslovno identifikovati kao 2-[(2-hlorfenil)karbonil]cikloheksan-1,3-dion.

Prema identifikovanim intermedijerima kinetika nestajanja sulkotriona i nastajanja/nestajanja reakcionih intermedijera primenom pomenutih katalizatora i UV zračenja je prikazana na slici 53. Takođe, predloženi su putevi razgradnje na osnovu dobijenih intermedijera i kinetičkih podataka (slika 54).



Slika 53. Kinetika nestajanja sulkotriiona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i nastajanja/nestajanja fotodegradacionih intermedijera u prisustvu (a) TP-150 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i (b) čistog TiO_2 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) uz UV ozračivanje.



Slika 54. Predloženi put fotokatalitičke razgradnje sulkotriiona u prisustvu TP-150 i čistog TiO_2 primenom UV zračenja.

Tabela 38. MS/MS podaci o fragmentaciji za detektovana jedinjenja u procesu fotokatalitičke razgradnje sulkotriiona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TP-150 ili čistog TiO_2 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja.

Oznaka pika	t_R (min)	M_{mi} (g/mol)	Mod	Prekursor jon m/z	V_{col} (V)	Produkt joni m/z (relativna zastupljenost)
Sulkotrion	3,30	328	PI	329	10	329(47), 293(9), 191(2), 139(100), 111(12), 69(6)
					20	293(8), 139(100), 111(46), 69(18)
					30	293(5), 214(6), 139(53), 111(100), 69(99)
					40	293(5), 214(6), 139(53), 111(100), 69(99)
			NI	327	10	214(6), 111(34), 69(100), 55(6)
					20	291(100)
					30	291(100), 249(16), 212(69)
					40	212(100), 211(67), 168(63)

Tabela 38. Nastavak

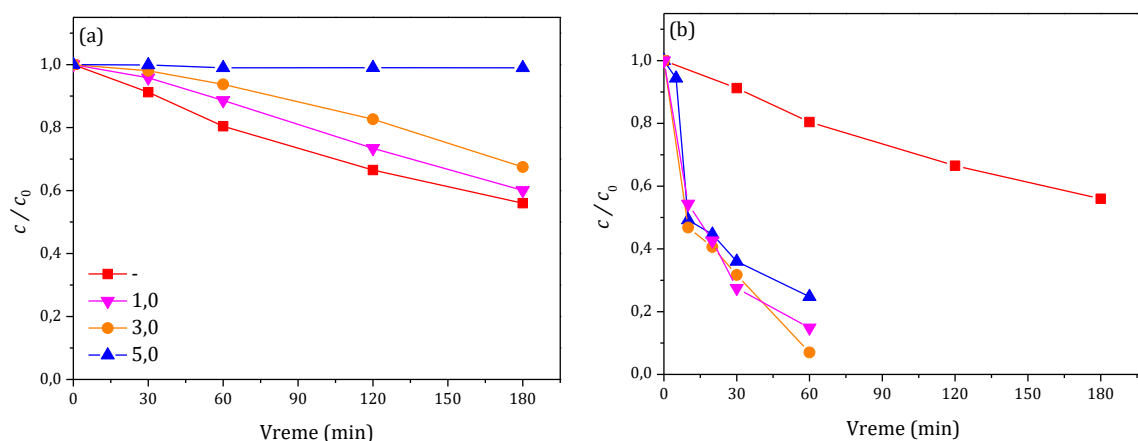
S1	1,70	326	PI	327	10	327(100)
					20	327(100), 248(21), 236(12)
					30	327(29), 264(6), 248(100), 236(26),
					40	213(3)
			NI	325	10	248(100), 236(14), 220(7), 213(19),
					20	154(7)
					30	325(100)
					40	325(100)
						325(100), 283(6), 275(14), 255(9),
						246(56)
						246(100)
S2	1,50	206	PI	207	10	207(46), 128(100), 79(24)
					20	128(100), 79(17)
					30	128(100)
					40	128(36), 92(19), 73(13), 64(100)
			NI	205	10	205(100), 190(15), 142(22), 126(11)
					20	142(100), 126(98)
					30	126(100)
S3	1,22	292	PI	293	10	293(100), 214(4)
					20	293(100), 230(13), 214(54), 202(9)
					30	293(11), 230(7), 214(100), 202(18)
					40	214(100), 202(20), 186(14), 121(16),
					50	66(8)
						214(100), 202(20), 186(40), 158(16),
					60	139(13), 130(14), 121(69), 120(31),
						102(15), 66(61)
			NI	291	10	214(20), 139(30), 129(12), 128(16),
					20	121(71), 120(34), 115(15), 102(32),
					30	92(29), 66(100)
					40	291(100), 212(7)
						291(100), 249(35), 212(73)
						212(100)
						212(37), 170(100)
S4	0,67	250	PI	251	10	251(81), 233(100)
					20	203(100), 185(46)
					30	203(31), 185(100)
			NI	249	10	249(100), 205(24), 169(19), 142(23)
					20	169(53), 142(41), 126(100)
					30	142(100)

Da bi se poboljšala efikasnost fotokatalitičke razgradnje primenom čistog TiO₂ i simuliranog sunčevog zračenja, u reakcionu smešu su pored O₂ dodati elektron-akceptori H₂O₂ i KBrO₃.

Efekat dodatka H₂O₂ je ispitan u opsegu koncentracija 1,0–5,0 mmol/dm³ (slika 55a), pri čemu se može primetiti da je dodatak ovog elektron-akceptora smanjio efikasnost fotokatalitičke razgradnje pri svim koncentracijama. Sa povećanjem koncentracije H₂O₂ uočeno je smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje sulkotriona. Jedno od objašnjenja je da se H₂O₂ ponaša i kao hvatač •OH-radikala, pa se prema tome generiše manje reaktivni hidroperoksil-radikal HO₂[•] (Chu i Wong 2004;

Muruganandham i Swaminathan 2006). Drugo objašnjenje je da H_2O_2 može da reaguje sa TiO_2 i formira perokso jedinjenje koje ima negativan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje (Poulios et al., 1998). Nadalje, višak H_2O_2 može da apsorbuje UV zračenje, smanjujući količinu svetlosti dostupnu za fotokatalizu (Chu i Wong, 2004).

Na isti način je ispitan i uticaj KBrO_3 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona (slika 55b). Dobijeni rezultati ukazuju na to da sve ispitivane koncentracije KBrO_3 imaju pozitivan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona tokom 60 min ozračivanja. Ovaj fenomen se može objasniti reakcijom između BrO_3^- i e^- iz provodne zone, što rezultuje smanjenjem rekombinacije između e^- i h^+ . Pored toga, e^- mogu da redukuju bromate, pri čemu se formiraju reaktivni oksidacioni radikali kao što su BrO_2^\bullet i HOBr (reakcije 2.50 i 2.51) i na taj način pozitivno utiču na efikasnost razgradnje sulkotriona (Abramović et al., 2015; Ahmed et al., 2011; Haque et al., 2006).

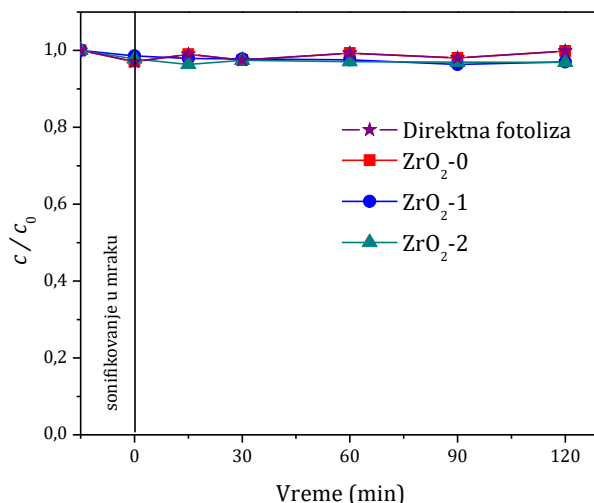


Slika 55. Efekat elektron-akceptora: (a) H_2O_2 i (b) KBrO_3 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu čistog TiO_2 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

4.1.2. Fotokatalitička aktivnost $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Fotokatalitička razgradnja sulkotriona je, pored pomenutih novosintetisanih TiO_2 katalizatora, ispitana i primenom novosintetisanih katalizatora na bazi ZrO_2 . Najpre je ispitana efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona u prisustvu $\text{ZrO}_2\text{-0}$, $\text{ZrO}_2\text{-1}$ i $\text{ZrO}_2\text{-2}$ nanoprahova i simuliranog sunčevog zračenja. Dobijeni rezultati ukazuju na to da je u prisustvu navedenih nanočestica sulkotrion stabilan tokom 120 min ozračivanja (slika 56). pH-vrednosti su u toku fotokatalitičke razgradnje u prisustvu

ZrO₂-0, ZrO₂-1 i ZrO₂-2 bile oko 8, 9 i 10, pa jedan od razloga za slabu aktivnost katalizatora može biti pH-vrednost od koje zavisi naelektrisanje katalizatora i supstrata. Naime, kao što je već rečeno, pK_a-vrednost za sulkotrion je 3,13, pri čemu je izoelektrična tačka katalizatora ~6 (Carević et al., 2016). Pri pomenutim pH-vrednostima suspenzije sulkotrion i katalizator su negativno naelektrisani i samim tim dolazi do međusobnog odbijanja.



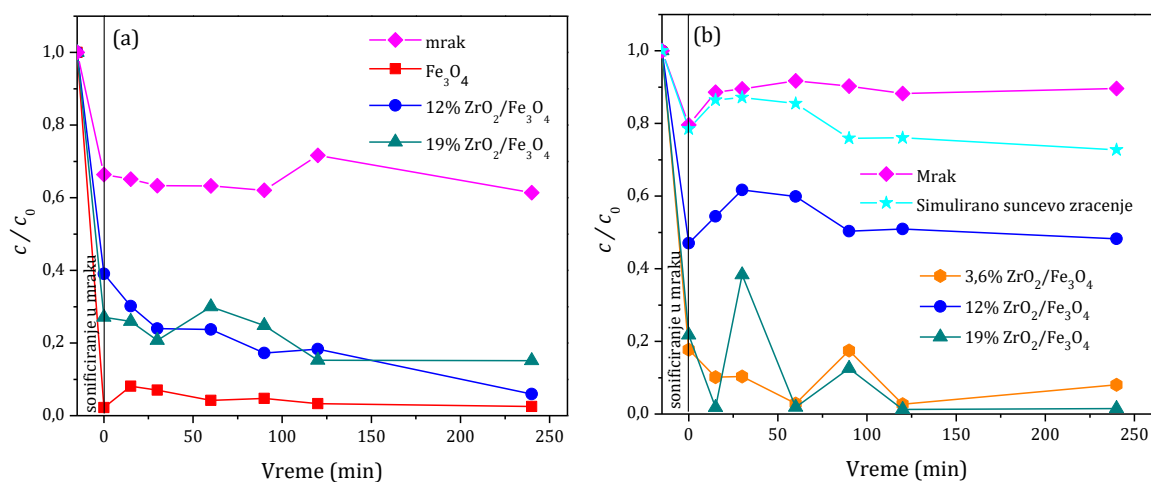
Slika 56. Kinetika razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom različitih ZrO₂ nanoprahova ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja.

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona je takođe ispitana i u prisustvu Fe₃O₄ i ZrO₂/Fe₃O₄ (3,6%, 12% i 19%) nanočestičnih katalizatora (slika 57a) uz dodatak 45 i 3 mmol/dm³ H₂O₂ (slika 57b) pri pH 2,8. U poređenju sa ZrO₂ i ZrO₂ inkorporiranim sa Si⁴⁺, katalizatori sa Fe₃O₄ su pokazali određenu aktivnost.

U prisustvu 45 mmol/dm³ H₂O₂ bez katalizatora u mraku, 33,6% polaznog jedinjenja se razgrađuje nakon prvih 15 min, dok je u narednih 4 h polazno jedinjenje stabilno (slika 57a). Naime, pošto je u početnom periodu od 15 min u mraku rastvor sonifikovan, moguće je da se dešava sonohemijska razgradnja. U prisustvu ultrazvučnih talasa dolazi do ekstremno visokih temperatura i pritisaka koji se formiraju u kavitaciji oscilujućih mehurića gasa, što dovodi do raspadanja H₂O₂ na •OH-radikale (Ghodbane i Hamdaoui, 2009) koji imaju sposobnost da razgrađuju sulkotrion. U prisustvu katalizatora može se uočiti adsorpcija, a takođe i razgradnja nakon 15 min sonifikovanja. Najveća adsorpcija i razgradnja, od 98%, u toku 15 min sonifikovanja pre

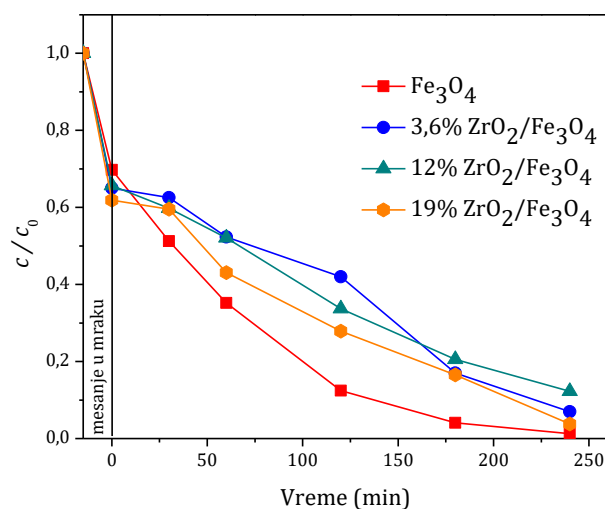
ozračivanja je uočena u slučaju Fe_3O_4 i $45 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Nešto manja adsorpcija na površini katalizatora i razgradnja polaznog jedinjenja je primećena u slučaju nanočestica 12% i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, pri čemu je procenat adsorpcije i razgradnje 61% i 73%. Prilikom ozračivanja, u suspenziji nanočestica Fe_3O_4 i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ može se uočiti i desorpcija jedinjenja sa katalizatora. Procenat adsorpcije i razgradnje nakon 240 min ozračivanja u prisustvu Fe_3O_4 , 12% i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ i $45 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ je 94%, 85% i 97%. Može se uočiti da se sa povećanjem sadržaja ZrO_2 povećava i efikasnost uklanjanja sulkotriona. Međutim, u slučaju sistema bez ZrO_2 efikasnost uklanjanja je identična kao u sistemu sa 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Ova činjenica se može objasniti Fentonovim procesom koji je prisutan u suspenziji Fe_3O_4 i H_2O_2 u kiselj sredini. Naime, Fe^{2+} prisutan u magnetitu može u prisustvu H_2O_2 i kiselj sredini u mraku da proizvodi $\bullet\text{OH}$ -radikale koji razgrađuju sulkotrion. Sa slike 57a, se može primetiti da se uklanjanje sulkotriona u slučaju Fe_3O_4 u najvećoj meri odvija u mraku.

Slično kao i u slučaju sa 45 mmol/dm^3 , dodatak $3 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (slika 56b) je prouzrokovao adsorpciju na površini katalizatora i razgradnju polaznog jedinjenja, pri čemu se 82%, 53% i 78% sulkotriona adsorbovalo i razgradilo u slučaju 3,6%, 12% i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ u toku 15 min sonifikovanja pre ozračivanja. Pored toga, u slučaju dodatka $3 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ i 3,6%, 12% i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ može se uočiti i desorpcija jedinjenja sa nanočestičnih katalizatora u toku ozračivanja. Nadalje, u eksperimentima bez katalizatora uočena je manja razgradnja prilikom 15 min sonifikovanja, pri čemu je nakon toga u mraku jedinjenje stabilno, dok se u slučaju ozračivanja uočava neznatna razgradnja. Nakon 240 min ozračivanja dodatkom $3 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ procenat adsorpcije i razgradnje u prisustvu 3,6%, 12% i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ iznosi 92%, 52% i 98%. U slučaju manje koncentracije H_2O_2 , 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se takođe pokazao kao efikasniji katalizator, dok je 12% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pokazao najmanju efikasnost u uklanjanju sulkotriona. Međutim, nanočestični katalizator sa najmanjim masenim odnosom od 3,6% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ je pokazao sličnu efikasnost u uklanjanju kao i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Može se pretpostaviti da se u slučaju 3,6% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ u većoj meri odvija Fentonova reakcija zbog većeg sadržaja Fe_3O_4 .



Slika 57. Kinetika razgradnje sulcotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) pri pH 2,8 u prisustvu: (a) Fe_3O_4 , 12% i 19% ZrO_2/Fe_3O_4 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i $45 \text{ mmol/dm}^3 H_2O_2$ i (b) 3,6%, 12% i 19% ZrO_2/Fe_3O_4 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i $3 \text{ mmol/dm}^3 H_2O_2$ uz simulirano sunčevo zračenje.

Nakon toga je ispitan uticaj mešanja suspenzije pre ozračivanja na adsorpciju i fotokatalitičku razgradnju sulcotriona u prisustvu Fe_3O_4 i ZrO_2/Fe_3O_4 (3,6, 12 i 19%) uz dodatak $3 \text{ mmol/dm}^3 H_2O_2$ pri pH 2,8 primenom simuliranog sunčevog zračenja (slika 58). U slučaju 15 min mešanja pre ozračivanja procenat adsorpcije i razgradnje sulcotriona na nanočestičnim katalizatorima je znatno manji u odnosu na sonifikovanje. Najmanji procenat adsorpcije i/ili razgradnje je uočen u slučaju Fe_3O_4 od oko 30%, pri čemu je kod nanoprahova 3,6%, 12% i 19% ZrO_2/Fe_3O_4 prisutna neznatno veća adsorpcija i/ili razgradnja od 35%, 34% i 38%. Procenat adsorpcije i razgradnje nakon 240 min ozračivanja za sistem uz 15 min mešanja u mraku pre ozračivanja sa dodatkom $3 \text{ mmol/dm}^3 H_2O_2$ i pri pH 2,8 u prisustvu Fe_3O_4 , 3,6%, 12% i 19% ZrO_2/Fe_3O_4 je 99, 93, 88 i 96%. Ako se uporede rezultati dobijeni uz sonifikovanje i mešanje, može se uočiti da se prilikom mešanja u većoj meri odvija fotokatalitička razgradnja sulcotriona (slike 57b i 58). Pored toga, početni supstrat se u prisustvu 12% ZrO_2/Fe_3O_4 u većoj meri razgrađuje prilikom mešanja suspenzije u odnosu na sonifikovanje. Moguće objašnjenje je da prilikom sonifikovanja $\bullet OH$ -radikali mogu da se rekombinuju pri čemu nastaje H_2O_2 (Ghodbane i Hamdaoui, 2009; Ku et al., 2005). Naime, pri velikim koncentracijama H_2O_2 se može ponašati i kao hvatač $\bullet OH$ -radikala, pri čemu nastaju manje reaktivni hidroperoksil-radikali (Despotović et al., 2012). Takođe, prilikom sonifikovanja može se uočiti da je adsorpcija značajna jer prilikom ozračivanja dolazi i do desorpcije.



Slika 58. Uticaj mešanja rastvora pre ozračivanja na kinetiku razgradnje sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom Fe_3O_4 i različitih $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoprahova ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) u prisustvu H_2O_2 (3 mmol/dm^3) pri pH 2,8 i uz simulirano sunčevo zračenje.

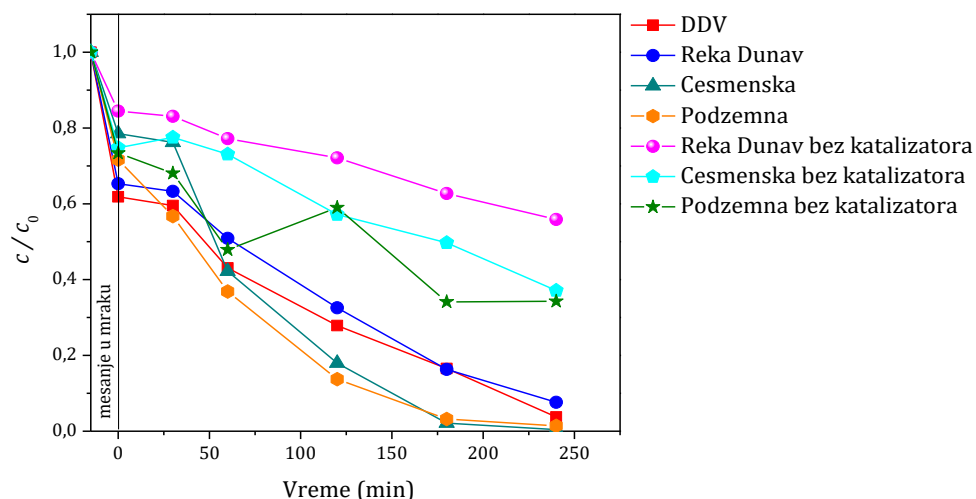
Ispitana je i efikasnost procesa uklanjanja pomoću tehnike određivanja ukupnog organskog ugljenika, pri čemu je najveći stepen mineralizacije sulkotriona (17,4%) postignut u slučaju 12% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nakon 240 min ozračivanja (tabela 39). Nadalje, rezultati TOC merenja pokazuju da u prisustvu Fe_3O_4 i 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nakon 240 min ozračivanja praktično ne dolazi do mineralizacije sulkotriona, dok je u slučaju 3,6% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ efikasnost mineralizacije iznosila svega 2,9% (tabela 39). Manji procenat mineralizacije u odnosu na razgradnju polaznog jedinjenja se može objasniti nastankom intermedijera u toku fotokatalitičke razgradnje.

Tabela 39. Procenat mineralizacije sulkotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom Fe_3O_4 i $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) nanoprahova u prisustvu H_2O_2 (3 mmol/dm^3) pri pH 2,8 uz simulirano sunčevo zračenje.

Nanoprah	Mineralizacija (%)
Fe_3O_4	0
3,6% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,9
12% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	17,41
19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	0

Uticaj sastava različitih tipova voda (iz reke Dunav, česmenska i podzemna voda) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona je ispitan u prisustvu 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanopraha i $3 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ pri pH 2,8 (slika 59). Rezultati ukazuju na to da je efikasnost uklanjanja sulkotriona u vodi iz reke Dunav slična kao u slučaju DDV, pri čemu je nakon 240 min ozračivanja uklonjeno 92% i 96% sulkotriona. Procenat adsorpcije na površini katalizatora i/ili razgradnje supstrata pre ozračivanja je u slučaju vode iz reke Dunav 38%, a u slučaju DDV 35%. U česmenkoj i podzemnoj vodi je slična efikasnost razgradnje sulkotriona, pri čemu je u oba slučaja polazno jedinjenje praktično uklonjeno nakon 240 min ozračivanja. U slučaju česmenske i podzemne vode procenat adsorpcije sulkotriona na nanočesticama je bio nešto manji, 21 i 28%. Eksperimenti u odsustvu katalizatora ukazuju na to da je efikasnost razgradnje manja u odnosu na sistem sa katalizatorom, pri čemu je 44, 63 i 66% polaznog jedinjenja uklonjeno iz vode iz reke Dunav, česmenske i podzemne vode. Može se zaključiti da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje sulkotriona u DDV, prirodnim i česmenkoj vodi veoma slična, te zbog toga ovaj katalizator ima potencijal za praktičnu primenu.

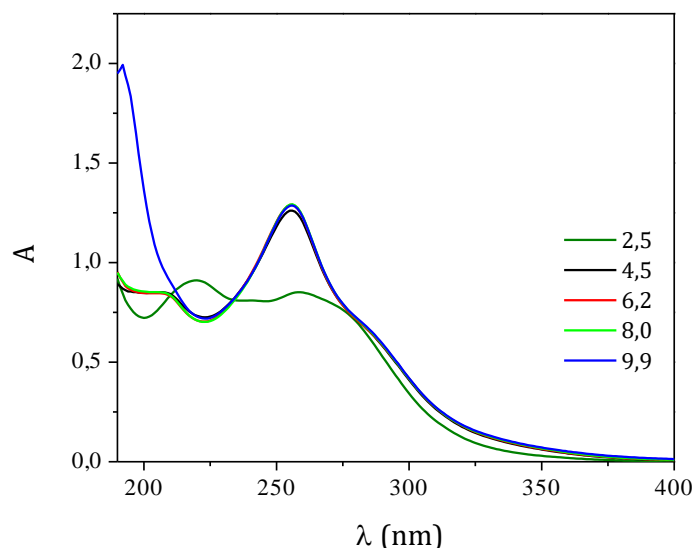
Ako se uporede fizičko-hemijske karakteristike prirodnih voda (tabela 19), može se uočiti da je u slučaju vode iz reke Dunav ukupni sadržaj organskog ugljenika veći u odnosu na podzemnu i česmensku vodu. Samim tim, može se pretpostaviti da u vodi iz reke Dunav reaktivne vrste učestvuju takođe i u razgradnji drugih organskih supstanci prisutnih u vodi. Pored toga, u vodi iz reke Dunav su i nitrati i nitriti prisutni u većoj koncentraciji u odnosu na podzemnu i česmensku vodu. Naime, nitrati se mogu adsorbovati na površini katalizatora zauzimajući aktivna mesta, što rezultuje manjom efikasnošću uklanjanja supstrata (Abdullah et al., 1990). Nadalje, prisustvo fosfata je detektovano samo u vodi iz reke Dunav, pri čemu se fosfatni jon pri pH ~ 3 nalazi u obliku H_2PO_4^- koji takođe ima tendenciju da se adsorbuje na površini katalizatora (Abdullah et al., 1990) smanjujući efikasnost uklanjanja sulkotriona.



Slika 59. Kinetika razgradnje sulcotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV, prirodnim vodama i česmenskoj vodi sa i bez $19\% \text{ ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) nanočestičnog katalizatora u prisustvu H_2O_2 ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) pri pH 2,8 uz simulirano sunčevo zračenje.

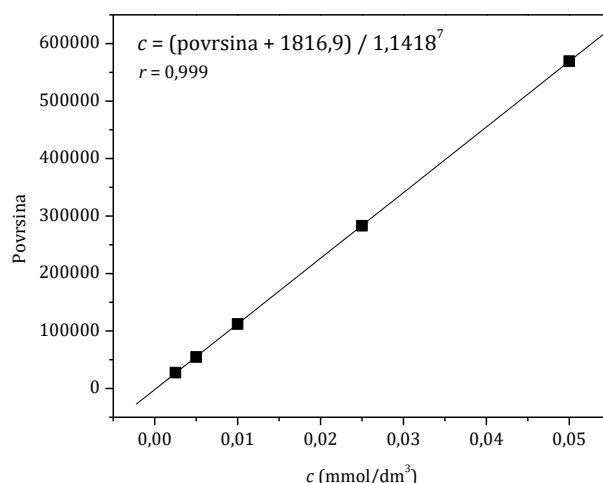
4.2. Stabilnost i razgradnja mezotriona

Pre eksperimenata fotorazgradnje mezotriona, snimljeni su, kao i u slučaju sulcotriona, spektri mezotriona pri različitim pH-vrednostima (slika 60) da bi se odredile talasne dužine maksimuma apsorpcije. Sa slike 60 se može uočiti da mezotrion ima različite maksimume apsorpcije pri pH 2,5 u odnosu na pH 4,5, 6,2 i 8,0. U slučaju pH 2,5 primarni maksimum se nalazi na 225 nm, dok je sekundarni maksimum na 260 nm. U slučaju kada je pH-vrednost bila podešena na 4,5, 6,2, 8,0 i 9,9 primarni maksimum apsorpcije se nalazio na oko 190 nm, dok je sekundarni na 255 nm. Različiti maksimumi apsorpcije pri pH 2,5 u odnosu na veće pH-vrednosti ukazuje na to da protonovani oblik mezotriona (pK_a je 3,12) apsorbira na različitim talasnim dužinama u odnosu na deprotonovan oblik (pH 4,5, 6,2, 8,0 i 9,9).



Slika 60. Spektri mezotriona pri različitim pH-vrednostima rastvora.

Da bi se mogla izračunati koncentracija mezotriona u uzorcima uzetih u različitim vremenskim intervalima, snimljena je kalibraciona kriva u opsegu koncentracija 0,0025 do 0,05 mmol/dm³. Maksimum apsorpcije pri kom su očitane površine pikova je bio na 225 nm. Kalibraciona kriva je prikazana na slici 61 zajedno sa jednačinom prave i veoma visokim koeficijentom korelacije od 0,999. Nakon toga je određena granica detekcije i granica određivanja za mezotrion koje su iznosile 0,24 μmol/dm³ i 0,43 μmol/dm³.



Slika 61. Kalibraciona kriva i jednačina prave za mezotrion.

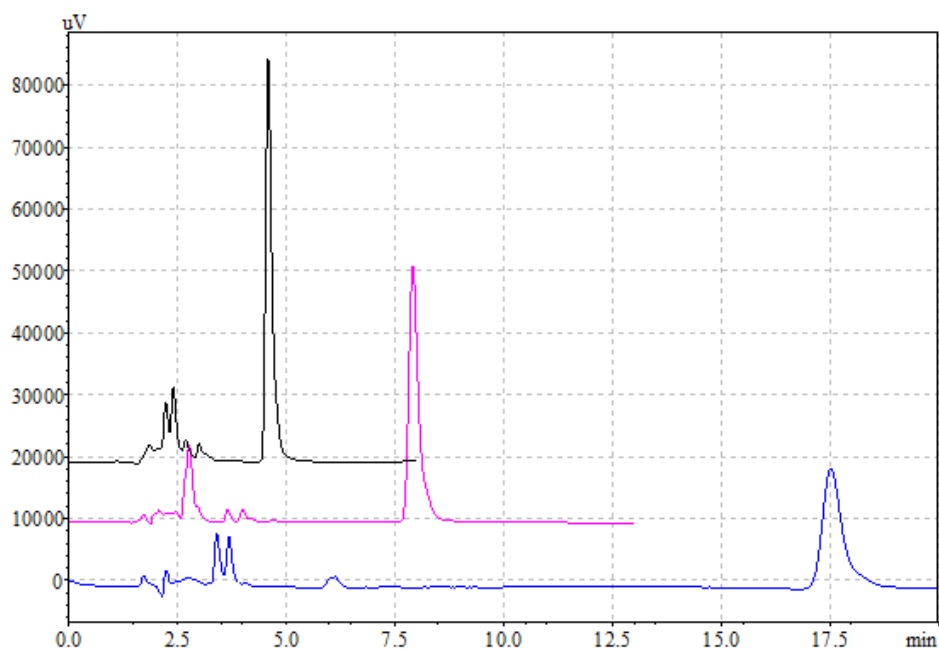
Nadalje, da bi se ispitala stabilnost jedinjenja, vodeni rastvor mezotriona pri različitim pH-vrednostima (pH 2,5, 4,1, 6,0, 8,1 i 9,5) je praćen u mraku snimanjem

nakon različitih perioda, pri čemu je najduži period u toku kojeg je bio praćen iznosio 183 dana. Rastvor je u mraku bio stabilan pri čemu nije došlo do hidrolize, kao ni do razgradnje polaznog supstrata. Rastvor mezotriona dobijen iz komercijalne formulacije Callisto® je praćen u mraku u toku 90 dana, pri čemu je jedinjenje takođe pokazalo stabilnost.

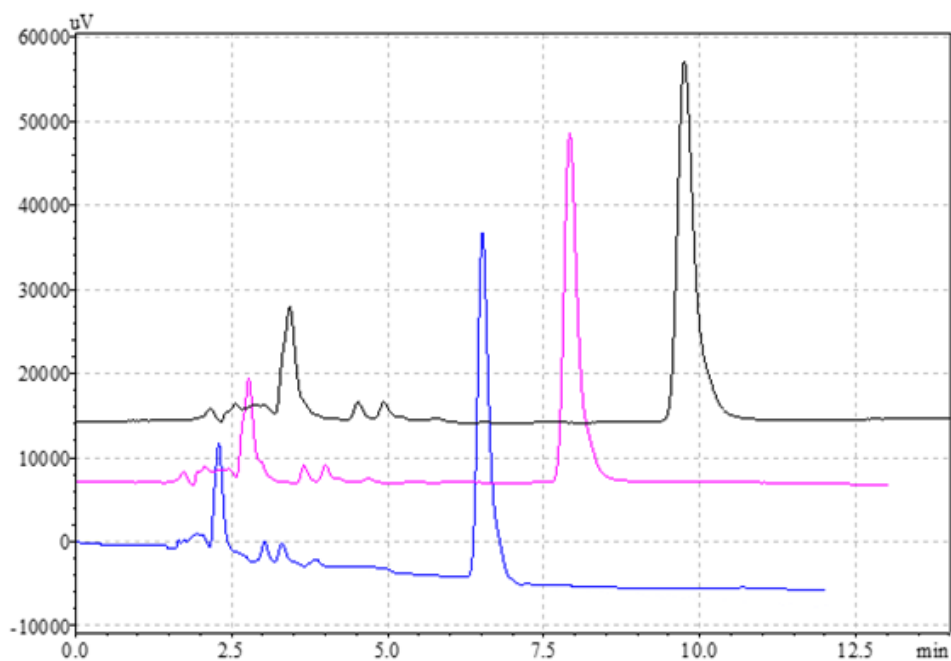
Da bi se pristupilo optimizaciji HPLC metode izveden je eksperiment fotokatalitičke razgradnje mezotriona uz $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) kao katalizator i simulirano sunčevo zračenje. Parametri koji su ispitani, a koji utiču na hromatografsko razdvajanje pikova koji potiču od polaznog jedinjenja i nastalih intermedijera u toku fotokatalitičke razgradnje su odnos komponenata mobilne faze i protok. Ispitani su različiti odnosi komponenata mobilne faze (ACN : H_2O 50 : 50, 40 : 60, i 30 : 70 v/v) i protok mobilne faze (0,8, 1,0 i $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$) na temperaturi od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (slike 62 i 63).

Sa hromatograma (slika 62) se vidi da je u slučaju odnosa komponenata mobilne faze ACN : H_2O 50 : 50 v/v retenciono vreme poslednjeg pika koji potiče od mezotriona najmanje, međutim intermedijeri koji nastaju u toku fotokatalitičke razgradnje nisu na adekvatan način razdvojeni. Pored toga, u slučaju odnosa komponenata mobilne faze ACN : H_2O 30 : 70 v/v retenciono vreme mezotriona je predugo (17,5 min) i pik je zbog toga razvučen. Kao optimalan odnos komponenata mobilne faze se pokazao odnos ACN : H_2O 40 : 60 v/v jer je dužina trajanja analize prihvatljiva, a pritom su svi pikovi dobro razdvojeni i oštri.

Uticaj različitog protoka pri optimalnom odnosu komponenata mobilne faze (40 : 60 v/v) na razdvajanje pikova i trajanje analize je prikazano na slici 63. Sa slike se može uočiti da su pikovi u slučaju sva tri protoka mobilne faze 0,8, 1,0 i $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$ dobro razdvojeni. Kao optimalan protok za dalje snimanje uzoraka tečnim hromatografom je uzet protok od $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$.



Slika 62. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje mezotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja pri različitim odnosima komponenta mobilne faze ACN : H₂O: crna 50 : 50 v/v, roze 40 : 60 v/v i plava 30 : 70 v/v pri protoku 1,0 cm³/min.



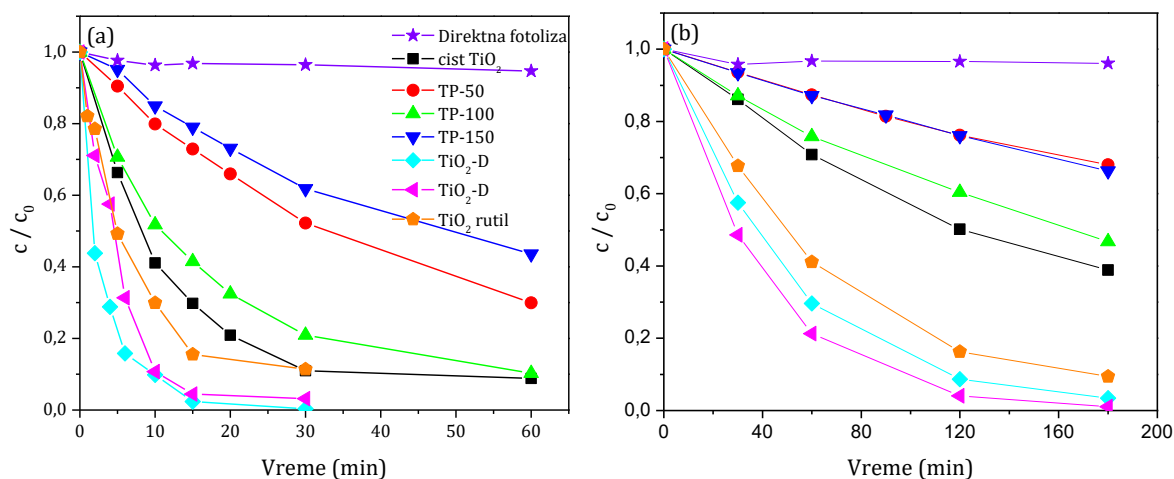
Slika 63. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje mezotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja pri različitim protocima mobilne faze: crna 0,8 cm³/min, roze 1,0 cm³/min i plava 1,2 cm³/min pri odnosu komponenta mobilne faze ACN : H₂O 40 : 60 v/v.

4.2.1. Fotokatalitička aktivnost TiO₂ katalizatora modifikovanog polianilinom

Aktivnost novosintetisanih katalizatora, čistog TiO₂ i modifikovanih polianilinom TP-50, TP-100 i TP-150, je ispitana u razgradnji mezotriona, na sličan način kao i u slučaju sulkotriona. Na slici 64a je prikazana direktna fotoliza mezotriona u prisustvu UV zračenja, pri čemu se može uočiti da je početno jedinjenje stabilno nakon 60 min ozračivanja. Nadalje, sa slike 64a se takođe može uočiti da je aktivnost komercijalno dostupnih katalizatora (TiO₂-H, TiO₂-D i TiO₂ rutil) veća u odnosu na novosintetisane katalizatore (čist TiO₂, TP-50, TP-100 i TP-150). U slučaju komercijalnih katalizatora najveću efikasnost je pokazao TiO₂-D, gde je nakon 30 min polazni supstrat u potpunosti razgrađen. Pri ispitivanju efikasnosti novosintetisanih fotokatalizatora, najveću efikasnost fotokatalitičke razgradnje je pokazao TP-100, pri čemu se nakon 60 min ozračivanja razgradilo 90% polaznog jedinjenja (slika 64a). U slučaju primene katalizatora TP-50 i TP-150, efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona je bila nešto manja (tabela 40). Međutim, najveća efikasnost uočena je kod nemodifikovanog nanočestičnog čistog TiO₂ katalizatora. U tabeli 40 su prikazane konstante brzine reakcije za direktnu fotolizu, odnosno fotokatalitičku razgradnju mezotriona u prisustvu UV zračenja.

Kao što je već rečeno, modifikovanje čistog TiO₂ katalizatora sa PANI je izvedeno pre svega radi poboljšanja aktivnosti fotokatalizatora primenom zračenja iz vidljivog dela spektra, imajući u vidu da PANI ima manji energetske procep od TiO₂, pa je samim tim potrebno manje energije za pobuđivanje e⁻. Pre ispitivanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje, urađen je eksperiment direktne fotolize (slika 64b), pri čemu se može uočiti da je jedinjenje stabilno u toku 180 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem. Nakon toga je ispitana aktivnost komercijalno dostupnih i novosintetisanih katalizatora u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja, pri čemu je aktivnost komercijalno dostupnih katalizatora veća u odnosu na novosintetisane. Sa slike 64b se može uočiti da je u slučaju najefikasnijeg komercijalnog katalizatora TiO₂-H polazno jedinjenje mezotrion u potpunosti razgrađeno nakon 180 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem. Fotokatalitička aktivnost novosintetisanih

modifikovanih katalizatora TP-50 i TP-150 je veoma slična, pri čemu se može primetiti da je u ovim slučajevima prisutna najmanja efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Kao i kod ozračivanja UV zračenjem, najbolju fotokatalitičku aktivnost od nosintetisanih katalizatora je pokazao nemodifikovani čist TiO₂ katalizator, dok je efikasnost TP-100 nešto manja (tabela 41).



Slika 64. Kinetika fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u odsustvu/prisustvu različitih fotokatalizatora masene koncentracije: (a) $1,0 \text{ mg/cm}^3$ i UV zračenja i (b) $0,5 \text{ mg/cm}^3$ i simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 40. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona pod dejstvom UV zračenja bez/sa fotokatalizatorom.

Fotokatalizator	$k' \times 10^2 \text{ (1/min)}^*$	r^{\S}
-	0,22	0,862
čist TiO ₂	8,22	0,997
TP-50	2,14	0,998
TP-100	5,89	0,995
TP-150	1,64	0,990
TiO ₂ -D	23,22	0,989
TiO ₂ -H	21,75	0,994
TiO ₂ rutil	12,12	0,998

* izračunato nakon prvih 15 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

Tabela 41. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona pod dejstvom simulirane sunčeve svetlosti bez/sa fotokatalizatorom.

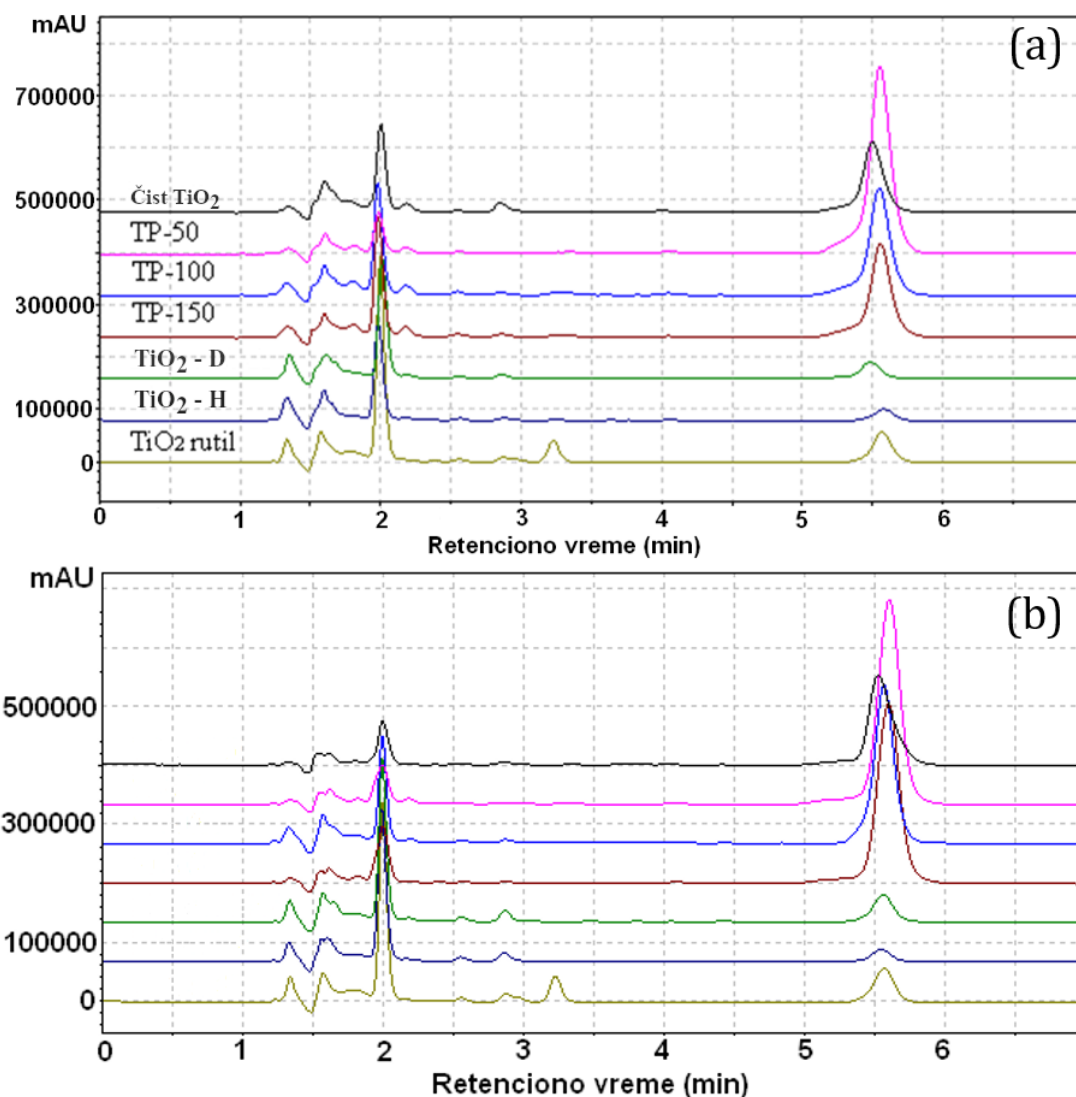
Fotokatalizator	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
-	0,072	0,893
čist TiO ₂	0,58	0,999
TP-50	0,23	0,999
TP-100	0,42	0,998
TP-150	0,23	0,999
TiO ₂ -D	2,05	0,999
TiO ₂ -H	2,69	0,999
TiO ₂ rutil	1,53	0,999

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

Na slici 65 su prikazani hromatogrami dobijeni nakon 15 min fotokatalitičke razgradnje mezotriona. Sa hromatograma se može uočiti da su u prisustvu različitih katalizatora dobijeni različiti intermedijeri, pa se samim tim može pretpostaviti da je mehanizam fotokatalitičke razgradnje različit.

Na slici 65 su prikazani hromatogrami dobijeni nakon 120 min ozračivanja degradacione smeše, za sve pomenute katalizatore. Kao što se može videti, nastanak različitih intermedijera tokom procesa razgradnje ukazuje na drugačiji mehanizam razgradnje mezotriona primenom navedenih katalizatora, kao i u slučaju primene UV zračenja.

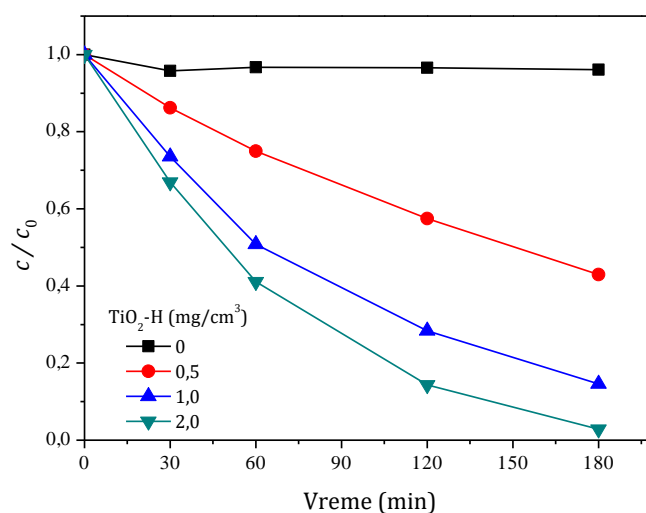


Slika 65. Hromatogrami dobijeni nakon 15 (a), odnosno 120 (b) min ozračivanja reakcione smeše mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i nastalih intermedijera u prisustvu različitih katalizatora masene koncentracije: (a) $1,0 \text{ mg/cm}^3$ i UV zračenja i (b) $0,5 \text{ mg/cm}^3$ i simuliranog sunčevog zračenja. Mobilna faza : ACN : voda (40 : 60, v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\lambda_{\text{det}} = 225 \text{ nm}$.

4.2.2. Fotokatalitička aktivnost TiO₂-H katalizatora modifikovanog nanočesticama fulerena i fulerenola

(Djordjevic et al., 2018)

U cilju utvrđivanja aktivnosti komercijalno dostupnog katalizatora TiO₂-H, ispitana je efikasnost razgradnje mezotriona pri različitim masenim koncentracijama katalizatora (0,5, 1,0 i 2,0 mg/cm³) uz primenu simuliranog sunčevog zračenja. Naime, pri masenoj koncentraciji od 0,5 mg/cm³ efikasnost razgradnje je bila najmanja, a pri masenoj koncentraciji od 2,0 mg/cm³ najveća (slika 66, tabela 42).



Slika 66. Uticaj masene koncentracije TiO₂-H na kinetiku fotokatalitičke razgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

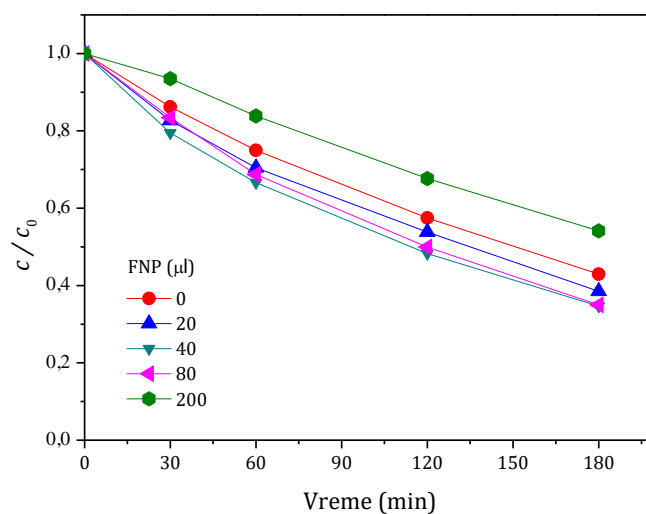
Tabela 42. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja u prisustvu različitih masenih koncentracija TiO₂-H.

Masena koncentracija TiO ₂ -H (mg/cm ³)	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
0,5	0,46	0,999
1,0	1,06	0,997
2,0	1,64	0,995

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

[§] koeficijent korelacije.

Nakon toga su dodate različite zapremine (od 20 do 200 μl) FNP ($0,255 \text{ mg/cm}^3$) u suspenziju u cilju poboljšanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu $0,5 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$. Sa slike 67 se uočava da sa povećanjem dodate zapremine FNP, raste fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_2\text{-H}$ sve do 80 μl FNP. U slučaju $\text{TiO}_2\text{-H}$, bez dodatka FNP, nakon 180 min ozračivanja 57% polaznog jedinjenja je uklonjeno, a 65% u slučaju gde je dodato 40 μl , odnosno 80 μl FNP (slika 67, tabela 43). Međutim, efikasnost sistema je značajno manja prilikom dodatka veće količine FNP (200 μl) u odnosu na sistem bez FNP. Jedan od razloga za to može biti adsorpcija čestica FNP na površini $\text{TiO}_2\text{-H}$, pri čemu ulaze u kompeticiju za aktivna mesta sa supstratom.



Slika 67. Kinetika fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i različitih zapremina FNP ($0,255 \text{ mg/cm}^3$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

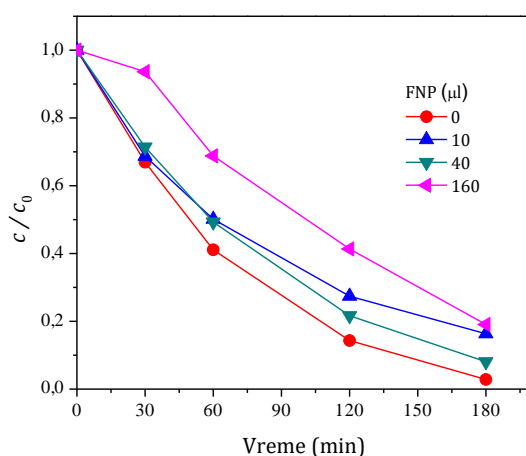
Tabela 43. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i različitih zapremina FNP ($0,255 \text{ mg/cm}^3$).

FNP (μl)	$k' \times 10^2$ ($1/\text{min}$)*	r^{\S}
0	0,46	0,999
20	0,51	0,990
40	0,60	0,990
80	0,58	0,997
200	0,33	0,989

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije.

Pošto se pokazalo da prisustvo FNP povećava efikasnost $\text{TiO}_2\text{-H}$ kada je u sistem dodato $0,5 \text{ mg/cm}^3$ katalizatora, dalja ispitivanja su bila usmerena ka tome da se ispita da li dodatak FNP može da poveća efikasnost i pri većoj masenoj koncentraciji katalizatora, tj. pri $2,0 \text{ mg/cm}^3$. Kao i u slučaju $0,5 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slika 68), dodatak najveće zapremine FNP, u ovom slučaju $160 \mu\text{l}$, je pokazalo značajno smanjenje aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slika 68). Pri dodatku manjih zapremina FNP (10 i $40 \mu\text{l}$) efikasnost $\text{TiO}_2\text{-H}$ se ne smanjuje u tolikoj meri, međutim ni u jednom slučaju nije došlo do poboljšanja aktivnosti $\text{TiO}_2\text{-H}$. Naime, u početnom periodu ozračivanja, do 30 min, efikasnost sistema sa FNP je slična kao i efikasnost sistema bez FNP. Tokom kasnijeg perioda ozračivanja efikasnost sistema opada u većoj meri pri dodatoj zapremini FNP od $10 \mu\text{l}$, a u nešto manjoj meri pri zapremini FNP od $40 \mu\text{l}$ (slika 68, tabela 44).



Slika 68. Kinetika fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i različitih zapremina FNP ($0,255 \text{ mg/cm}^3$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

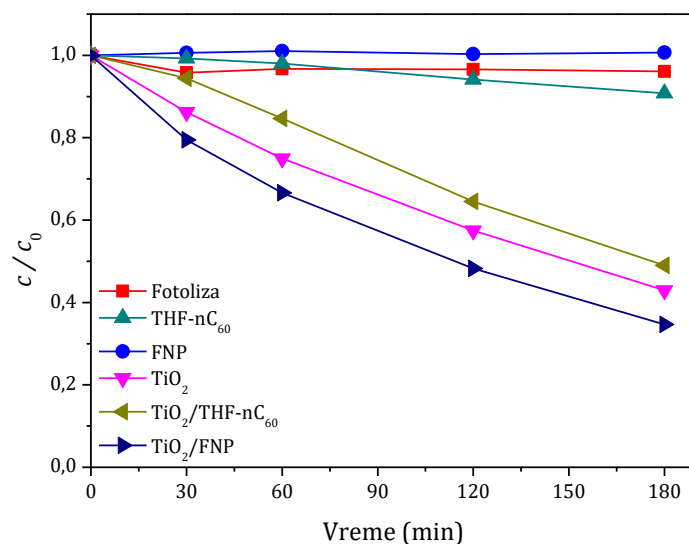
Tabela 44. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i FNP ($0,255 \text{ mg/cm}^3$).

FNP (μl)	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
0	1,64	0,995
10	1,07	0,996
40	1,28	0,997
160	0,77	0,953

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije.

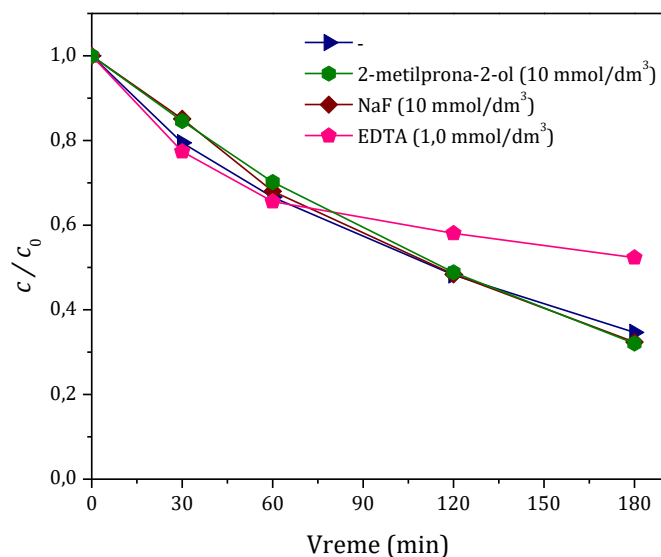
Nakon toga je ispitana fotoliza u prisustvu THF-nC₆₀ (100 µl) ili FNP (40 µl) nanočestica, kao i fotokatalitička razgradnja u prisustvu TiO₂-H/THF-nC₆₀ (0,5 mg/cm³/100 µl) (slika 69). U slučaju fotolize mezotriona u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja i obe vrste nanočestica, prisutna je neznatna razgradnja mezotriona nakon 180 min ozračivanja, pa se može zaključiti da je polazno jedinjenje stabilno pri ovim uslovima. Pored toga, kada se uporede aktivnosti sva tri katalizatora, nemodifikovanog i modifikovanih, može se uočiti da je najmanju aktivnost pokazao TiO₂-H/THF-nC₆₀ (0,5 mg/cm³/100 µl), gde se nakon 180 min ozračivanja 51% polaznog supstrata razgradilo. Sa slike 69 se može primetiti da je efikasnost TiO₂-H/THF-nC₆₀ nešto manja u odnosu na TiO₂-H, pri čemu se može zaključiti da THF-nC₆₀ nije adekvatan senzitizer za TiO₂. Prema istraživanjima Ozawa et al. (2016) elektronska struktura interfejsa C₆₀/TiO₂ karakteriše spoj II reda, koji favorizuje transfer e⁻ sa C₆₀ na TiO₂. Međutim, efikasan e⁻ transfer sa C₆₀ na TiO₂ se dešava samo prilikom ozračivanja UV zračenjem. Još jedan mogući razlog za ograničenu primenu C₆₀ je verovatno hidrofobnost koju poseduje. Za razliku od TiO₂-H/THF-nC₆₀ (0,5 mg/cm³/100 µl), TiO₂-H/FNP (0,5 mg/cm³/40 µl) je pokazao najveću efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, pri čemu je nakon 180 min ozračivanja 65% mezotriona uklonjeno. Naime, kao što je već napisano u Teorijskom delu, adsorbovan fulerenol na TiO₂ stvara površinski kompleks i na taj način aktivira fotokatalitičke osobine TiO₂ u prisustvu zračenja iz vidljivog dela spektra (Park et al., 2009). Suprotno tome, ovaj mehanizam je minimalno prisutan u slučaju C₆₀. Pored toga, FNP je polarna supstanca koja je rastvorljiva u vodi sa velikim afinitetom ka adsorpciji na površini TiO₂ (Djordjevic et al., 2018). Predloženi mehanizam fotosenzitizacije TiO₂ od strane FNP je prikazan u Teorijskom delu na slici 8. Nadalje, zeta potencijal koji utiče na stabilnost čestica za TiO₂-H/FNP iznosi -21 mV, dok je ova vrednost u slučaju TiO₂-H i TiO₂-H/THF-nC₆₀ mnogo manja, -5,6 mV i -1,8 mV. U slučaju TiO₂-H i TiO₂-H/THF-nC₆₀, zbog malog zeta potencijala, prisutna je koagulacija i flokulacija nanočestica. Ova činjenica je dokazana i TEM snimcima gde se vidi da TiO₂-H gradi veće aglomerate sa veličinom od 67 nm do 329 nm, pri čemu sa dodatkom FNP, TiO₂-H ne aglomeriše i veličina čestica iznosi 25 nm (slika 33, Djordjevic et al., 2018). Pored toga, energetski procep za TiO₂-H/FNP je nešto manji, 2,14 eV u odnosu na TiO₂-H i TiO₂-H/THF-nC₆₀ od 2,55 eV i 2,64 eV (Djordjevic et al., 2018).



Slika 69. Efikasnost fotolize mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) bez i sa THF-nC₆₀ ($100 \mu\text{l}$) ili FNP ($40 \mu\text{l}$) i fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO₂-H ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), TiO₂-H/THF-nC₆₀ ($0,5 \text{ mg/cm}^3/100 \mu\text{l}$) ili TiO₂-H/FNP ($0,5 \text{ mg/cm}^3/40 \mu\text{l}$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Da bi se ispitalo da li se fotokatalitička razgradnja odvija preko $\cdot\text{OH}$ -radikala ili h^+ , 2-metilpropan-2-ol, NaF ili EDTA hvatači $\cdot\text{OH}$ -radikala i h^+ , su dodati u suspenziju TiO₂-H/FNP. Naime, nakon 60 min ozračivanja u prisustvu 2-metilpropan-2-ol i NaF efikasnost razgradnje se smanjila u odnosu na sistem bez hvatača (slika 70). Pored toga, u slučaju EDTA nije uočeno smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u prvih 60 min ozračivanja, međutim u daljem periodu ozračivanja smanjena je efikasnost fotokatalitičke razgradnje i zbog toga se može pretpostaviti da se fotokatalitička razgradnja odvija u najvećoj meri preko h^+ .

Nakon toga je ispitan uticaj elektron-akceptora (H_2O_2 i KBrO_3) na fotolizu mezotriona, kao i na fotokatalizu u odsustvu/prisustvu FNP. U slučaju fotolize (slika 71a) pri različitim eksperimentima u prisustvu i odsustvu FNP i H_2O_2 se može uočiti da je polazno jedinjenje stabilno u toku 180 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem.

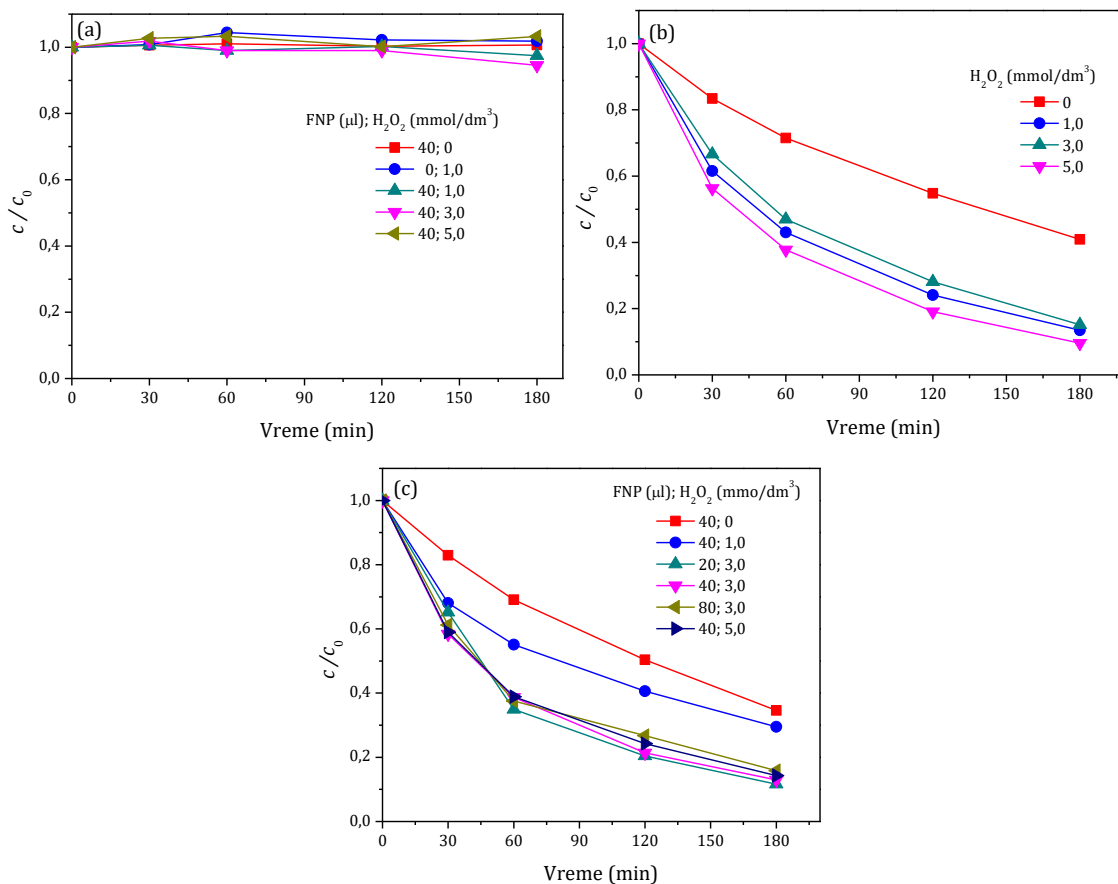


Slika 70. Uticaj hvatača $\bullet\text{OH}$ -radikala ili h^+ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H/FNP}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3/40 \mu\text{l}$) i simuliranog sunčevog zračenja.

S obzirom na to da u odsustvu katalizatora nije uočena razgradnja mezotriona, uticaj H_2O_2 i FNP su ispitani i na sisteme u prisustvu katalizatora $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slika 71b i c). U slučaju $\text{TiO}_2\text{-H}$, H_2O_2 povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje u odnosu na sistem bez prisustva H_2O_2 . Naime, u odsustvu H_2O_2 oko 60% mezotriona se razgradi nakon 180 min, dok je u svim slučajevima uz dodatak H_2O_2 procenat razgradnje mnogo veći. Prisustvo H_2O_2 u koncentraciji od $5,0 \text{ mmol/dm}^3$ je pokazalo najveću efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona uz 91% uklonjenog polaznog jedinjenja. U eksperimentima u kojima je koncentracija H_2O_2 bila manja, $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ i $3,0 \text{ mmol/dm}^3$, nešto manje polaznog jedinjenja je bilo razgrađeno, 87% i 85%. Naime H_2O_2 može da daje $\bullet\text{OH}$ -radikale prema reakcijama 2.40–2.42 i na taj način da poveća efikasnost fotokatalitičke razgradnje.

Nadalje, ispitane su različite koncentracije H_2O_2 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ i $40 \mu\text{l}$ FNP (slika 71). Na osnovu izvedenih eksperimenata (slika 71b) se može zaključiti da je optimalna koncentracija H_2O_2 $3,0 \text{ mmol/dm}^3$. Nakon toga su rađeni eksperimenti pri optimalnoj koncentraciji H_2O_2 , ali uz dodatak različitih zapremina FNP sa ciljem povećanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ i simuliranog sunčevog zračenja. Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da različite zapremine FNP nemaju značajan uticaj na

efikasnost fotokatalitičke razgradnje, mada se kao nešto efikasniji pokazao sistem sa 20 μl FNP.



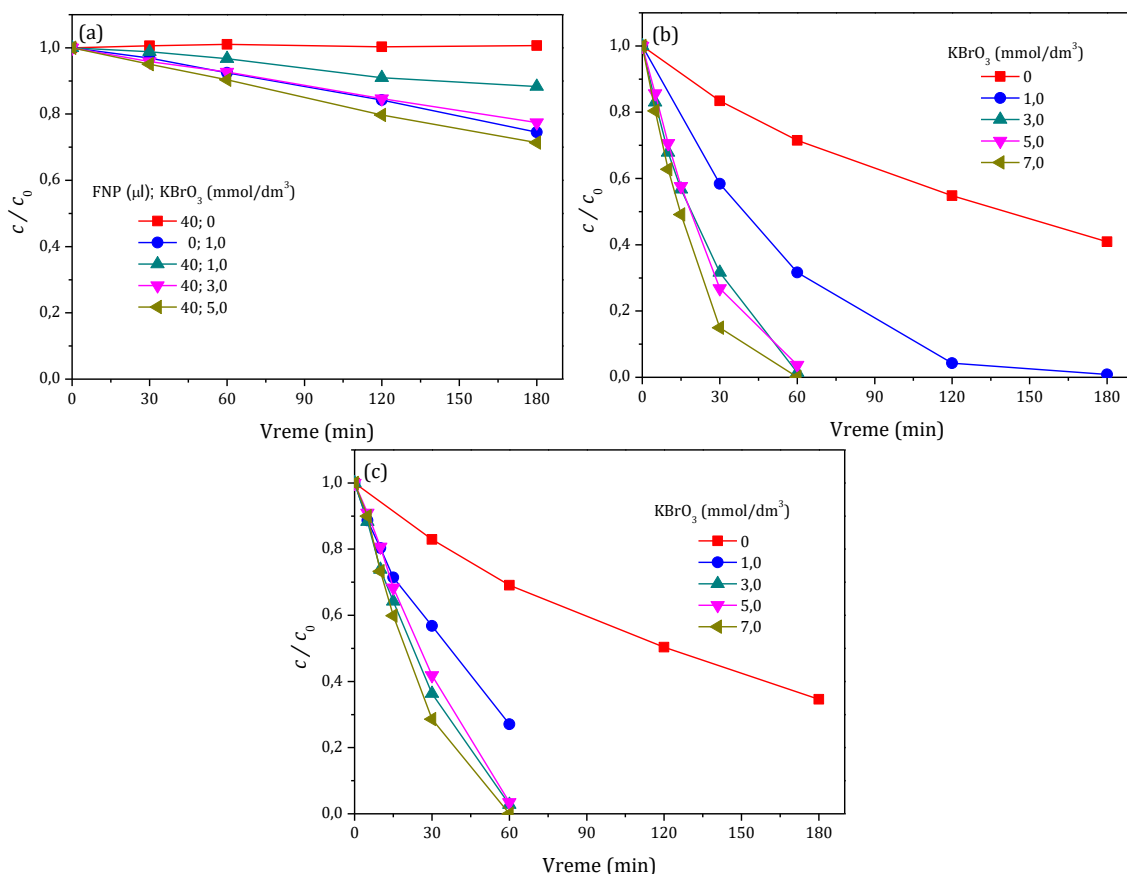
Slika 71. Kinetika ukidanja mezotriona ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja putem: (a) fotolize u odsustvu/prisustvu FNP i H_2O_2 ; (b) fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 ($0,5 \text{ mg}/\text{cm}^3$) i različitih koncentracija H_2O_2 i (c) fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 ($0,5 \text{ mg}/\text{cm}^3$) i različitih koncentracija H_2O_2 i zapremina FNP.

Na sličan način je ispitan i uticaj KBrO_3 na fotolizu ili fotokatalitičku razgradnju mezotriona u odsustvu/prisustvu FNP. U slučaju fotolize mezotriona u prisustvu FNP, KBrO_3 i simuliranog sunčevog zračenja (slika 72a) uočena je veća efikasnost razgradnje u odnosu na eksperimente u kojima je H_2O_2 korišćen. Kada se uporede fotoliza u prisustvu $1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ KBrO_3 i odsustvu/prisustvu FNP, može se primetiti da FNP smanjuje efikasnost razgradnje mezotriona. Međutim, sa povećanjem koncentracije KBrO_3 u prisustvu $40 \mu\text{l}$ FNP, efikasnost razgradnje mezotriona se povećava, pri čemu je najefikasniji sistem sa $5,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ KBrO_3 i $40 \mu\text{l}$ FNP, gde je 30% mezotriona uklonjeno za 180 min ozračivanja.

Nakon toga je ispitan uticaj koncentracije KBrO_3 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ i simuliranog sunčevog zračenja (slika 72b). Sa slike se može videti da dodatak KBrO_3 povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, pri čemu je u slučaju koncentracija 3,0, 5,0 i 7,0 mmol/dm^3 došlo do skoro potpunog uklanjanja mezotriona iz suspenzije nakon 60 min ozračivanja. Veća efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu KBrO_3 je najverovatnije posledica reakcije između BrO_3^- i e^- iz provodne zone (reakcija 2.50), pri čemu se smanjuje rekombinacija parova $e^- - h^+$. Takođe, redukcija BrO_3^- dovodi do nastanka reaktivnih agenasa kao što su BrO_2^- i HOBr (reakcija 2.50) (Abramović et al., 2015; Ahmed et al., 2011; Haque et al., 2006).

Nadalje, ispitan je uticaj dodatka 40 μl FNP na fotokatalitičku razgradnju mezotriona u prisustvu različitih koncentracija KBrO_3 , $\text{TiO}_2\text{-H}$ i simuliranog sunčevog zračenja (slika 72c). Dobijeni rezultati su ukazali na to da se sa povećanjem koncentracije KBrO_3 povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje i u slučaju 3,0, 5,0 and 7,0 mmol/dm^3 KBrO_3 dolazi do skoro potpunog uklanjanja mezotriona nakon 60 min ozračivanja.

Za najefikasnije sisteme u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ određen je stepen mineralizacije nakon 180 min ozračivanja. Iz tabele 45 se može videti da je najmanji stepen mineralizacije prisutan u sistemu sa 5,0 mmol/dm^3 H_2O_2 i $\text{TiO}_2\text{-H}$ (0,5 mg/cm^3), dok je najveći stepen mineralizacije prisutan u sistemu sa 7,0 mmol/dm^3 KBrO_3 i $\text{TiO}_2\text{-H/FNP}$ (0,5 $\text{mg/cm}^3/40 \mu\text{l}$). Ako se uporede sistemi u prisustvu FNP sa onim u odsustvu FNP, može se uočiti da su svi sistemi sa FNP postigli veći stepen mineralizacije.



Slika 72. Kinetika uklanjanja mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja putem: (a) fotolize u odsustvu/prisustvu FNP i KBrO_3 ; (b) fotokatalitičke razgradnje u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i (c) fotokatalitičke razgradnje u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ /FNP ($0,5 \text{ mg/cm}^3/40 \text{ µl}$) i različitih koncentracija KBrO_3 .

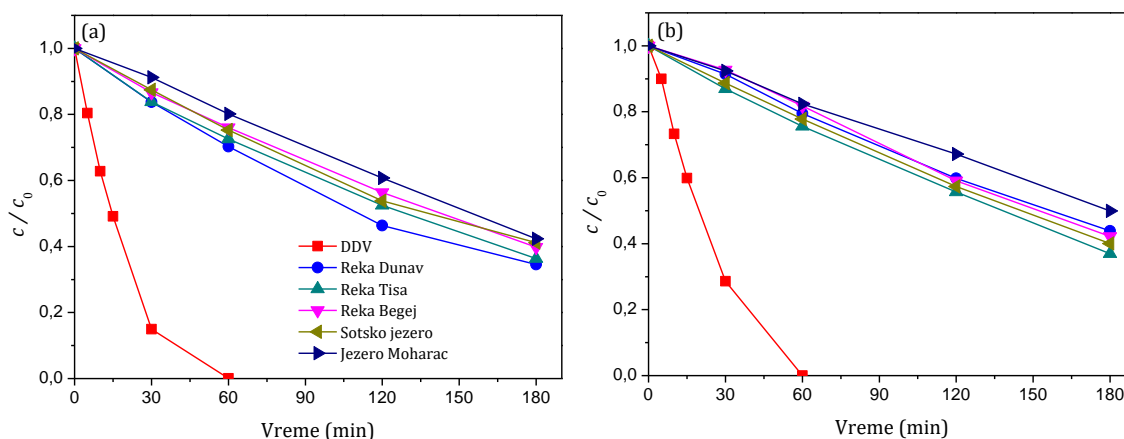
Tabela 45. Stepen mineralizacije mezotriona za najefikasnije sisteme u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Br.	Sistem	Mineralizacija (%)
1.	$5,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$	2,7
2.	$3,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ i 20 µl FNP	12,7
3.	$7,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ KBrO}_3$	29,2
4.	$7,0 \text{ m mol/dm}^3 \text{ KBrO}_3$ i 40 µl FNP	35,8

U cilju ispitivanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u DDV i prirodnim vodama, na osnovu rezultata prethodnih eksperimenata, rađeni su eksperimenti u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ i KBrO_3 bez i sa dodatkom FNP primenom simuliranog sunčevog zračenja. Sa slike 73a i b može se videti da je u slučaju DDV efikasnost fotokatalitičke

razgradnje mnogo veća nego u slučaju prirodnih voda. U slučaju DDV bez/sa FNP za 60 min ozračivanja u sistemu se mezotrion potpuno razgrađuje, dok se u slučaju prirodnih voda za isto vreme ozračivanja razgradi oko 20% polaznog jedinjenja. Naime, može se zaključiti da prirodni sastojci voda (tabela 18) veoma mnogo utiču na efikasnost fotokatalitičke razgradnje.

Ako se uporede dobijeni rezultati (slika 73a i b) može se primetiti da FNP uglavnom utiče na smanjenje efikasnosti razgradnje, a to se može videti i iz izračunatih konstanti brzine reakcija (tabele 46 i 47). Kod oba sistema mezotrion se najsporije uklanja iz jezera Moharač, pri čemu se bez dodatka FNP nakon 180 min razgradi 57,6%, a u slučaju dodatka FNP 50,1%. Dodatak FNP praktično ne utiče na efikasnost razgradnje mezotriona u vodama iz reke Tise i Sotskog jezera, pri čemu se u prvom slučaju nakon 180 min razgradi 65%, a u drugom oko 60% polaznog jedinjenja bez/sa FNP. Kada je u pitanju voda iz reke Begej dodatak FNP smanjuje efikasnost fotokatalitičke razgradnje za 2,4% u odnosu na sistem bez FNP, dok je kod dunavske vode primećeno najveće smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje od 9%.



Slika 73. Kinetika fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV i prirodnim vodama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$): (a) bez FNP i (b) sa FNP ($40 \mu\text{l}$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 46. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV i prirodnim vodama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Prirodne vode	$k' \times 10^2 \text{ (1/min)}^*$	r^{\S}
DDV	4,756 [◊]	0,999
Reka Dunav	0,642	0,997
Reka Tisa	0,533	0,999
Reka Begej	0,477	0,999
Sotsko jezero	0,520	0,996
Jezero Moharač	0,422	0,990

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

◊ izračunato nakon prvih 15 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

Tabela 47. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u DDV i prirodnim vodama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 (7 mmol/dm^3) i FNP ($40 \mu\text{l}$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Prirodne vode	$k' \times 10^2 \text{ (1/min)}^*$	r^{\S}
DDV	3,485 [◊]	0,972
Reka Dunav	0,437	0,989
Reka Tisa	0,488	0,999
Reka Begej	0,449	0,968
Sotsko jezero	0,466	0,995
Jezero Moharač	0,337	0,996

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

◊ izračunato nakon prvih 15 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

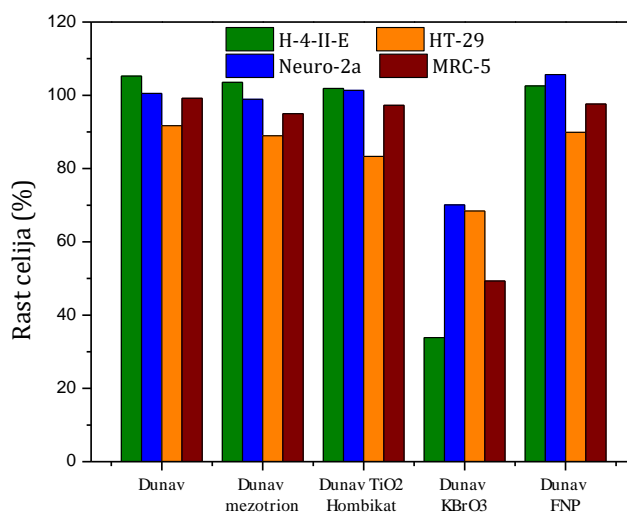
Za procenu mineralizacije i toksičnosti izabrana je voda iz reke Dunav iz razloga što se mezotrion najefikasnije uklanja iz pomenute vode bez dodatka FNP i zbog toga što dodatak FNP najviše utiče na smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje.

Procenat mineralizacije je, kao što je rečeno, ispitan u dunavskoj vodi u prisustvu $0,5 \text{ mg/cm}^3 \text{ TiO}_2\text{-H}$ i $7,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ KBrO}_3$ za oba sistema, odnosno bez i sa dodatkom FNP, pri čemu su rezultati ukazali na to da nakon 180 min ozračivanja ni u jednom

sistemu praktično nije došlo do mineralizacije primenom simuliranog sunčevog zračenja.

U cilju procene citotoksičnosti mezotriona i nastalih intermedijera u toku fotokatalitičke razgradnje u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$, KBrO_3 bez/sa FNP primenom simuliranog sunčevog zračenja, ispitan je *in vitro* rast ćelijskih linija H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5. Najpre je određena citotoksičnost vode iz reke Dunav i mezotriona u dunavskoj vodi, a nakon toga citotoksičnost slepih proba (slika 74). Nađeno je da voda iz reke Dunav inhibira rast ćelija u slučaju ćelijskih linija HT-29 i MRC-5 za 8,3% i 0,8%. U slučaju ćelijskih linija H-4-II-E i Neuro-2a dolazi do stimulacije rasta ćelija, pri čemu u prvom slučaju vrednost iznosi 5,2%, a u drugom slučaju je neznatna i iznosi 0,5% (slika 74). Prisustvo mezotriona u dunavskoj vodi za ćelijske linije H-4-II-E i Neuro-2a, dovelo je do stimulacije rasta ćelija od 3,5% i 1,1%. Međutim, u slučaju ćelijskih linija HT-29 i MRC-5 mezotrion dovodi do inhibicije rasta ćelija od 11,1 i 5,0%.

Određena je i citotoksičnost slepih proba, odnosno vode iz reke Dunav sa $\text{TiO}_2\text{-H}$, KBrO_3 i FNP (slika 74). Naime, u slučaju slepe probe u kojoj je prisutan $\text{TiO}_2\text{-H}$ uočena je stimulacija rasta ćelija od 1,9%, odnosno 1,3% za ćelijske linije H-4-II-E i Neuro-2a, kao i inhibicija ćelijskog rasta od 2,7% za MRC-5, odnosno od 16,7% u slučaju HT-29.



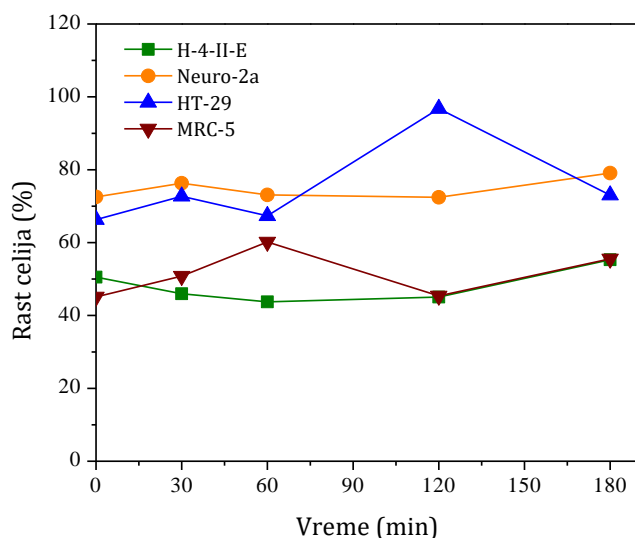
Slika 74. Citotoksična aktivnost dunavske vode, mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u dunavskoj vodi i dunavske vode sa dodatkom: $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$) i FNP ($40 \mu\text{l}$) na različitim ćelijskim linijama.

Najveća citotoksičnost na svim ćelijskim linijama je uočena u slučaju slepe probe gde je prisutan KBrO_3 , pri čemu se kao najosetljivija ćelijska linija pokazala H-4-II-E, gde

inhibicija rasta ćelija iznosi 66,2%. Naime, kod ostalih ćelijskih linija inhibicija rasta ćelija je nešto manja nego u slučaju H-4-II-E, ali takođe je dosta izražena i iznosi 29,9% za Neuro-2a, 31,6% za HT-29 i 50,8% za MRC-5.

FNP u vodi iz reke Dunav je pokazao neznatnu citotoksičnost u slučaju ćelijskih linija H-4-II-E, Neuro-2a i MRC-5, pri čemu je u prva dva slučaja uočena stimulacije rasta ćelijskih linija od 2,6% i 5,7%, a u trećem slučaju inhibicija rasta ćelija od 2,4%. Najveća citotoksičnost u slučaju FNP se pokazala kod ćelijske linije HT-29, gde je uočena inhibicija rasta ćelija od 10,1% (slika 74).

Na slici 75 i u tabeli 48 je prikazana citotoksičnost mezotriona i fotodegradacionih intermedijera nastalih u dunavskoj vodi tokom različitih vremena ozračivanja pomoću simuliranog sunčevog zračenja u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ i elektron-akceptora KBrO_3 . Za navedena ispitivanja korišćene su gore pomenute ćelijske linije. Rezultati ukazuju na to da se pri različitim vremenima ozračivanja pojavljuju intermedijeri koji u manjoj ili većoj meri inhibiraju rast ćelija. Pre početka ozračivanja, najmanja citotoksičnost je prisutna kod ćelijske linije Neuro-2a, gde je uočena inhibicija rasta ćelija od 24,5%, a najveća na ćelijskoj liniji MRC-5, gde inhibicija rasta ćelija iznosi 54,9%. Najmanja inhibicija rasta ćelija od 3,2% je uočena kod ćelijske linije HT-29 nakon 120 min ozračivanja. Najveća citotoksičnost je uočena u slučaju ćelijske linije H-4-II-E nakon 60 min ozračivanja, gde je primećena inhibicija rasta ćelija od 56,2%. Najveću osetljivost je pokazala ćelijska linija H-4-II-E, pri čemu je uočena inhibicija rasta ćelija pri svim vremenima ozračivanja od oko 50%. Naime, kod ćelijske linije H-4-II-E može se uočiti da se inhibicija rasta ćelija povećava sa vremenom ozračivanja, pri čemu je nakon 120 i 180 min ozračivanja inhibicija rasta ćelija manja. Sličan trend se može uočiti i kod ćelijske linije Neuro-2a, međutim kod ove ćelijske linije je pri svim vremenima ozračivanja uočena inhibicija rasta ćelija manja od 30%, a najmanja inhibicija od 20,9% dobijena je nakon 180 min ozračivanja.



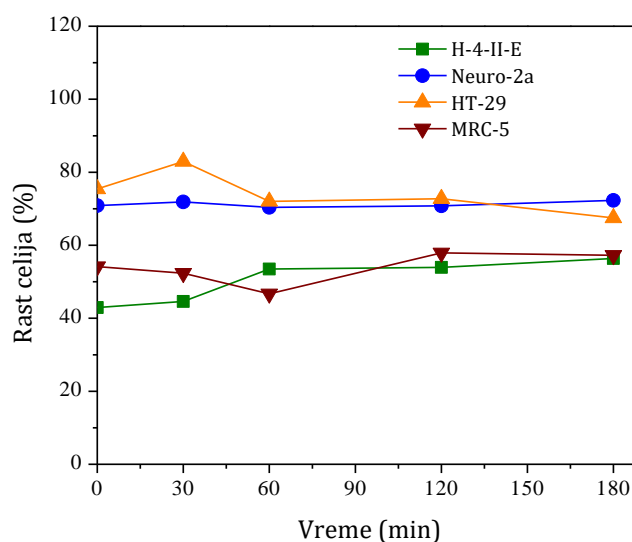
Slika 75. Citotoksična aktivnost mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih u dunavskoj vodi tokom fotokatalitičke razgradnje na različitim ćelijskim linijama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 48. Citotoksičnost mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i fotodegradacionih intermedijera nastalih u dunavskoj vodi na različitim ćelijskim linijama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja

Vreme ozračivanja (min)	Ćelijske linije			
	H-4-II-E (%)	Neuro-2a (%)	HT-29 (%)	MRC-5 (%)
0	49,5	24,5	33,7	54,9
30	54,0	23,7	27,3	49,2
60	56,2	26,9	32,6	39,8
120	54,9	27,6	3,2	54,6
180	44,7	20,9	27,0	44,5

Nakon toga je procenjen uticaj FNP na citotoksičnost mezotriona i fotodegradacionih intermedijera u vodi iz reke Dunav, nastalih tokom različitih vremena ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem, u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ i elektron-akceptora KBrO_3 (slika 76, tabela 49). Naime, može se videti da u slučaju ćelijske linije Neuro-2a fotodegradacioni intermedijeri nemaju nikakav uticaj na citotoksičnost sistema, jer inhibicija rasta ćelija pri svim vremenima ozračivanja iznosi 29%. Međutim, kod ostalih ćelijskih linija pri različitim vremenima ozračivanja u zavisnosti od nastalih

intermedijera uočena je manja ili veća inhibicija rasta ćelija. Pre početka ozračivanja najveća inhibicija rasta ćelija je primećena u slučaju ćelijske linije H-4-II-E od 57,1%, dok je najmanja inhibicija uočena u slučaju ćelijske linije HT-29 od 24,6%. Najmanja inhibicija rasta ćelija je uočena na ćelijskoj liniji HT-29 od 17,1% nakon 30 min ozračivanja, međutim nakon toga se inhibicija rasta ćelija povećava i nakon 180 min ozračivanja iznosi 32,5%. U slučaju ćelijske linije H-4-II-E se može uočiti da je najveća inhibicija rasta ćelija prisutna pre početka ozračivanja, pri čemu tokom daljeg perioda ozračivanja inhibicija rasta ćelija opada, gde nakon 180 min ozračivanja inhibicija rasta ćelija iznosi 43,6%. Kod ćelijske linije MRC-5 je uočeno povećanje inhibicije rasta ćelija sa vremenom ozračivanja do 53,3% nakon 60 min ozračivanja, gde nakon toga inhibicija rasta ćelija opada do 42% nakon 180 min ozračivanja (slika 76, tabela 49).



Slika 76. Citotoksična aktivnost mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih u dunavskoj vodi tokom fotokatalitičke razgradnje na različitim ćelijskim linijama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$), FNP ($40 \mu\text{l}$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Na slici 77 su upoređeni citotoksični efekti mezotriona i fotodegradacionih intermedijera nastalih u dunavskoj vodi tokom različitih vremena ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$, elektron-akceptora KBrO_3 bez/sa dodatkom FNP na različitim ćelijskim linijama.

Tabela 49. Citotoksičnost mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i fotodegradacionih intermedijera nastalih u dunavskoj vodi na različitim ćelijskim linijama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$), FNP ($40 \mu\text{l}$) i simuliranog sunčevog zračenja.

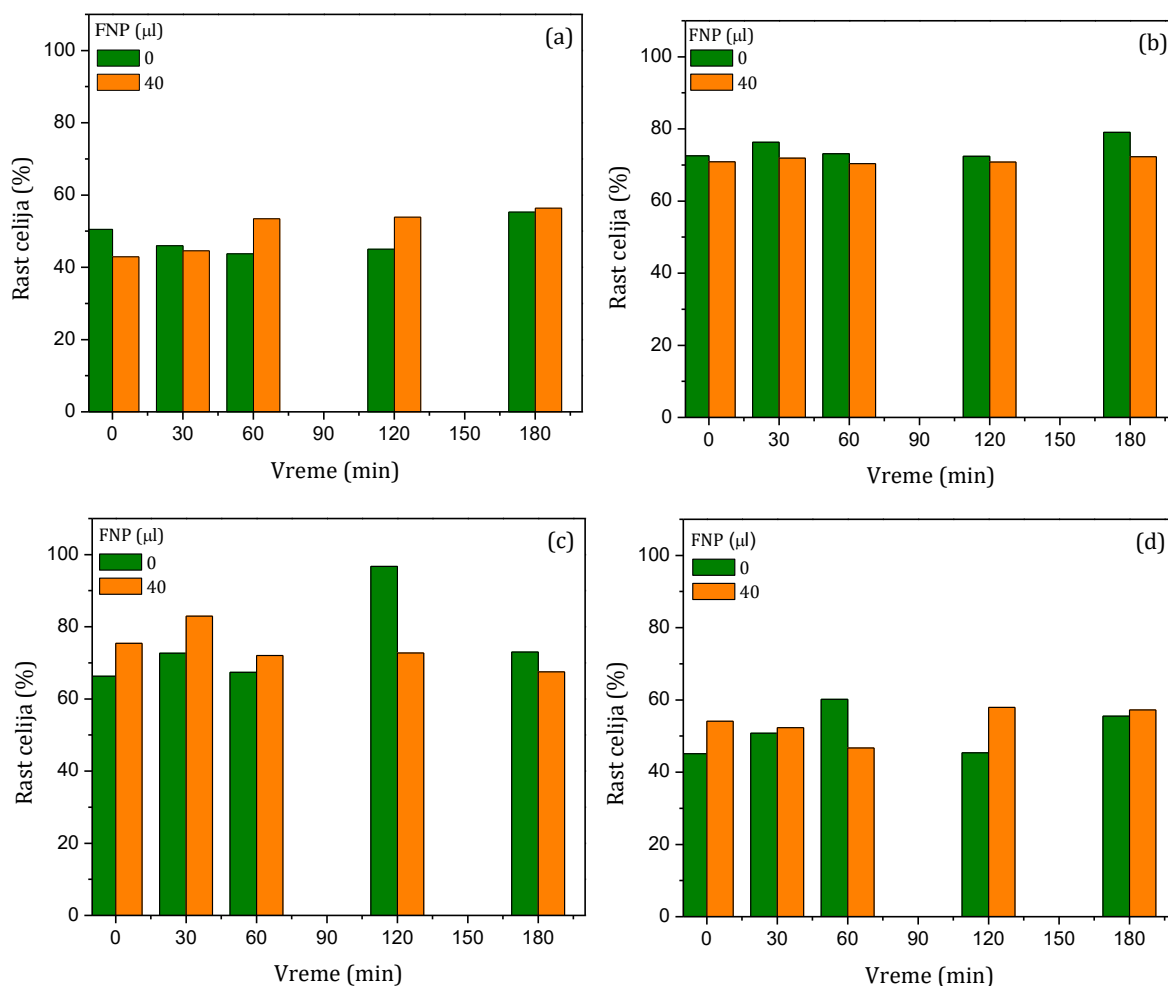
Vreme ozračivanja (min)	Ćelijske linije			
	H-4-II-E (%)	Neuro-2a (%)	HT-29 (%)	MRC-5 (%)
0	57,1	29,1	24,6	45,9
30	55,4	28,1	17,1	47,6
60	46,5	29,6	28,0	53,3
120	46,1	29,2	27,2	42,1
180	43,6	27,7	32,5	42,8

Sa slike 77a se može videti da pre početka ozračivanja na ćelijskoj liniji H-4-II-E sistem bez FNP pokazuje manju inhibiciju rasta ćelija od sistema sa FNP. Nakon 30 min ozračivanja se na ovoj ćelijskoj liniji može uočiti slična citotoksičnost kod oba sistema bez/sa dodatkom FNP, a nakon 60 i 120 min ozračivanja inhibicija rasta ćelija u slučaju sistema sa FNP je dosta manja nego u slučaju sistema bez FNP. Međutim, nakon 180 min ozračivanja opet se uočava slična citotoksičnost u slučaju oba sistema. Naime, pre početka i nakon 30 min ozračivanja kod sistema bez dodatka FNP na ćelijskoj liniji H-4-II-E se uočava manja inhibicija rasta ćelija u odnosu na sistem sa FNP. Međutim, nakon 60, 120 i 180 min ozračivanja situacija je obrnuta.

Ako se uporedi citotoksičnost smeše mezotriona i fotodegradacionih intermedijera na ćelijskoj liniji Neuro-2a bez/sa dodatkom FNP (slika 77b), može se primetiti da je pri svim vremenima ozračivanja sistem bez FNP pokazao nešto manju inhibiciju rasta ćelija od sistema sa dodatkom FNP. Pre početka ozračivanja se može u oba slučaja uočiti nešto veća inhibicija rasta ćelija u odnosu na onu dobijenu nakon 30 min ozračivanja, da bi se nakon 60 i 120 min ozračivanja inhibicija povećala, a zatim ponovo opada nakon 180 min ozračivanja i ujedno dostiže najmanju vrednost. Najveća razlika u citotoksičnosti između sistema bez i sa dodatkom FNP se javlja nakon 180 min ozračivanja, pri čemu je sistem sa FNP pokazao veću inhibiciju rasta ćelija.

U slučaju ćelijske linije HT-29 (slika 77c) inhibicija rasta ćelija je do 60 min ozračivanja manja u slučaju sistema sa dodatkom FNP, a nakon toga je primećena veća inhibicija rasta ćelija u sistemu sa dodatkom FNP. Najveća razlika u inhibiciji rasta ćelija

između sistema bez i sa dodatkom FNP se može uočiti nakon 120 min ozračivanja, gde sistem bez dodatka FNP neznatno inhibira rast ćelija.



Slika 77. Poređenje citotoksične aktivnosti mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih u dunavskoj vodi tokom fotokatalitičke razgradnje u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$), KBrO_3 ($7,0 \text{ mmol/dm}^3$) bez/sa FNP ($40 \mu\text{l}$) i simuliranog sunčevog zračenja na ćelijskim linijama: (a) H-4-II-E; (b) Neuro-2a; (c) HT-29 i (d) MRC-5.

Na ćelijskoj liniji MRC-5 (slika 77d) se može uočiti da je pre početka ozračivanja manja inhibicija rasta ćelija prisutna u sistemu sa dodatkom FNP, pri čemu do 60 min ozračivanja inhibicija rasta ćelija u sistemu sa dodatkom FNP raste, a bez dodatka FNP opada. Nakon 120 min ozračivanja u sistemu bez dodatka FNP inhibicija ćelija raste, a nakon 180 min ozračivanja opada. U slučaju dodatka FNP inhibicija rasta ćelija opada nakon 120 min ozračivanja i nakon 180 min ostaje skoro nepromenjena. Najveća razlika u inhibiciji rasta ćelija između sistema bez i sa dodatkom FNP se može uočiti pri

vremenu ozračivanja od 60 min, gde manju inhibiciju rasta ćelija pokazuje sistem bez dodatka FNP.

Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da se u većini slučajeva u sistemima sa dodatkom FNP uočava manja inhibicija rasta ćelija u odnosu na sistem bez FNP, osim u slučaju ćelijske linije Neuro-2a gde se uočava manja inhibicija rasta ćelija pri svim vremenima ozračivanja u sistemu bez dodatka FNP. Najveća razlika u procentima inhibicije rasta ćelija između sistema bez i sa dodatkom FNP se uočava u slučaju ćelijske linije HT-29.

4.2.3. Potpuni faktorialni dizajn eksperimenata fotokatalitičke razgradnje mezotriona

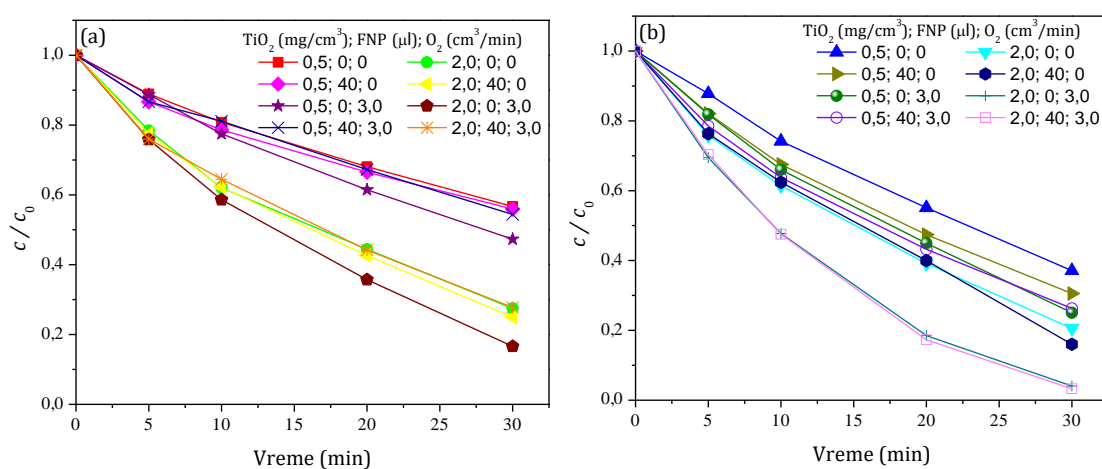
(Lazarević et al., 2019b)

Konvencionalni način optimizacije određenog sistema je jednovarijantna metoda, odnosno jedan parametar koji utiče na sistem se menja dok je vrednost ostalih konstantna. Za razliku od ovog pristupa, u faktorijskom dizajnu eksperimenata vrednost svih parametara koji utiču na sistem se menja istovremeno, pri čemu se na ovaj način mogu proceniti uticaji interakcija od značaja. Način na koji se eksperimentalni dizajn postavlja, kao i nivoi potpunog faktorijskog dizajna su objašnjeni u Teorijskom delu u potpoglavlju 2.7.1.

Da bi se procenili uticaji glavnih faktora i interakcija, izabrano je četiri parametra (tabela 24) na nižem (-) i višem (+) nivou, pri čemu je izvedeno 16 eksperimenata prema tabeli 25. Redosled eksperimenata je bio nasumičan da bi se ispunio statistički uslov o nezavisnom posmatranju. Kao odgovori (tabela 25) za analizu potpunog faktorijskog dizajna su korišćeni efikasnost fotokatalitičke razgradnje (%) mezotriona i prividna konstanta brzine reakcije (k') nakon 30 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem.

Uticaj masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ je ispitan pri nižem ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i višem ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) nivou i sa slike 78 se može zaključiti da masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ pri dva nivoa koncentracije KBrO_3 ima različit uticaj. Uticaj masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ pri koncentraciji KBrO_3 od $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ ukazuje na to da postoji razlika između efikasnosti uklanjanja mezotriona pri koncentracijama $\text{TiO}_2\text{-H}$ od $0,5$ i $2,0 \text{ mg/cm}^3$, pri

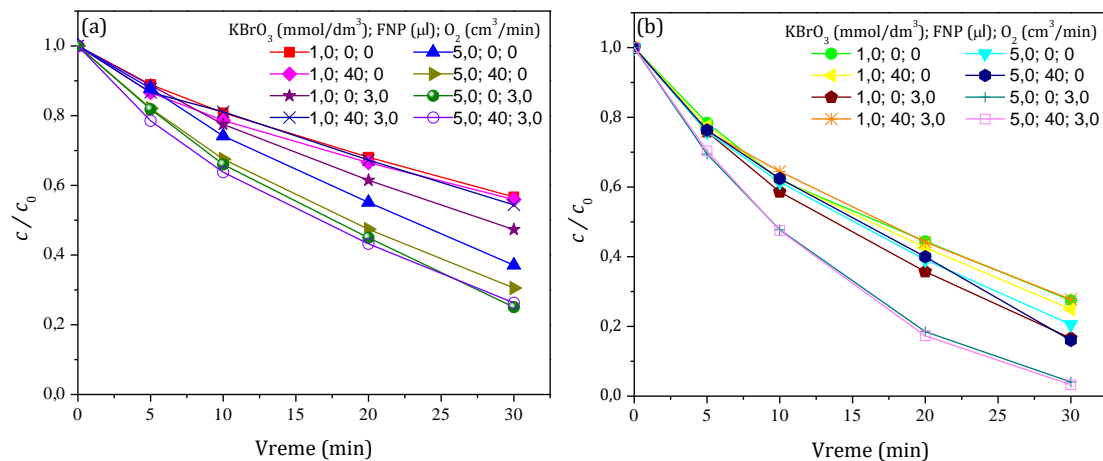
čemu je efikasnost u drugom slučaju veća. U oba slučaja (0,5 i 2,0 mg/cm³ TiO₂-H) produvanje O₂ povećava, dok prisustvo FNP smanjuje efikasnost uklanjanja mezotriona (slika 78a). Međutim, u slučaju koncentracije KBrO₃ od 5,0 mmol/dm³ ne postoji granica između koncentracija of 0,5 i 2,0 mg/cm³ TiO₂-H, pri čemu različiti parametri sistema manje ili više utiču na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona. Naime, u slučaju 0,5 mg/cm³ TiO₂-H, dodatak FNP i produvanje O₂ povećava efikasnost uklanjanja mezotriona, dok u slučaju 2,0 mg/cm³ prisustvo FNP nema uticaja, ali produvanje O₂ povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona.



Slika 78. Uticaj različitih parametara na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) pri: (a) 1,0 i (b) 5,0 mmol/dm³ KBrO₃ u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja.

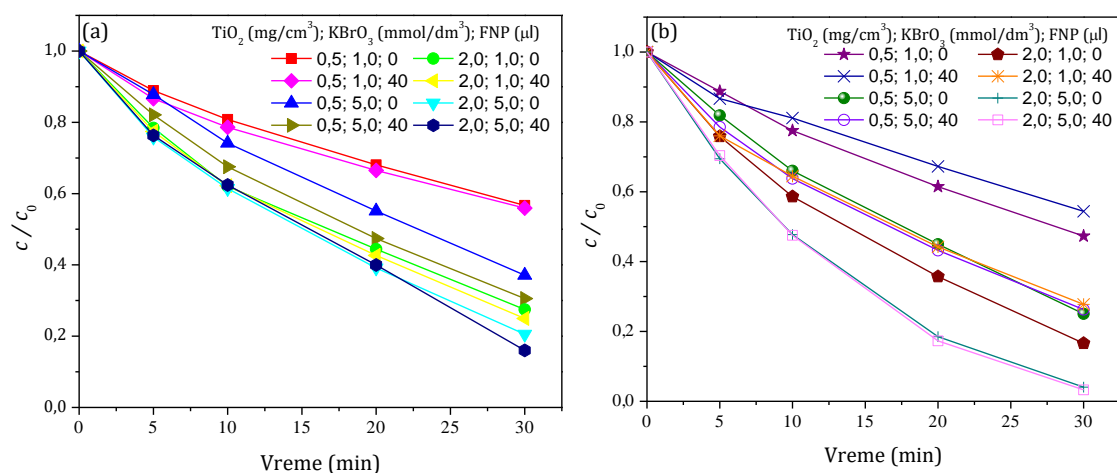
Dva nivoa koncentracija KBrO₃ su ispitana i efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona su upoređene pri dva nivoa masene koncentracije TiO₂-H (slika 79). U slučaju masene koncentracije TiO₂-H od 0,5 mg/cm³ (slika 79a), koncentracija KBrO₃ od 5,0 mmol/dm³ povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona u poređenju sa koncentracijom KBrO₃ od 1,0 mmol/dm³. Prisustvo FNP i produvanje O₂ pri koncentraciji KBrO₃ od 5,0 mmol/dm³ neznatno povećavaju efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, dok u slučaju koncentracije KBrO₃ od 1,0 mmol/dm³ produvanje O₂ povećava, dok prisustvo FNP smanjuje ili nema uticaj na uklanjanje mezotriona. Sistem sa masenom koncentracijom TiO₂-H od 2,0 mg/cm³ sa koncentracijom KBrO₃ od 5,0 mmol/dm³, produvanjem O₂ u prisustvu/odsustvu FNP je pokazao najveću efikasnost uklanjanja mezotriona (slika 79b). Nadalje, u slučaju

masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ od $2,0 \text{ mg/cm}^3$ pri obe koncentracije KBrO_3 , FNP smanjuje ili nema uticaj, dok prodivavanje O_2 povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona (slika 79b). Konačno, može se zaključiti da koncentracija KBrO_3 ima nešto veći uticaj na efikasnost razgradnje pri $0,5 \text{ mg/cm}^3$ nego pri $2,0 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$.



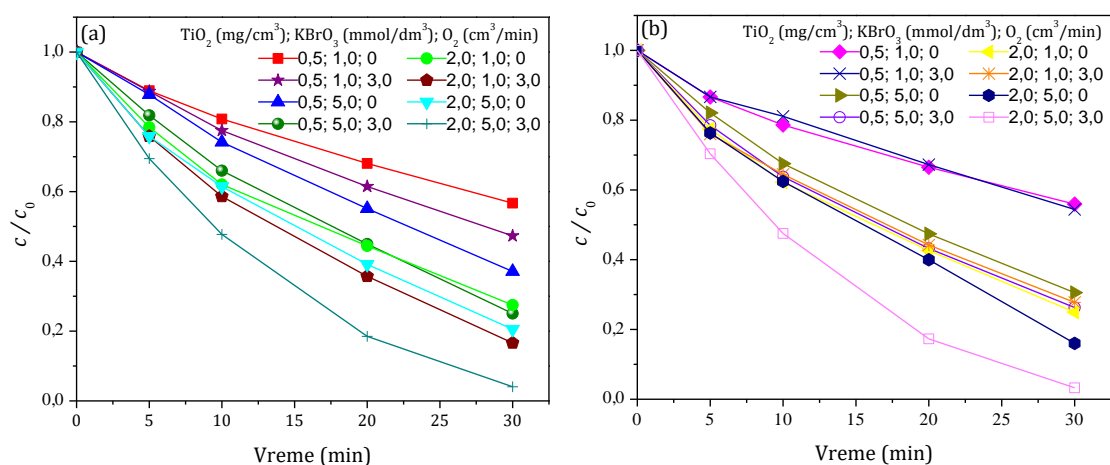
Slika 79. Uticaj različitih parametara na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) pri: (a) $0,5$ i (b) $2,0 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$ u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja.

Uticaj odsustva/prisustva FNP na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona je procenjen u sistemima bez/sa prodivavanjem O_2 (slika 80). Sa slike 80a se može videti da bez prodivavanja O_2 , dodatak FNP pokazuje nezatno povećanje efikasnosti razgradnje mezotriona. Nadalje, u svim eksperimentima sa prodivavanjem O_2 (slika 80b) prisustvo FNP nema značajan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, osim u slučaju $0,5$ i $2,0 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$ i $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ KBrO_3 , gde smanjuje efikasnost razgradnje.



Slika 80. Uticaj različitih parametara na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$): (a) bez i (b) sa produvanjem O_2 ($3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$) u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja.

Da bi se ispitaio uticaj produvanja O_2 , efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona je procenjena u sistemima u odsustvu/prisustvu FNP (slika 81). Sa slike 81a se može uočiti da produvanje O_2 povećava efikasnost razgradnje u svim slučajevima u odsustvu FNP. Najveće povećanje efikasnosti razgradnje se može uočiti u slučaju $2,0 \text{ mg}/\text{cm}^3 \text{ TiO}_2\text{-H}$ i $5,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ KBrO}_3$. U eksperimentima gde je dodat FNP (slika 81b), produvanje O_2 ima veoma mali ili neznan uticaj, osim u slučaju $2,0 \text{ mg}/\text{cm}^3 \text{ TiO}_2\text{-H}$ i $5,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3 \text{ KBrO}_3$, gde povećava efikasnost razgradnje.



Slika 81. Uticaj različitih parametara na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u: (a) odsustvu i (b) prisustvu FNP primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Na osnovu dobijenih odgovora izračunati su efekti (tabela 50) za faktore i interakcije. Iz statističke analize dobijenih rezultata (tabela 50) se može videti da u slučaju efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona (%) sedam glavnih faktora i interakcija utiču na sistem. Naime, masena koncentracija TiO₂-H (A) i koncentracija KBrO₃ (B) imaju najveći uticaj na sistem, dok nešto manji uticaj imaju prodivavanje O₂ (D) i interakcije AB, CD, BD i BC. Iz statističke analize dobijenih rezultata (tabela 50) se može videti da u slučaju k' osam parametara utiče na sistem. Najveći uticaj na sistem imaju masena koncentracija TiO₂-H i interakcija između koncentracije KBrO₃ i prodivavanja O₂ (BD), dok manji uticaj na sistem imaju glavni faktori D i C i interakcije AC, AD, ACD i ABC. Razlika u značajnim faktorima između korišćenih odgovora je posledica toga da se u prvom slučaju uzima procenat razgradnje nakon 30 min ozračivanja, a u drugom slučaju k' koja je izračunata eksponencijalnim fitovanjem rezultata dobijenih u različitim vremenskim intervalima.

Tabela 50. Izračunati efekti, koeficijenti i p -vrednosti za efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona (%) i k' .

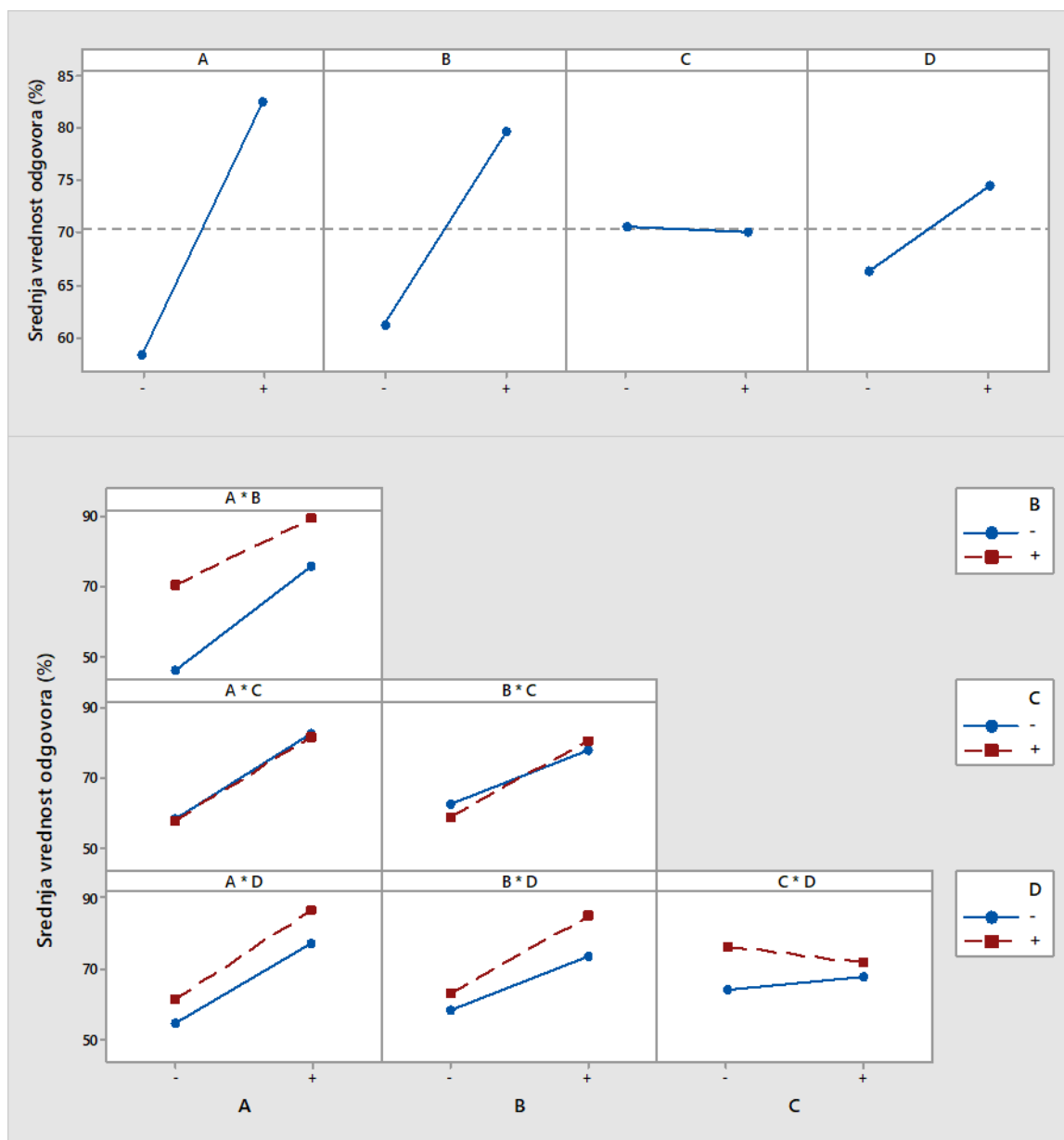
	Odgovor (%)			Odgovor (k')		
	Efekti	Koeficijenti	p -vrednost	Efekti	Koeficijenti	p -vrednost
Model		70,37	< 0,01*		4,00	< 0,01*
A	24,06	12,03	< 0,01*	1,10	0,85	< 0,01*
B	18,54	9,27	< 0,01*	0,16	0,08	0,16
C	-0,56	-0,28	0,61	0,38	0,19	< 0,01*
D	8,06	4,03	< 0,01*	0,52	0,26	< 0,01*
AB	-5,28	-2,64	< 0,01*	-0,02	-0,01	0,87
AC	-0,29	-0,14	0,79	-0,77	-0,39	< 0,01*
AD	1,24	0,62	0,28	0,62	0,31	< 0,01*
BC	3,19	1,59	0,02*	0,03	0,02	0,76
BD	3,31	1,66	0,01*	1,22	0,61	< 0,01*
CD	-4,14	-2,07	< 0,01*	0,04	0,02	0,70
ABC	0,31	0,16	0,78	-0,40	-0,20	< 0,01*
ABD	1,94	0,97	0,10	0,11	0,06	0,31
ACD	-0,21	-0,11	0,84	0,45	0,22	< 0,01*

Tabela 50. *Nastavak*

BCD	1,26	0,63	0,27	0,18	0,09	0,13
ABCD	1,24	0,62	0,28	-0,03	-0,02	0,76

* signifikantni faktori prema nivou značajnosti od $p < 0,05$.

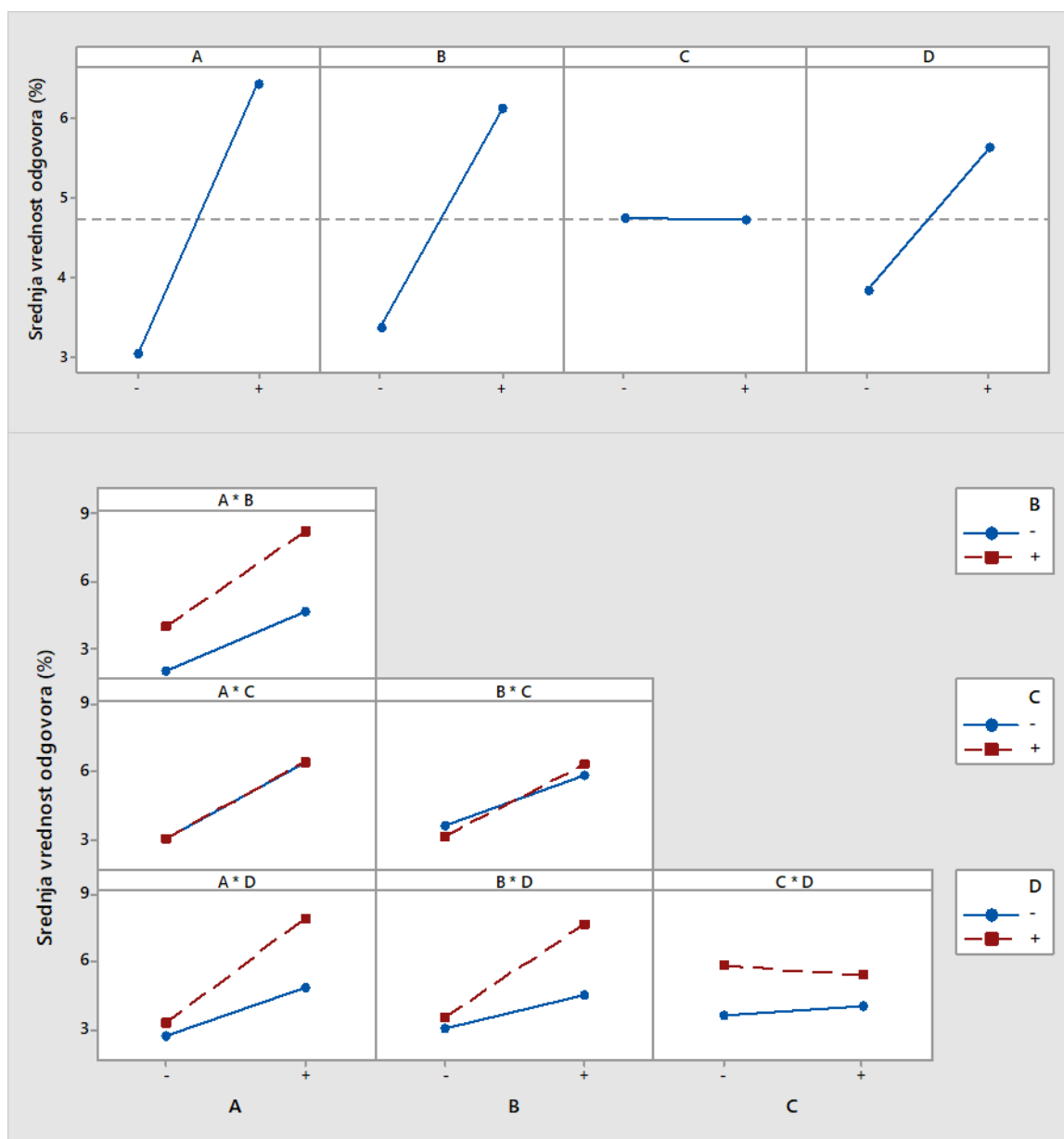
Grafici za glavne faktore i interakcije ukazuju na to kako niži i viši nivoi faktora utiču na odgovor sistema. Sa slike 82 se može uočiti da viši nivo faktora utiče na povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona u slučaju masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$, koncentracije KBrO_3 i produvanja O_2 . Dodatak FNP u suspenziju pokazuje negativni (statistički neznačajan) uticaj, odnosno u njegovom prisustvu odgovor sistema je nešto manji. Interakcija između faktora A i B (slika 82) ukazuje na to da pri nižem nivou masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ (A) postoji veći uticaj koncentracije KBrO_3 (B) u odnosu na viši nivo faktora A. Ova činjenica se može objasniti adsorpcijom formiranih Br^- na površini katalizatora, pri čemu na taj način ulaze u kompeticiju sa supstratom za aktivna mesta na katalizatoru (Muruganandham i Swaminathan, 2006). Međutim, u oba slučaja veća koncentracija KBrO_3 povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona. Nadalje, kod interakcija BC se može uočiti da prisustvo FNP ima negativan uticaj pri nižoj koncentraciji KBrO_3 i pozitivan efekat pri višoj koncentraciji KBrO_3 . U slučaju interakcije BD veći uticaj je prisutan pri većoj koncentraciji KBrO_3 , pri čemu u oba slučaja produvanje O_2 pozitivno utiče na odgovor. Pored toga, interakcija CD ukazuje na veći uticaj produvanja O_2 u odsustvu FNP, u odnosu na prisustvo FNP. Uočava se pozitivan i negativan uticaj FNP u odsustvu i prisustvu produvanja O_2 . Može se zaključiti da postoji negativan sinergistički efekat između ova dva faktora. Interakcije koje nisu pokazale statistički značajan uticaj na sistem su AC i AD.



Slika 82. Grafički prikaz glavnih faktora (gore) i interakcija (dole) za efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona (%).

Rezultati za glavne faktore i interakcije za k' kao odgovor (slika 83) ukazuju na to da najveći pozitivan uticaj ima masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$. Dalje, manji, ali ipak značajan uticaj, u skladu sa 95% pouzdanosti, imaju prodivavanje O_2 i FNP. Pored toga, uticaj koncentracije KBrO_3 nema značajan uticaj prema analizi varijanse i veličini uticaja prikazanih na slici 83. Nadalje, interakcije koje takođe nemaju statistički značajan uticaj na k' su AB, BC i CD. Jedna od značajnih interakcija je AC, gde se sa slike 82 može primetiti da povećanje masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ ima veći uticaj u sistemu bez FNP, pri čemu prisustvo FNP povećava k' pri niskom nivou masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$. S

druge strane, povećanje masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ pokazuje veći uticaj u sistemu sa produvanjem O_2 u odnosu na sistem bez produvanja O_2 . Naime, može se pretpostaviti da se adsorpciono-desorpciona ravnoteža postiže efikasnije produvanjem O_2 , što je i razlog povećanja k' . Takođe, produvanje O_2 dodatno meša suspenziju i sprečava proces agregacije čestica TiO_2 . Pored toga, može se primetiti da u slučaju veće koncentracije KBrO_3 , produvanje O_2 povećava, dok odsustvo produvanja O_2 smanjuje k' . Jedan od razloga može biti adsorpcija formiranih jona Br^- na površini katalizatora, čime zauzimaju aktivna mesta i smanjuju k' , u odsustvu produvanja O_2 .



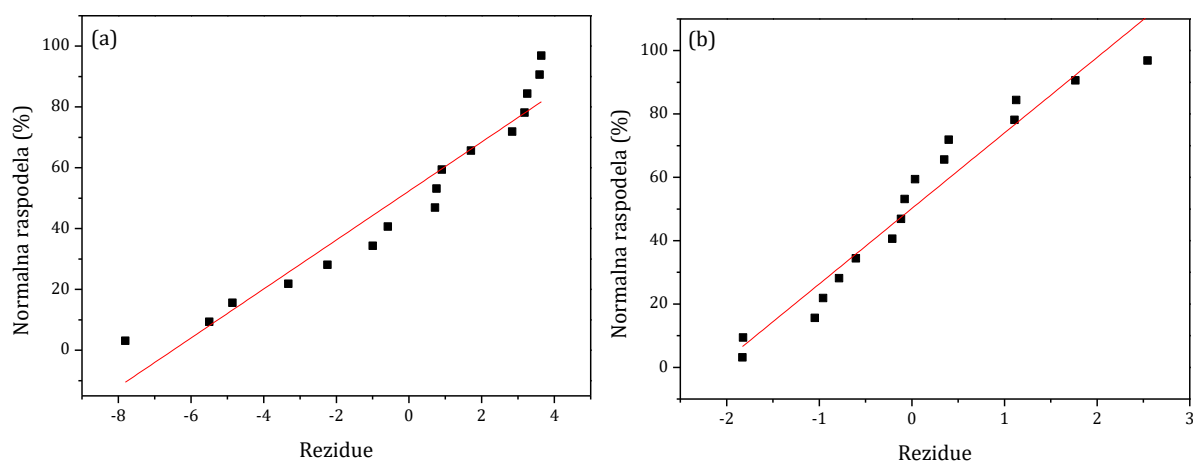
Slika 83. Grafički prikaz glavnih faktora (gore) i interakcija (dole) za k' .

Na osnovu analize varijanse predložena su dva regresiona modela (jednačine 4.1 za efikasnost fotokatalitičke razgradnje i 4.2 za k') uz pomoć kojih su izračunate modelom predviđene vrednosti odgovora:

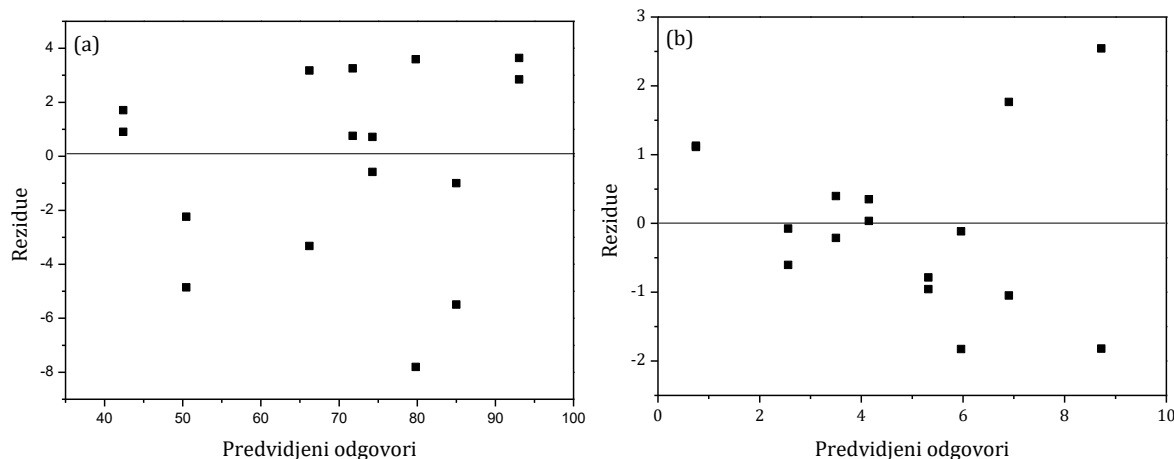
$$Y = 70,37 + 12,03A + 9,27B + 4,03D - 2,64AB + 1,59BC + 1,656BD - 2,07CD \quad (4.1)$$

$$Y = 4,00 + 0,85A + 0,19C + 0,26D - 0,39AC + 0,31AD + 0,61BD - 0,20ABC + 0,22ACD \quad (4.2)$$

Za validaciju regresionog modela, izračunate su rezidualne greške (razlika između vrednosti odgovora dobijenih iz eksperimentalnih podataka i predviđenih modelima) i napravljen je grafik normalne distribucije u odnosu na rezidualnu grešku (slika 84). Bliska raspodela tačaka pravoj liniji (koeficijent korelacije 0,93 za efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, a 0,94 za k'), pri čemu su vrednosti za Shapiro-Wilk test za normalnost 0,12 i 0,79 (ako je $p < 0,05$ raspodela nije normalna), što podržava pretpostavku normalnosti u slučaju oba korišćena odgovora. Nakon toga je napravljen grafik rezidualnih grešaka u odnosu na predviđene odgovore (slika 85a i b). Vertikalno širenje podataka je približno isto s leva na desno i rasuti obrazac podržava statističku pretpostavku konstantne varijanse. Takođe, Levene's test za homogenost varijanse je bio 0,96 i 0,94 (ako je $p < 0,05$ odbacuje se pretpostavka homogene varijanse) što ukazuje na adekvatnost predloženog modela.



Slika 84. Grafik normalne distribucije rezidua za: (a) efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona (%) i (b) k' .



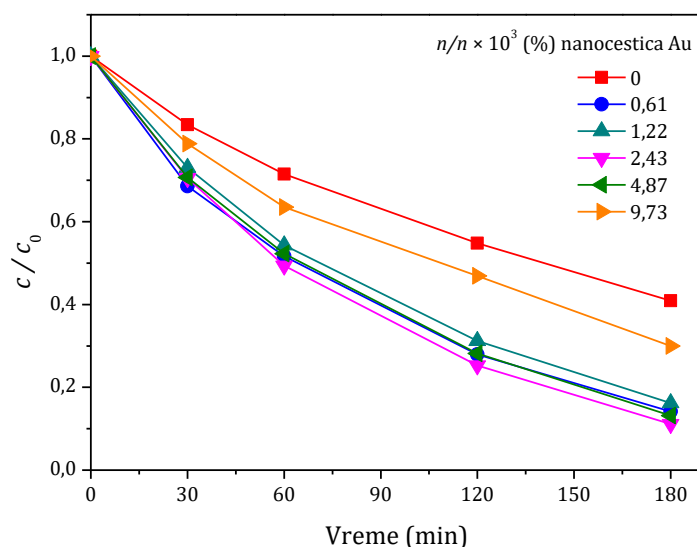
Slika 85. Grafici za rezidue u odnosu na predviđene odgovore za: (a) efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona (%) i (b) k' .

4.2.4. Fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_2\text{-H}$ katalizatora modifikovanog nanočesticama zlata (Šojić Merkulov et al., 2020)

S obzirom na to da je, kao što je navedeno u Teorijskom delu, uočeno poboljšanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje supstrata modifikovanjem katalizatora TiO_2 sa Au nanočesticama, ispitan je uticaj dodatka različitih vrsta Au nanočestica u vodenu suspenziju $\text{TiO}_2\text{-H}$ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona. U cilju povećanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja, rađeni su eksperimenti sa različitim zapreminama Au nanočestica, $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ i $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ pri masenim koncentracijama $\text{TiO}_2\text{-H}$ od 0,5 i 2,0 mg/cm^3 .

Na slici 86 je prikazana kinetika fotokatalitičke razgradnje mezotriona pri masenoj koncentraciji $\text{TiO}_2\text{-H}$ od 0,5 mg/cm^3 bez/sa nemodifikovanim Au nanočesticama. Sa slike 86 i iz tabele 51 se može videti da je u svim slučajevima sa Au nanočesticama efikasnost fotokatalitičke razgradnje veća u odnosu na sistem bez Au nanočestica. Sa povećanjem $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au do 2,43 povećava se i efikasnost fotokatalitičke razgradnje, međutim sa daljim povećanjem, efikasnost fotokatalitičke razgradnje se smanjuje, pa se može smatrati da je optimalan $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au 2,43. Naime, kod najefikasnijeg sistema $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica

Au, nakon 180 min praćenja eksperimenta razgradilo se 89% polaznog jedinjenja. U slučaju najmanje efikasnog sistema, tj. u prisustvu $9,73 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au, za 180 min ozračivanja uklonjeno je oko 70% polaznog jedinjenja. Pored toga, u sistemu bez prisustva Au nanočestica, za isto vreme ozračivanja 59% polaznog jedinjenja je razgrađeno. Iz tabele 51 se može videti da je dodatak $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au pri masenoj koncentraciji $0,5 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$ uticao na povećanje konstante brzine fotokatalitičke razgradnje 2,3 puta u odnosu na sistem bez Au nanočestica.



Slika 86. Uticaj $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au/ $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) na kinetiku fotorazgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

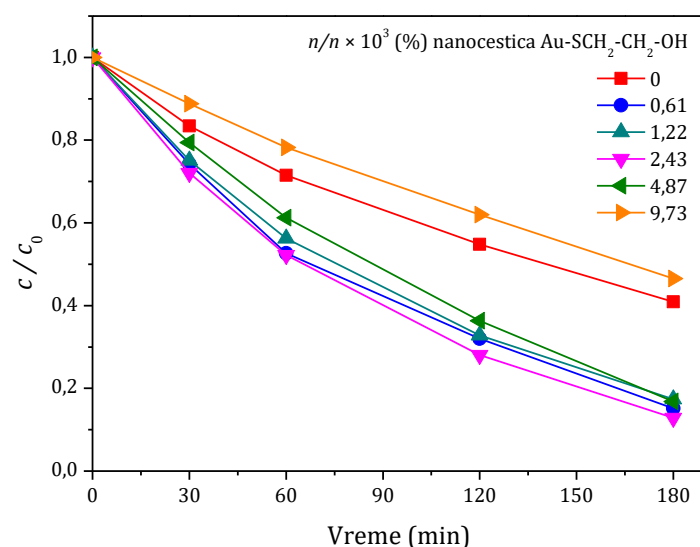
Tabela 51. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) bez/sa nemodifikovanim Au nanočesticama u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

$n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au	$k' \times 10^2$ ($1/\text{min}$)*	r^{\S}
0	0,496	0,992
0,61	1,048	0,996
1,22	0,884	0,990
2,43	1,146	0,999
4,87	1,048	0,999
9,73	0,624	0,980

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije.

Nakon toga je ispitan uticaj dodatka Au-S-CH₂-CH₂-OH na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu 0,5 mg/cm³ TiO₂-H i simuliranog sunčevog zračenja (slika 87). Slično kao i u slučaju nemodifikovanih Au nanočestica može se uočiti da sa povećanjem $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH do 2,43 raste i efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, pri čemu sa daljim povećanjem efikasnost fotokatalitičke razgradnje opada. Međutim, prisustvo $9,73 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH dovodi do smanjenja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u odnosu na sistem bez Au-S-CH₂-CH₂-OH. Naime, za 180 min praćenja eksperimenta razgradi se 53% polaznog jedinjenja, dok se u sistemu bez Au-S-CH₂-CH₂-OH za isto vreme ozračivanja ukloni 59% polaznog jedinjenja. U slučaju najefikasnijeg sistema sa $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH i za 180 min praćenja eksperimenta razgradi se 87% polaznog jedinjenja (slika 87). Iz tabele 52 se može videti da je konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje mezotriona kada je u sistemu $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH veća 2,1 puta u odnosu na sistem bez dodatka Au-S-CH₂-CH₂-OH.



Slika 87. Uticaj $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂-H (0,5 mg/cm³) na kinetiku fotorazgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

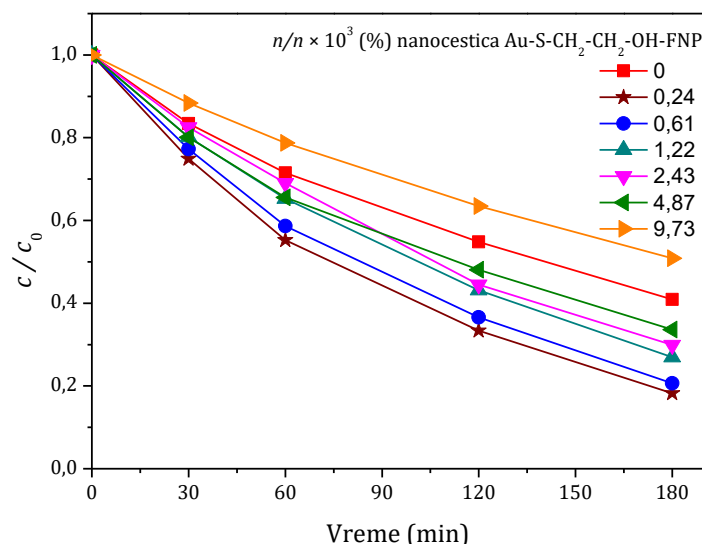
Tabela 52. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) bez/sa Au-S-CH₂-CH₂-OH u prisustvu TiO₂-H ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

$n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH ₂ -CH ₂ -OH	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
0	0,496	0,992
0,61	0,952	0,992
1,22	0,927	0,999
2,43	1,058	0,999
4,87	0,848	0,999
9,73	0,400	0,999

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

\S koeficijent korelacije.

S obzirom na to da fulerenol takođe može da poboljša efikasnost fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata u prisustvu zračenja iz vidljivog dela spektra, ispitan je uticaj Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP u kombinaciji sa $0,5 \text{ mg/cm}^3$ TiO₂-H na efikasnost uklanjanja mezotriona (slika 88). Naime, može se videti da sistem sa najmanjom $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP od 1,22 i simuliranim sunčevim zračenjem pokazuje najveću efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, pri čemu se za 180 min praćenja eksperimenta 79% polaznog jedinjenja razgradi. Sa povećanjem $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP smanjuje se efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, pri čemu se najveće smanjenje može primetiti pri $9,73 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP, gde se nakon 180 min praćenja eksperimenta 49% polaznog jedinjenja razgradi. U najefikasnijem sistemu, $0,24 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP, konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje mezotriona je 1,7 puta veća u odnosu na sistem bez prisustva Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP (tabela 53).



Slika 88. Uticaj $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP/TiO₂-H (0,5 mg/cm³) na kinetiku fotorazgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 53. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) bez/sa Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP u prisustvu TiO₂-H (0,5 mg/cm³) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

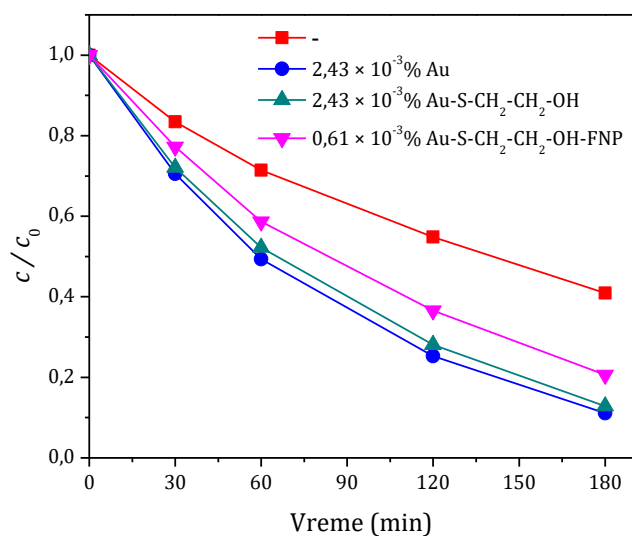
$n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH ₂ -CH ₂ -OH-FNP	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
0	0,496	0,992
0,24	0,915	0,997
0,61	0,839	0,998
1,22	0,699	0,999
2,43	0,674	0,997
4,87	0,604	0,988
9,73	0,377	0,998

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

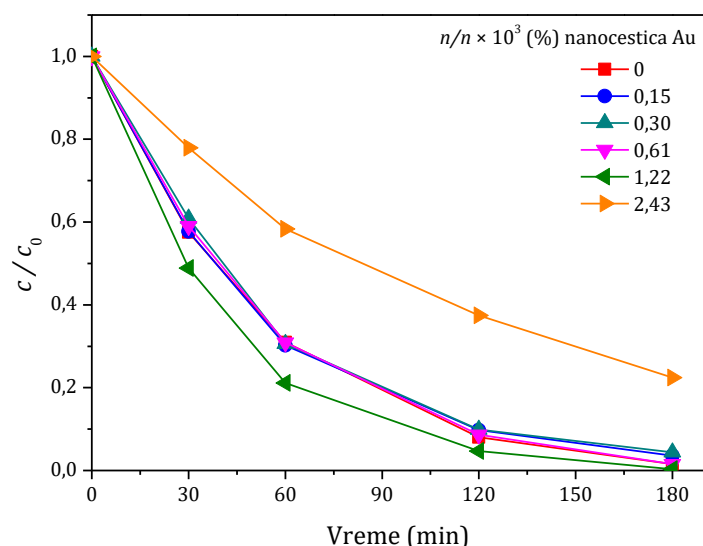
Ako se uporede najefikasniji sistemi za fotokatalitičku razgradnju mezotriona sa različitim vrstama Au nanočestica pri masenoj koncentraciji TiO₂-H od 0,5 mg/cm³ u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja, može se primetiti da dodatak različitih vrsta Au nanočestica značajno utiče na povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje

mezotriona u odnosu na sistem gde je prisutan samo katalizator $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slika 89). Prema kinetičkim krivama, kao najefikasniji se pokazao sistem sa $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au.



Slika 89. Poređenje najefikasnijih sistema sa različitim vrstama Au nanočestica i sistema u odsustvu Au nanočestica u fotorazgradnji mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) uz $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simulirano sunčevo zračenje.

Zatim je ispitan uticaj svih pomenutih vrsta Au nanočestica na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona pri masenoj koncentraciji $\text{TiO}_2\text{-H}$ od $2,0 \text{ mg/cm}^3$ primenom simuliranog sunčevog zračenja. Na slici 90 su prikazane kinetičke krive fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu različitih zapremina nemonifikovanih Au nanočestica, pri čemu se može videti da se pri $0,61 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au ne uočava ni povećanje, a ni smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje, dok se u slučaju $1,22 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au uočava povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u odnosu na sistem bez Au nanočestica. U slučajevima dodatka pomenutih nanočestica Au, kao i bez dodatka Au nanočestica nakon 180 min ozračivanja se razgradi 99% polaznog jedinjenja. Međutim, u sistemima $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au od 0,30 i 2,43 proces fotokatalitičke razgradnje je sporiji u odnosu na sistem gde je prisutan samo $\text{TiO}_2\text{-H}$. Iz tabele 54 se može videti da je konstanta brzine razgradnje mezotriona najveća za sistem sa $1,22 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP.



Slika 90. Uticaj $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au/TiO₂-H (2,0 mg/cm³) na kinetiku fotorazgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 54. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona (0,05 mmol/dm³) bez/sa nemodifikovanim Au nanočesticama u prisustvu TiO₂-H (2,0 mg/cm³) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

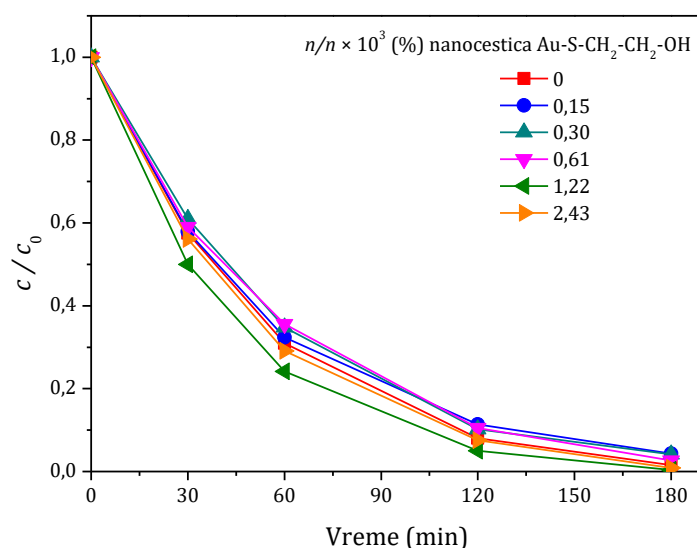
$n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
0	2,115	0,997
0,15	1,949	0,999
0,30	1,080	0,975
0,61	2,060	0,998
1,22	2,561	0,999
2,43	0,821	0,995

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

[§] koeficijent korelacije.

Na slici 91 su prikazane kinetičke krive fotokatalitičke razgradnje mezotriona dobijene primenom različitih $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH pri masenoj koncentraciji od 2,0 mg/cm³ TiO₂-H u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja. Može se primetiti da sa povećanjem $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au do 1,22 raste i efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona. Međutim, sistemi sa $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au od 0,30 i 0,61 utiču na smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona u odnosu na prisustvo samog katalizatora. U slučaju svih

kinetičkih krivih prikazanih na slici 91 može se uočiti da se nakon 180 min ozračivanja razgradi 98% polaznog jedinjenja. Međutim, iz tabele 55 se može videti da je konstanta brzine reakcije najveća u slučaju sistema sa $1,22 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au.



Slika 91. Uticaj $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂-H (2,0 mg/cm³) na kinetiku fotorazgradnje mezotriam (0,05 mmol/dm³) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 55. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriam (0,05 mmol/dm³) bez/sa Au-S-CH₂-CH₂-OH u prisustvu TiO₂-H (2,0 mg/cm³) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

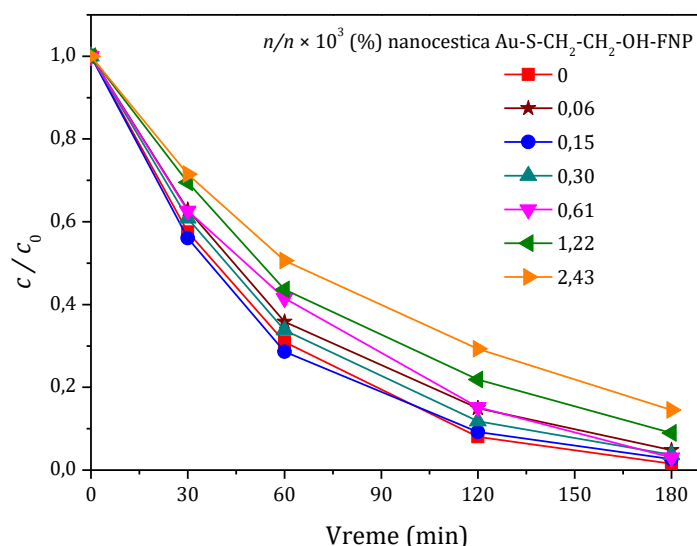
$n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH ₂ -CH ₂ -OH	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^{\S}
0	2,115	0,997
0,15	1,815	0,999
0,30	1,314	0,994
0,61	1,879	0,997
1,22	2,502	0,999
2,43	2,170	0,998

* izračunato nakon prvih 120 min ozračivanja;

[§] koeficijent korelacije.

Nakon toga je ispitan uticaj različitih $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP na efikasnost uklanjanja mezotriam pri masenoj koncentraciji

od $2,0 \text{ mg/cm}^3$ $\text{TiO}_2\text{-H}$ u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja (slika 92). Naime, može se uočiti da nanočestice $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ pri dodatku $n/n \times 10^3$ (%) ne povećavaju efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona. Pored toga, sa povećanjem $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ efikasnost fotokatalitičke razgradnje opada. Kod najefikasnijeg sistema sa $0,15 \times 10^{-3}\%$ nanočestica $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ nakon 180 min ozračivanja razgradi se 96% polaznog jedinjenja, a u slučaju najmanje efikasnog sistema sa $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ za isto vreme ozračivanja se razgradi 85% polaznog jedinjenja. Iz tabele 56 se može videti da je najveća konstanta brzine reakcije izračunata za sistem u kojem nisu prisutne $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ nanočestice.



Slika 92. Uticaj $n/n \times 10^3$ (%) nanočestica $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP/TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) na kinetiku fotorazgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 56. Konstante brzine reakcije, k' , razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) bez/sa $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$ u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

$n/n \times 10^3$ (%) nanočestica $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-FNP}$	$k' \times 10^2$ (1/min)*	r^S
0	2,115	0,997
0,06	1,596	0,996
0,15	2,001	0,998

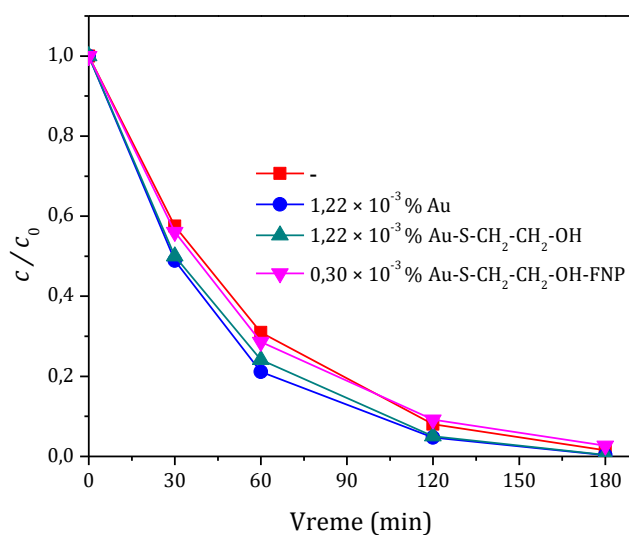
Tabela 56. Nastavak

0,30	1,793	0,999
0,61	1,566	0,998
1,22	1,278	0,995
2,43	1,021	0,994

* izračunato nakon 120 min ozračivanja;

§ koeficijent korelacije.

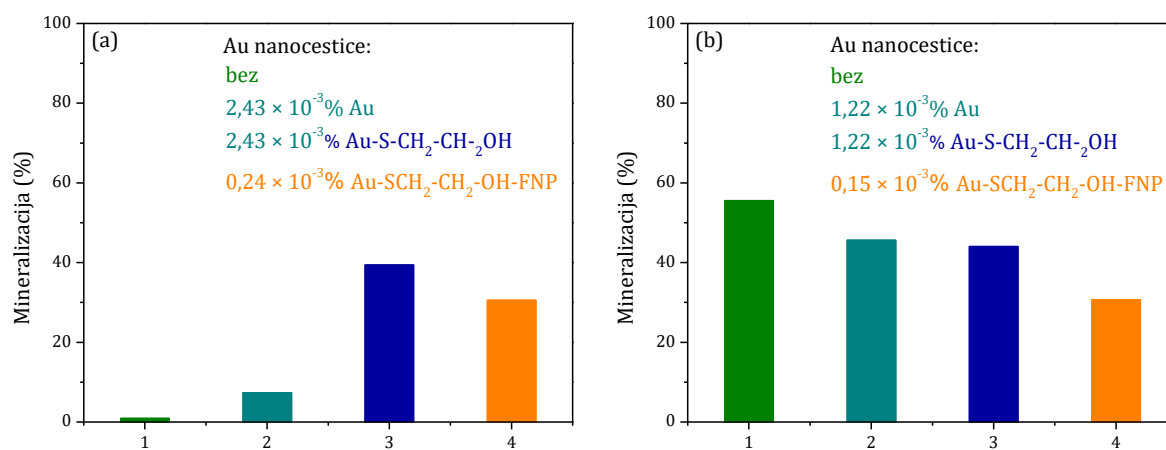
Na slici 93 su upoređene kinetičke krive za sisteme koji su se pokazali kao najefikasniji u fotokatalitičkoj razgradnji mezotriona uz dodatak različitih vrsta Au nanočestica pri masenoj koncentraciji $\text{TiO}_2\text{-H}$ od $2,0 \text{ mg/cm}^3$ u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja. Može se uočiti da je najveća efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona karakteristična za sistem sa $1,22 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au. Pored toga, sistem sa $1,22 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH takođe pokazuje veću efikasnost razgradnje mezotriona u odnosu na sistem gde je prisutan samo $\text{TiO}_2\text{-H}$. Međutim, dodatak Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP ne utiče na efikasnost uklanjanja mezotriona u odnosu na sistem u kom je prisutan samo katalizator.



Slika 93. Poređenje najefikasnijih sistema bez/sa različitim vrstama Au nanočestica u fotorazgradnji mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) uz $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$).

Nadalje, da bi se procenio kvalitet vode nakon fotokatalitičke razgradnje, urađena je mineralizacija mezotriona za najbolje sisteme bez/sa različitim nanočesticama Au, pri obe masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$. Iz dobijenih rezultata se može videti da u slučaju masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ od $0,5 \text{ mg/cm}^3$ (slika 93) bez

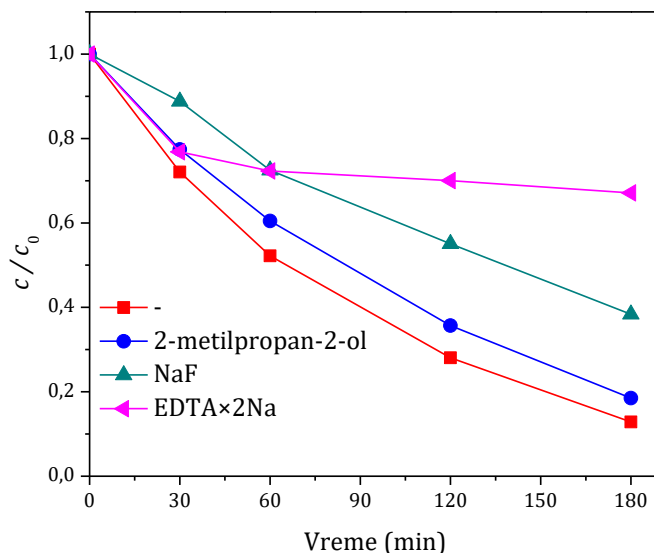
nanočestica Au nije primećena mineralizacija, dok je sa dodatkom različitih Au povećan procenat mineralizacije. Najveći procenat mineralizacije pokazao je sistem sa $2,43 \times 10^{-3}\%$ nanočestica Au-S-CH₂-CH₂-OH, pri čemu je mineralizovano 39,5% organske materije. U slučaju veće masene koncentracije TiO₂-H od 2,0 mg/cm³, nanočestice Au su uticale na smanjenje procenta mineralizacije. Dodavanje Au-S-CH₂-CH₂-OH i Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP nije pokazalo poboljšanje mineralizacije pri masenoj koncentraciji od 2,0 mg/cm³ u poređenju sa 0,5 mg/cm³ TiO₂-H. Pored toga, sa većom koncentracijom TiO₂ mineralizacija je veća u slučaju TiO₂-H i TiO₂-H sa nanočesticama Au. Može se zaključiti da je dodavanje Au-S-CH₂-CH₂-OH ili Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP pri masenoj koncentraciji od 0,5 mg/cm³ TiO₂-H poboljšalo mineralizaciju i slična je odgovarajućim sistemima pri masenoj koncentraciji od 2,0 mg/cm³ TiO₂-H.



Slika 94. Mineralizacija mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) nakon 180 min fotokatalitičke razgradnje u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja i TiO₂-H: (a) $0,5 \text{ mg/cm}^3$ i (b) $2,0 \text{ mg/cm}^3$.

U cilju ispitivanja mehanizma razgradnje mezotriona, hvatači •OH-radikala i h⁺, su dodati u reakcionu smešu sa $2,43 \times 10^{-3}\%$ Au-S-CH₂-CH₂-OH/TiO₂-H ($0,5 \text{ mg/cm}^3$). Naime, za procenu uticaja slobodnih •OH-radikala u reakcionu smešu je dodat 2-metilpropan-2-ol, za adsorbovane radikale NaF i za h⁺ EDTA×2Na. Iz dobijenih rezultata (slika 95) se može primetiti da u prvih 30 min svi hvatači aktivnih vrsta smanjuju efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona, ali manje smanjenje je izraženo u slučaju 2-metilpropan-2-ol i EDTA×2Na. Posle 30 min ozračivanja, primećuje se veći efekat smanjenja efikasnosti u slučaju EDTA×2Na i manji u slučaju dodavanja NaF. U prisustvu 2-metilpropan-2-ol došlo je do blagog smanjenja efikasnosti fotokatalitičke

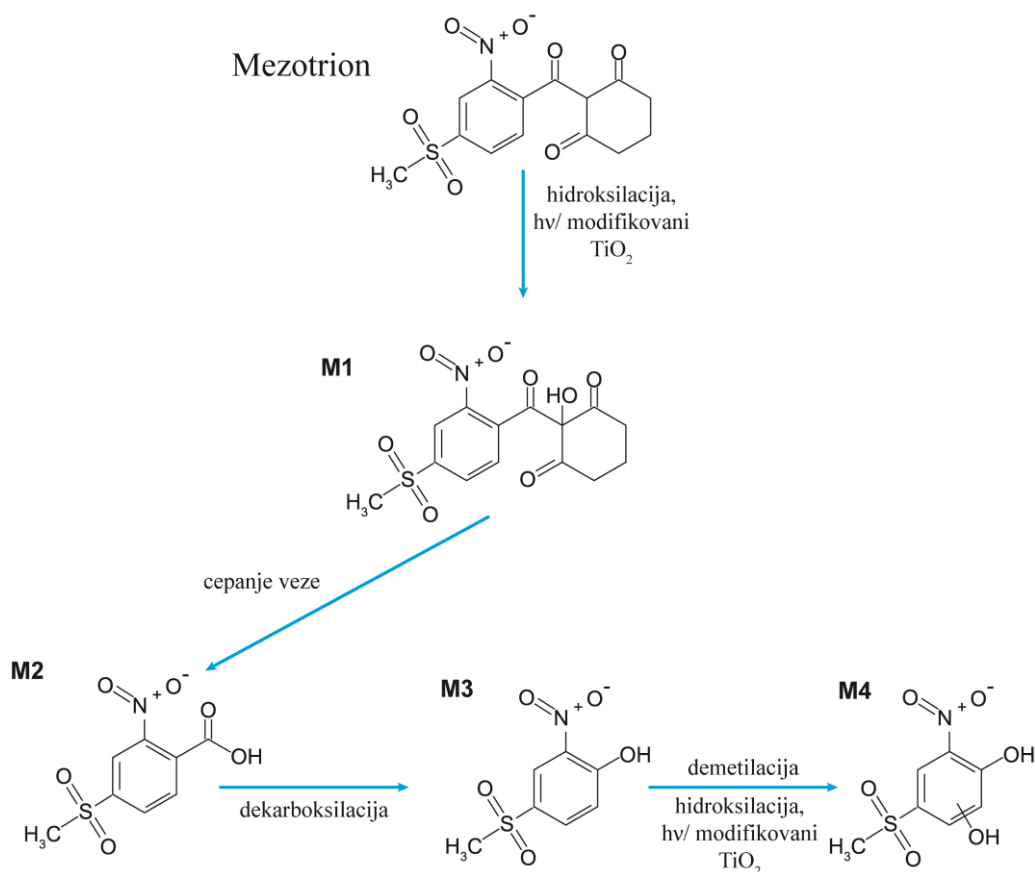
razgradnje mezotriona nakon 180 min ozračivanja. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da na početku ozračivanja (do 30 min) uticaj hvatača prati redosled $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}} \leq \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}}$, pri čemu je nakon 30 min ozračivanja glavni put razgradnje preko h^+ i u manjoj meri preko $\bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}}$, dok $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}}$ nemaju uticaj.



Slika 95. Efekat hvatača $\bullet\text{OH}$ -radikala i h^+ (10 mmol/dm^3) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $2,43 \times 10^{-3}\%$ $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH/TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Nastali intermedijeri prilikom fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu $2,43 \times 10^{-3}\%$ $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH/TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) su identifikovani uz pomoć HPLC/MS sa ESI jonizacijom u negativnom modu (tabela 57). Mezotrion je detektovan kao deprotonovani anjon ($[\text{M-H}]^-$) sa $m/z = 338,2$ Da. Prvi korak ka razgradnji mezotriona je najverovatnije bio adicija $\bullet\text{OH}$ -radikala (slika 96), što je rezultovalo u formiranju intermedijera M1 ($m/z = 354,3$). Jović et al. (2013) su takođe detektovali proizvod sličan po strukturi M1 kao jedan od stabilnih intermedijera. Dalja transformacija M1 putem cepanja veza dovodi do formiranja intermedijera M2 ($m/z = 244,2$). Fragment od intermedijera M2 ($m/z = 200,2$) je detektovan i najverovatnije je nastao putem dekarboksilacije intermedijera M2. Prema tome, može se pretpostaviti da je M2 najverovatnije 4-(metansulfonyl)-2-nitrobenzoeva kiselina, prirodni metabolit mezotriona (Barchanska et al., 2016; Bensalah et al., 2011), pri čemu je detektovan kao primarni proizvod u slučaju naprednih procesa oksido-redukcije (Jović et al., 2013; Šojić et al., 2014). Stabilan intermedijer M3 ($m/z = 216,2$) je 4-(metansulfonyl)-2-nitrofenol

nastao dekarboksilacijom intermedijera M2. Intermedijer M4 ($m/z = 234,2$) najverovatnije nastaje od intermedijera M3 demetilacijom i adicijom jednog $\bullet\text{OH}$ -radikala na aromatični prsten (slika 96). Predloženi mehanizam je u skladu sa dobijenim rezultatima za uticaj $\bullet\text{OH}$ -radikala i h^+ .



Slika 96. Predloženi mehanizam za fotokatalitičku razgradnju mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $2,43 \times 10^{-3}\%$ $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH/TiO}_2\text{-H}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Tabela 57. MS/MS podaci o fragmentaciji za detektovana jedinjenja u procesu fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i $\text{Au-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ($20 \mu\text{l}$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Oznaka pika	t_r (min)	m/z ($[\text{M-H}]^-$)	M (Da)
Mezotrion	6,10	338,2 (100), 291,2 (34), 339,2 (17)	339,3
M1	2,61	354,3 (100), 113,2 (93), 97,1 (25)	355,3
M2	1,75	244,2 (100), 200,2 (86), 62,2 (28)	245,2

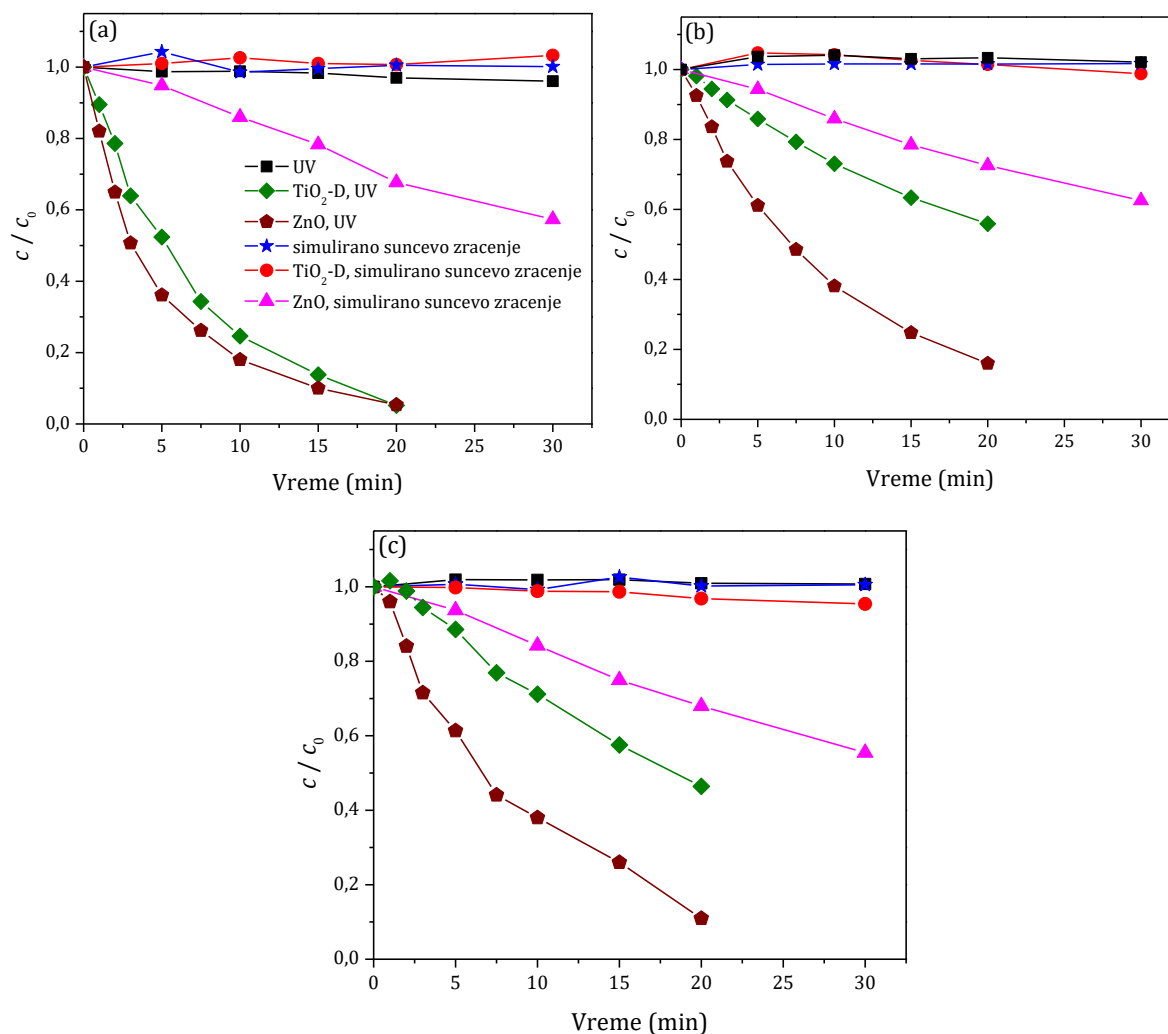
Tabela 57. *Nastavak*

M3	2,81	216,2 (100), 213,2 (45), 91,2 (30), 212,3 (9)	217,2
M4	2,10	234,2 (100), 91,2 (50), 157,1 (48), 214,2 (41), 62,2 (21)	235,2

4.2.5. Fotokatalitička aktivnost TiO₂-D i ZnO u prirodnim vodama

(Šojić Merkulov et al., 2017)

U cilju proučavanja uklanjanja mezotriona (prisutnog u komercijalnoj formulaciji Callisto®) iz različitih vrsta voda (DDV, podzemna i rečna voda) pomoću dva komercijalna katalizatora (TiO₂-D i ZnO) rađeni su eksperimenti u prisustvu UV ili simuliranog sunčevog zračenja (slika 97). U DDV se nakon 20 min ozračivanja razgradilo približno 95% mezotriona, uz korišćenje oba katalizatora pod UV zračenjem. Pored toga, kada se uporede efikasnosti TiO₂-D i ZnO, može se primetiti da je efikasnost razgradnje mezotriona vrlo slična (slika 97a). Naime, mnogi autori u svojim publikacijama vezanim za uklanjanje organskih polutanata pomoću različitih fotokatalizatora su utvrdili da je ZnO potencijalna zamena za TiO₂ zbog slične ili veće aktivnosti (Dindar i Içli, 2001; Gouvêa et al., 2000; Ivetić et al., 2014; Šojić et al., 2014). U slučaju simuliranog sunčevog zračenja, 45% mezotriona je uklonjeno upotrebom ZnO nakon 30 min ozračivanja. Suprotno tome, mezotriion se praktično ne razgrađuje korišćenjem TiO₂-D, kao i u odsustvu katalizatora za isto vreme ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem (slika 97a). Ova činjenica se može objasniti većim udelom apsorpcionog spektra koji apsorbuje ZnO u odnosu na TiO₂. Naime, apsorpcioni prag ZnO je na 425 nm (Benhajady et al., 2006).



Slika 97. Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u: (a) DDV; (b) podzemnoj vodi i (c) rečnoj vodi u prisustvu UV i simuliranog sunčevog zračenja. Masena koncentracija u eksperimentima sa katalizatorom je bila 2 mg/cm^3 .

Komercijalna formulacija Callisto® sadrži dva alkoholna dodatka, poli(oksi-1,2-etanedi)oktan-1-ol i alfa-izodecil-omegahidroksi-oktan-1-ol. Da bi se ispitaio uticaj aditiva iz komercijalne formulacije Callisto® upoređena je fotokatalitička razgradnja mezotriona u preparatu i u obliku standarda (Šojić et al., 2014). Naime, pokazalo se da je efikasnost razgradnje mezotriona iz Callisto® manja u odnosu na standard mezotriona korišćenjem TiO_2 ili ZnO i UV zračenja ili simuliranog sunčevog zračenja. Ova razlika se može pripisati konkurentskim reakcijama organskih aditiva iz Callisto® sa reaktivnim vrstama.

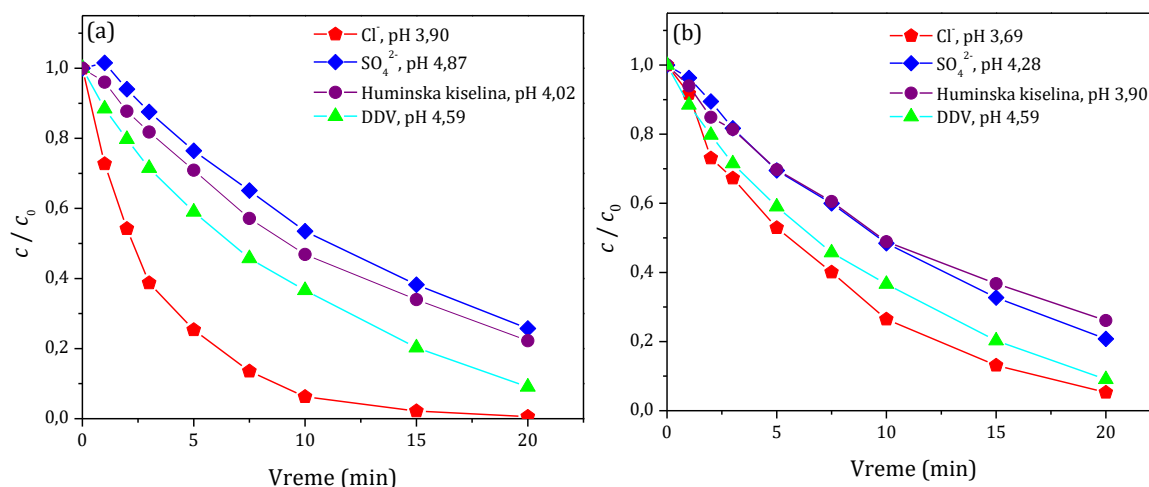
Imajući u vidu da prisustvo neorganskih jona u vodenom matriksu u velikoj meri utiče na uklanjanje organskih polutanata iz vode, urađeni su eksperimenti fotolize i

fotokatalitičke razgradnje mezotriona iz preparata Callisto® u podzemnoj (slika 97b) i rečnoj (slika 97c) vodi. Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje u prisustvu UV zračenja za obe vrste voda u poređenju sa DDV oko 4, odnosno 1,5 puta manja u prisustvu TiO₂ i ZnO. Nadalje, u prirodnim vodama ZnO je pokazao 2,7 puta veću efikasnost u odnosu na TiO₂-D. Pored toga, u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja i TiO₂-D, kao i u odsustvu katalizatora razgradnja mezotriona nije prisutna. Za razliku od toga, u prisustvu ZnO i simuliranog sunčevog zračenja oko 40% i 50% polaznog jedinjenja je razgrađeno u podzemnoj i rečnoj vodi. S obzirom na to da vrsta vode nije značajno uticala na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja, svi naredni eksperimenti su urađeni u prisustvu UV zračenja.

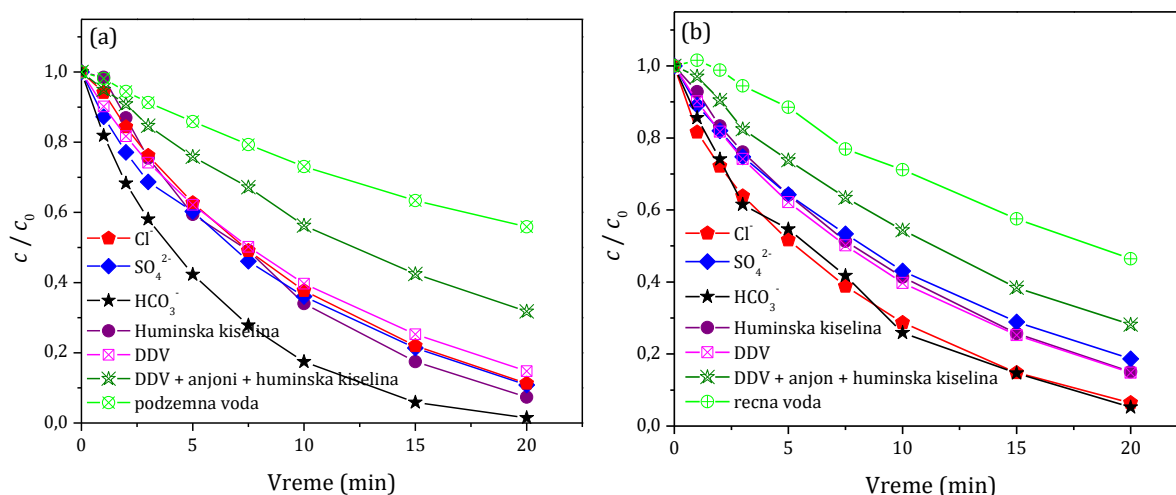
Nakon toga je ispitan uticaj huminske kiseline i neorganskih jona koji su bili prisutni u najvećim koncentracijama u podzemnoj i rečnoj vodi, a to su: Cl⁻, SO₄²⁻ i HCO₃⁻. Da bi se ispitaio uticaj pomenutih jona i huminske kiseline urađeni su eksperimenti u prisustvu TiO₂-D i UV zračenja pri prirodnoj pH ~8. Naime, pomenute vrste su dodate u reakcionu smešu u koncentracijama u kojima su prisutne u podzemnoj i rečnoj vodi (tabela 17).

Uticaj Cl⁻ na fotokatalitičku razgradnju mezotriona je ispitan dodavanjem NaCl u reakcionu smešu. Sa slike 98a se može uočiti da prisustvo Cl⁻ (1,6 mmol/dm³) prisutnih u podzemnoj vodi, dovodi do povećanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona pri pH ~4. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa objavljenim rezultatima gde su Cl⁻ pri niskim koncentracijama takođe uticali na povećanje efikasnosti razgradnje supstrata (Yuan et al., 2012). Ovaj fenomen je pripisan mehanizmu lančanog prenosa na površini katalizatora koji uključuje hloridne radikale (Yuan et al., 2012). Naime, pri pH ~4, površina TiO₂-D je pozitivno naelektrisana, a mezotrion je u anjonskom obliku, pri čemu kompeticija Cl⁻ sa molekulima mezotriona za aktivna mesta na površini TiO₂ nije značajno izražena zbog vrlo niske koncentracije hloridnih jona (1,6 mmol/dm³). Pored toga, formirani hloridni radikal-anjon sa visokim potencijalom od 2,47 V sposoban je da efikasno oksiduje organska jedinjenja (Wardman, 1989). Na osnovu toga, akumulacija Cl⁻ na površini TiO₂ pospešila je uklanjanje mezotriona putem reakcija iniciranim od strane •Cl-radikala. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima za fotokatalitičku razgradnju boje kiselo-narandžaste 7 (Yuan et al., 2012). Za razliku od

toga, pri pH ~ 8 Cl^- nisu imali uticaj na efikasnost razgradnje mezotriona (slika 99a). Naime, pri pH ~ 8 , površina katalizatora je negativno naelektrisana (reakcije 2.38 i 2.39) i adsorpcija Cl^- nije prisutna na površini katalizatora. Nadalje, prisustvo Cl^- u koncentraciji prisutnoj u rečnoj vodi ($0,94 \text{ mmol/dm}^3$) pri pH ~ 4 je u maloj meri povećalo efikasnost uklanjanja mezotriona (slika 98b). Slično povećanje je uočeno takođe i u slučaju pH ~ 7 (slika 99b), najverovatnije zbog toga što je pri ovoj pH-vrednosti površina TiO_2 slabo negativna u odnosu na pH ~ 8 i akumulacija Cl^- je bila moguća u manjoj meri.



Slika 98. Efekat različitih neorganskih anjona i huminske kiseline u koncentracijama prisutnim u: (a) podzemnoj i (b) rečnoj vodi na fotokatalitičku razgradnju mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-D}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja.



Slika 99. Efekat različitih neorganskih anjona i huminske kiseline u koncentracijama prisutnim u: (a) podzemnoj i (b) rečnoj vodi na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-D}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja, pri pH između 7 i 8.

Uticaj SO_4^{2-} na fotokatalitičku razgradnju mezotriona je ispitan dodavanjem Na_2SO_4 u reakcionu smešu u koncentracijama prisutnim u podzemnoj i rečnoj vodi, odnosno u koncentracijama $1,4 \text{ mmol/dm}^3$ i $0,66 \text{ mmol/dm}^3$. Sa slike 98a i b se može uočiti da SO_4^{2-} smanjuje efikasnost fotokatalitičke razgradnje u slučaju obe dodate koncentracije. Naime, SO_4^{2-} se može putem Van der Waals-ovih sila i vodoničnih veza vezati za površinu TiO_2 , pri čemu zamenjuje površinske hidroksilne grupe putem mehanizma izmene liganda (Rincón i Pulgarin, 2004). Nadalje, kao što je rečeno u Teorijskom delu, SO_4^{2-} mogu takođe da se ponašaju kao hvatači $\bullet\text{OH}$ -radikala i h^+ (reakcije 2.48 i 2.49) i na taj način smanjuju efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Pored toga, zbog dvostruko negativnog naelektrisanja, SO_4^{2-} mogu jače da se vežu za površinu katalizatora i na taj način da zauzmu aktivna mesta (Xia et al., 2002). Međutim, u slučaju podešavanja pH-vrednosti na 8 nije bilo smanjenja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje (slika 99a i b). Naime, kao što je već bilo napomenuto, pri pH ~ 8 površina katalizatora je negativno naelektrisana i samim tim ne dolazi do adsorpcije SO_4^{2-} na površini katalizatora.

Uticaj HCO_3^- na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona je ispitan dodavanjem NaHCO_3 u reakcionu smešu u koncentracijama prisutnim u podzemnoj i rečnoj vodi, odnosno $12,6 \text{ mmol/dm}^3$ i $4,1 \text{ mmol/dm}^3$ i podešavanjem pH-vrednosti na 7 ili 8. Dodatak HCO_3^- je uticao na povećanje efikasnosti uklanjanja mezotriona u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-D}$ (slika 99a i b). Iako se najčešće HCO_3^- i CO_3^{2-} koriste kao hvatači $\bullet\text{OH}$ -radikala (reakcije 2.54 i 2.55), takođe su objavljena istraživanja u kojima pri određenim koncentracijama HCO_3^- i CO_3^{2-} mogu povećati efikasnost razgradnje polutanata. Naime, prilikom dodatka $3,0 \text{ mmol/dm}^3$ HCO_3^- u slučaju kvinmeraka (Despotović et al., 2012) i $5,0 \text{ mmol/dm}^3$ HCO_3^- u slučaju metilenskog plavog (Zhou et al., 2013) uočeno je povećanje efikasnosti razgradnje pomenutih polutanata.

Uticaj huminske kiseline je procenjen na taj način što je huminska kiselina dodata u suspenziju $\text{TiO}_2\text{-D}$ u koncentraciji 3 puta većoj od vrednosti dobijene za TOC, što u slučaju podzemne vode iznosi $9,0 \text{ mg/dm}^3$ (slika 99a), a u slučaju rečne vode $13,5 \text{ mg/dm}^3$ (slika 99b). U slučaju koncentracije huminske kiseline iz podzemne vode, uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona je bio neznan pri pH ~ 4 i ~ 8 .

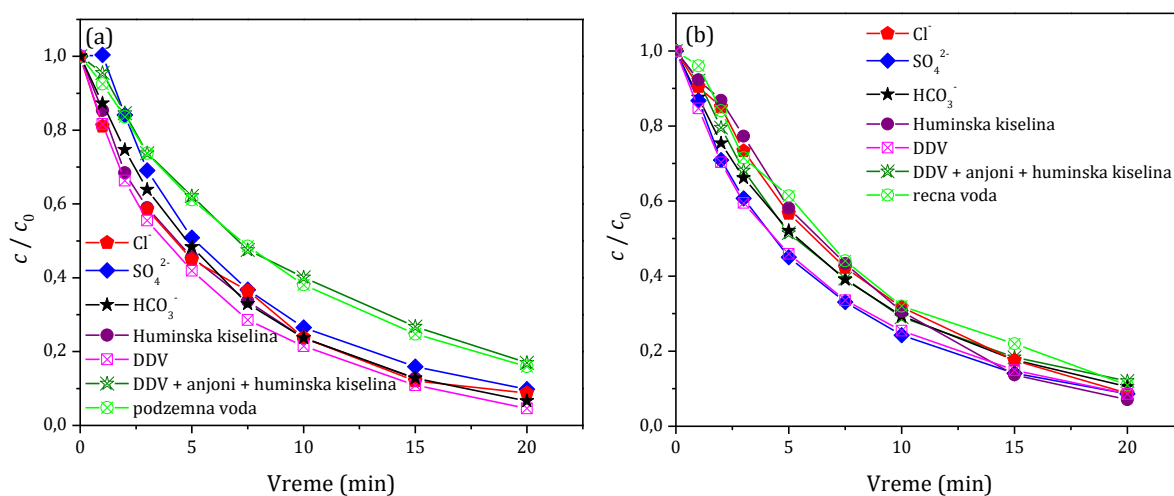
Međutim, huminska kiselina pri koncentraciji prisutnoj u rečnoj vodi pri pH ~4 je uticala na smanjenje efikasnosti razgradnje mezotriona. Za razliku od toga, pri pH ~8 prisustvo huminske kiseline nije pokazalo nikakav uticaj na razgradnju mezotriona. Ovo se može objasniti činjenicom da je pri pH ~4 i u prisustvu huminske kiseline zeta potencijal TiO₂ nanočestica blizak nuli, pri čemu čestice dostižu maksimalnu agregaciju. U slučaju kada je pH-vrednost veća od pH_{IET}, zeta potencijal nanočestica TiO₂ je veliki (~40 mV) i ne menja se sa povećanjem koncentracije huminske kiseline. Prema tome, nanočestice TiO₂ su mnogo stabilnije i ne povećavaju se pri pH ~8.

Da bi se procenio uticaj matriksa podzemne i rečne vode, napravljeni su rastvori mezotriona (0,05 mmol/dm³) u prirodnim vodama i nakon dodatka TiO₂-D pod UV zračenjem. Pored toga, simuliran je i sadržaj prirodnih voda, dodatkom jona i huminske kiseline u odgovarajućim koncentracijama za određenu vodu i podešavanjem pH-vrednosti (slika 99). Efikasnost razgradnje je u DDV sa simuliranim sadržajima vrsta prisutnih u prirodnim vodama bila manja u odnosu na DDV, međutim veća u odnosu na prirodne vode (slika 99a i b). Bez obzira na to što su pojedinačno dodati joni i huminska kiselina povećali ili nisu imali uticaj na efikasnost razgradnje, istovremeni dodatak svih jona i huminske kiseline je uticao na smanjenje efikasnosti razgradnje. Ova činjenica je najverovatnije posledica adsorpcije svih jona na površini katalizatora, pri čemu su na taj način zauzeli aktivna mesta za adsorpciju supstrata. Pored toga, najveće smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prirodnim vodama se može pripisati kombinovanom efektu svih prisutnih vrsta.

Uticaj prirodnih voda na razgradnju mezotriona je takođe ispitan i u prisustvu katalizatora ZnO i UV zračenja. U oba slučaja u prirodnim vodama je efikasnost razgradnje mezotriona bila manja u odnosu na DDV (slika 100). Slično kao i u slučaju TiO₂-D, simuliran je sadržaj različitih jona (Cl⁻, SO₄²⁻ i HCO₃⁻) i huminske kiseline u koncentracijama prisutnim u odgovarajućoj vodi. Dobijeni rezultati su ukazali na to da je dodatak različitih jona ili huminske kiseline smanjio ili nije imao uticaja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona. Naime, pri pH ~7 površina katalizatora ZnO je pozitivno naelektrisana (pH_{IET} je ~9,3 (Comparelli et al., 2005)) i dodati anjoni imaju tendenciju ka adsorpciji na površini katalizatora. Nadalje, dodatak huminske kiseline takođe nije imao značajniji uticaj na efikasnost razgradnje mezotriona.

Pored toga, sadržaj prirodnih voda je takođe simuliran dodavanjem svih pomenutih jona i huminske kiseline i podešavanjem pH DDV nakon dodatka ZnO.

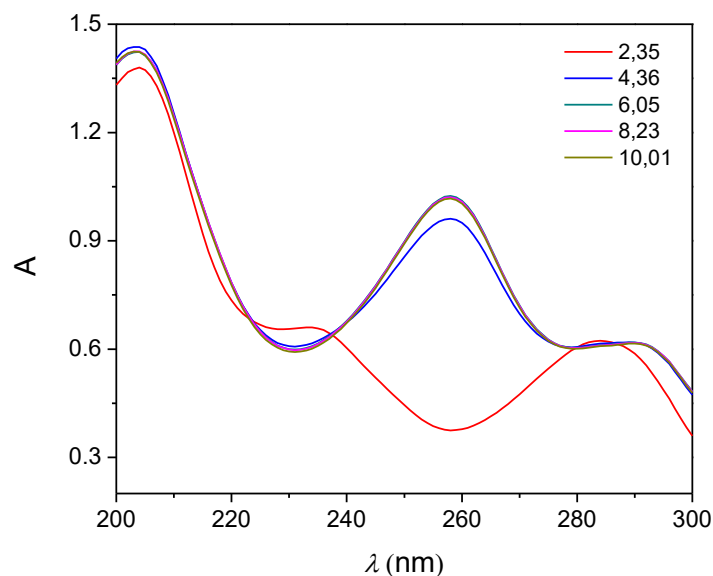
Efikasnost razgradnje je u slučaju simuliranja sadržaja vrsta prisutnih u obe vode bila manja u odnosu na DDV i veoma slična efikasnosti razgradnje mezotriona u podzemnoj i rečnoj vodi.



Slika 100. Efekat različitih neorganskih anjona i huminske kiseline u koncentracijama prisutnim u: (a) podzemnoj i (b) rečnoj vodi na efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i UV zračenja, pri pH između 7 i 8.

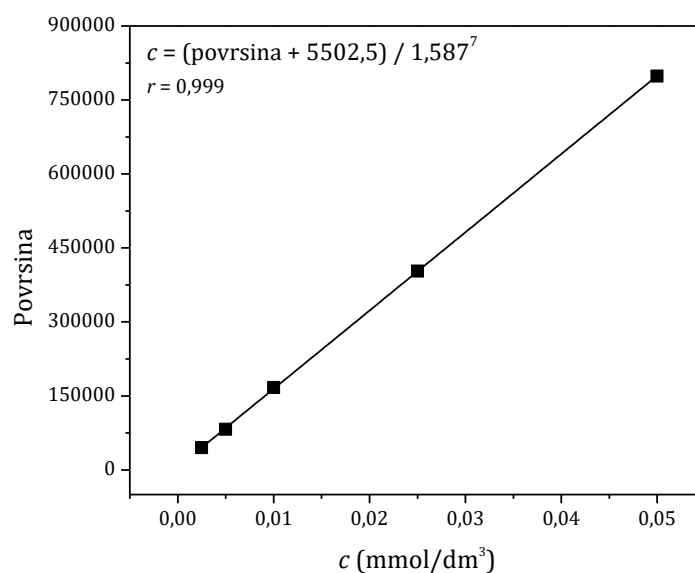
4.3. Stabilnost i razgradnja tembotriona

Pre eksperimenata fotorazgradnje tembotriona, snimljeni su, kao i u slučaju sulkotriona i mezotriona, spektri tembotriona pri različitim pH-vrednostima (slika 101) da bi se odredile talasne dužine maksimuma apsorpcije. Kao što se sa slike 101 može videti u slučaju pH-vrednosti 2,35 primarni maksimum je na 205 nm, sekundarni maksimum je na 234 nm, a tercijarni na 284 nm. U slučaju pH-vrednosti većih od 2,35 apsorpcioni maksimumi imaju identične vrednosti, pri čemu je primarni maksimum takođe na 205 nm, sekundarni na 258 nm, a tercijarni na 291 nm. Različiti maksimumi apsorpcije pri pH 2,35 u odnosu na veće pH-vrednosti ukazuje na to da protonovani oblik tembotriona (pK_a je 3,18) apsorbuje na različitim talasnim dužinama u odnosu na deprotonovan oblik (pH 4,36, 6,05, 8,23 i 10,01).



Slika 101. Spektri tembotriona pri različitim pH-vrednostima.

Da bi se mogla izračunati koncentracija tembotriona u uzorcima uzetih u različitim vremenskim intervalima, snimljena je kalibraciona kriva u opsegu koncentracija 0,0025 do 0,05 mmol/dm³. Maksimum apsorpcije pri kom su očitane površine pikova je bio na 284 nm. Kalibraciona kriva je prikazana na slici 102 zajedno sa jednačinom prave i veoma visokim koeficijentom korelacije od 0,999. Nakon toga je određena granica detekcije i granica određivanja za tembotrion koje su iznosile 0,09 μmol/dm³ i 0,3 μmol/dm³.

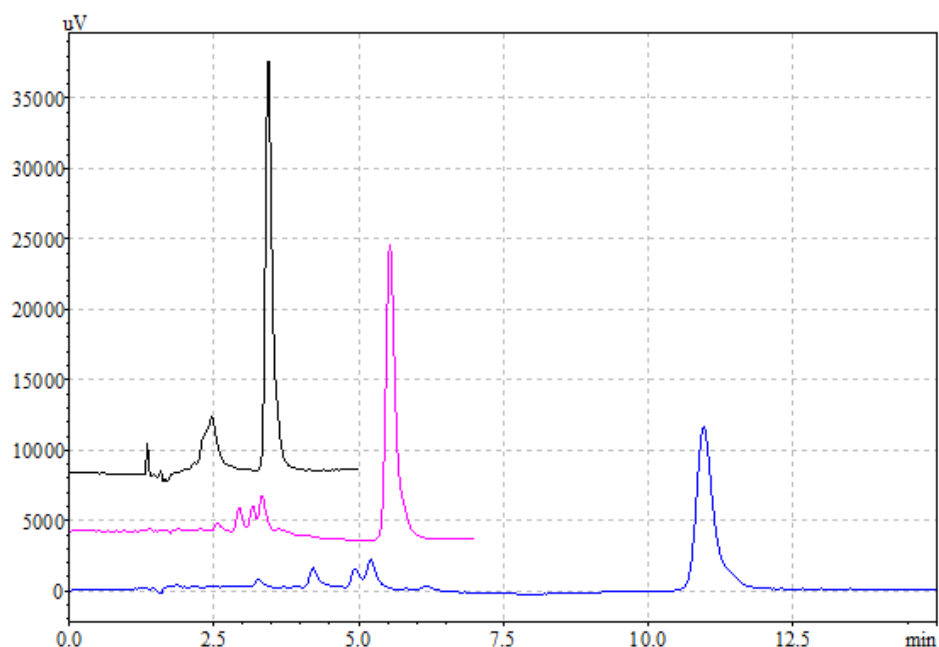


Slika 102. Kalibraciona kriva i jednačina prave za tembotrion.

Nakon toga je praćena stabilnost jedinjenja pri različitim pH-vrednostima (pH 2,35, 4,36, 6,05, 8,23 i 10,01) u mraku nakon različitog broja dana, pri čemu je najduži period praćenja rastvora bio 183 dana.

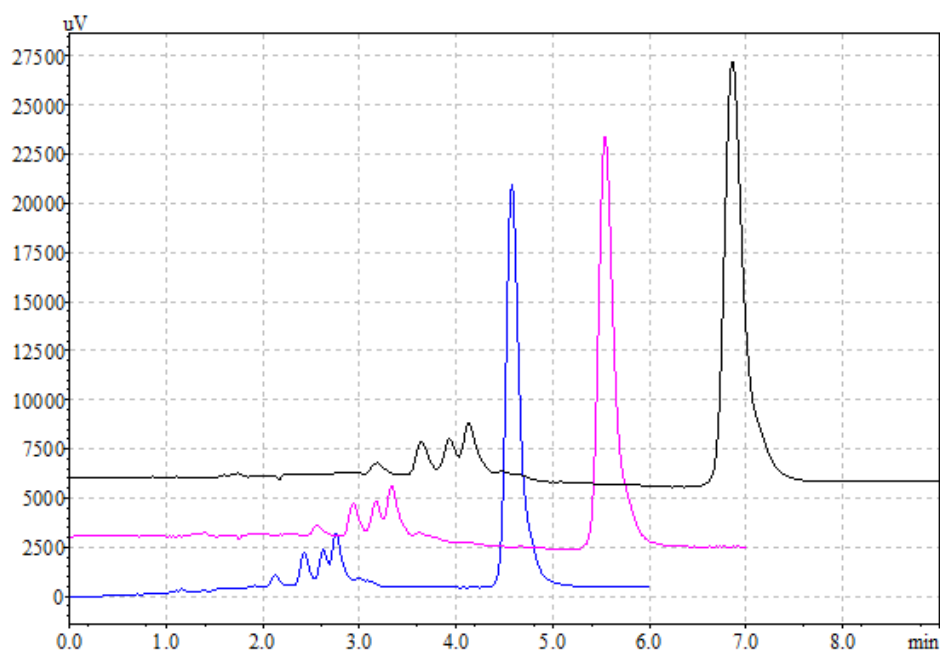
Pored toga, optimizacija HPLC metode je urađena sa alikvotom suspenzije uzetim nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje tembotriona u prisustvu TiO₂-H i simuliranog sunčevog zračenja. Kao i u slučaju sulkotriona i mezotriona isti parametri su menjani da bi se sistem optimizovao, a to su odnos komponenata mobilne faze i protok. Ispitani su različiti odnosi komponenata mobilne faze (ACN : H₂O 70 : 30, 60 : 40, i 50 : 50 v/v) i protok mobilne faze (0,8, 1,0 i 1,2 cm³/min) na temperaturi od 30 °C (slike 103 i 104).

U slučaju različitih odnosa komponenata mobilne faze se može primetiti da je pri odnosu ACN : H₂O 70 : 30 v/v retenciono vreme poslednjeg pika (tembotriona) najkraće ($t_r = 3,1$ min), međutim pikovi koji izlaze pre njega nisu razdvojeni (slika 103). Pored toga, u slučaju odnosa komponenata mobilne faze ACN : H₂O 50 : 50 v/v retenciono vreme tembotriona je predugo i pik je razvučen. Kao optimalan odnos komponenata mobilne faze je izabran odnos ACN : H₂O 60 : 40 v/v jer je dužina trajanja analize prihvatljiva, pik tembotriona je oštar i razdvojen je od nastalih intermedijera, a pikovi intermedijera su takođe na prihvatljiv način razdvojeni.



Slika 103. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje tembotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja pri različitim odnosima komponenata mobilne faze: H₂O: crna 70 : 30 v/v, roze 60 : 40 v/v i plava 50 : 50 v/v pri protoku 1,0 cm³/min.

Uticaj različitog protoka pri optimalnom odnosu komponenata mobilne faze (60 : 40 v/v) na razdvajanje pikova i trajanje analize je prikazano na slici 104. Sa slike se može uočiti da su pikovi u slučaju sva tri protoka mobilne faze 0,8, 1,0 i 1,2 cm³/min dobro razdvojeni. Kao optimalan protok za dalje snimanje uzoraka tečnim hromatografom je uzet 1,0 cm³/min.



Slika 104. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min fotokatalitičke razgradnje tembotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja pri različitim protocima mobilne faze: crna 0,8 cm³/min, roze 1,0 cm³/min i plava 1,2 cm³/min pri odnosu komponenata mobilne faze: ACN : H₂O 60 : 40 v/v.

4.3.1. Fotokatalitička aktivnost novosintetisanih TiO₂, ZnO i MgO katalizatora (Finčur et al., 2021)

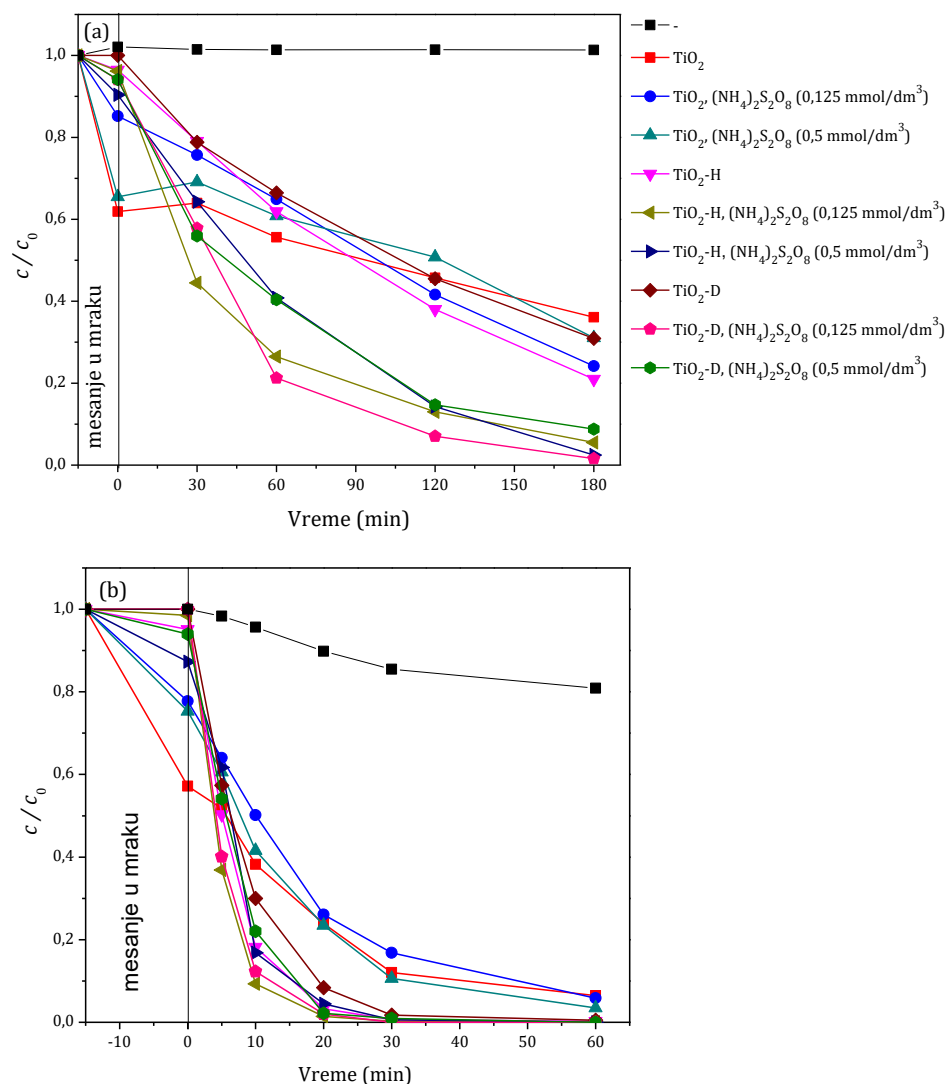
Ispitana je efikasnost fotolize i fotokatalize tembotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja i UV zračenja u prisustvu novosintetisanih katalizatora TiO₂, ZnO i MgO, kao i komercijalno dostupnih katalizatora TiO₂-H, TiO₂-D i ZnO.

Najpre je ispitana fotoliza tembotriona u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja i UV zračenja, pri čemu se može videti da je tembotrion stabilan u toku 180 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem (slika 105a), dok je u slučaju UV zračenja

uočena razgradnja od oko 20% nakon 60 min ozračivanja (slika 105b). U slučaju novosintetisanog katalizatora TiO_2 (slika 105), za razliku od komercijalnih fotokatalizatora, prisutna je adsorpcija tembotriona na katalizatoru nakon 15 min mešanja u mraku. Nadalje, u slučaju novosintetisanog TiO_2 je takođe uočena i najmanja efikasnost razgradnje tembotriona od 64% primenom simuliranog sunčevog zračenja (slika 105a). Nešto veću efikasnost razgradnje tembotriona su pokazali komercijalni fotokatalizatori $\text{TiO}_2\text{-D}$ (69%) i $\text{TiO}_2\text{-H}$ (79%). U prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ efikasnost razgradnje tembotriona u odnosu na $\text{TiO}_2\text{-D}$ je bila nešto veća. U slučaju UV zračenja (slika 105b) i komercijalnih katalizatora, polazno jedinjenje je skoro u potpunosti uklonjeno za 30 min ozračivanja, dok je u slučaju novosintetisanog katalizatora nakon 60 min uklonjeno 95% tembotriona.

U cilju poboljšanja efikasnosti razgradnje tembotriona korišćen je $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,125 ili 0,5 mmol/dm³). Naime, može se uočiti da $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri koncentraciji od 0,125 mmol/dm³ smanjuje adsorpciju tembotriona na površini novosintetisanog TiO_2 katalizatora, pri čemu se takođe uočava i nešto veća efikasnost uklanjanja polaznog jedinjenja (76%) u slučaju simuliranog sunčevog zračenja. Međutim, koncentracija od 0,5 mmol/dm³ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nije značajno uticala na razgradnju tembotriona u prisustvu novosintetisanog katalizatora i simuliranog sunčevog zračenja. U slučaju UV zračenja (slika 105b), dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nije imao uticaja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona, pri čemu je u sva tri slučaja 95% supstrata uklonjeno nakon 60 min ozračivanja.

U slučaju komercijalnih fotokatalizatora i 0,5 mmol/dm³ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ adsorpcija supstrata na površini fotokatalizatora u oba slučaja je do 10%, dok je pri 0,125 mmol/dm³ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ skoro i nema. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri koncentraciji od 0,125 mmol/dm³ je uticao na efikasniju razgradnju tembotriona u slučaju $\text{TiO}_2\text{-D}$, što je u saglasnosti sa rezultatima Grilla i dr. (2019), dok je pri koncentraciji od 0,5 mmol/dm³ bila efikasnija razgradnja tembotriona u slučaju $\text{TiO}_2\text{-H}$ nakon 180 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem (slika 105a). Nadalje, dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ je povećao efikasnost uklanjanja tembotriona i to u nešto većoj meri pri 0,125 mmol/dm³ u odnosu na koncentraciju od 0,5 mmol/dm³, u slučaju oba komercijalna katalizatora primenom simuliranog sunčevog zračenja. Pored toga, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nije pokazao veliki uticaj na efikasnost razgradnje tembotriona u prisustvu komercijalnih katalizatora i UV zračenja (slika 105b).



Slika 105. Uklanjanje tembotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu novosintetisanog i komercijalnih TiO_2 fotokatalizatora ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ primenom: (a) simuliranog sunčevog zračenja i (b) UV zračenja.

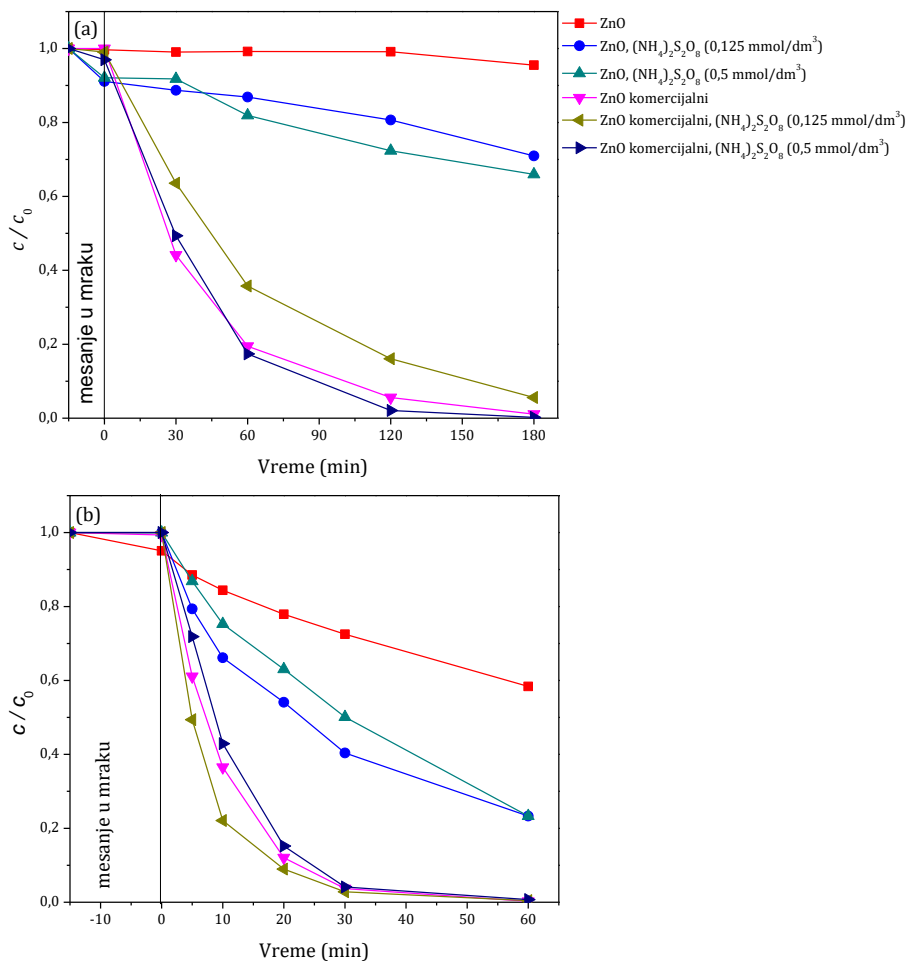
Na isti način kao u slučaju TiO_2 ispitana je adsorpcija i fotokatalitička aktivnost novosintetisanog ZnO i komercijalnog ZnO katalizatora (slika 106). Naime, adsorpcija supstrata na katalizatoru nakon 15 min mešanja u oba slučaja nije bila veća od 10%. U prisustvu simuliranog sunčevog zračenja (slika 106a) se može uočiti da je novosintetisani ZnO katalizator neaktivan, odnosno ne uočava se fotokatalitička razgradnja tembotriona. Za razliku od toga, komercijalni ZnO katalizator je pokazao veću efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona, pri čemu se nakon 180 min ozračivanja polazno jedinjenje praktično u potpunosti razgradilo (slika 106a). Primenom UV zračenja (slika 106b) efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona u

prisustvu novosintetisanog ZnO katalizatora je veća u odnosu na simulirano sunčevo zračenje, pri čemu je 42% polaznog jedinjenja uklonjeno nakon 60 min ozračivanja. U slučaju komercijalnog ZnO katalizatora i UV zračenja tembotrion je skoro u potpunosti uklonjen nakon 60 min ozračivanja.

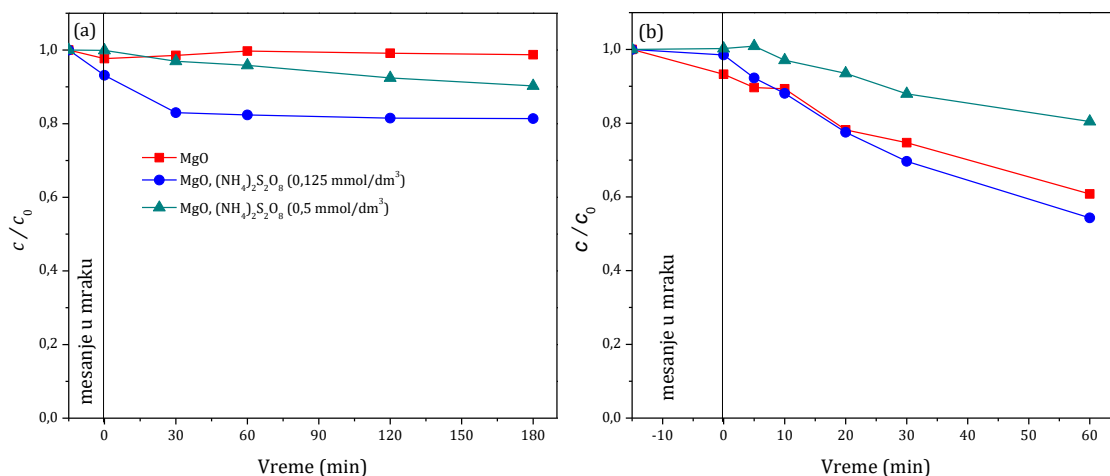
Dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (pri obe koncentracije) poboljšao je efikasnost uklanjanja tembotriona u prisustvu novosintetisanog ZnO, pri čemu je za 180 min ozračivanja 32% supstrata uklonjeno (slika 106a). Dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u slučaju UV zračenja takođe je povećao efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona, gde je nakon 60 min ozračivanja 77% polaznog supstrata uklonjeno (slika 106b).

Međutim, dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri koncentraciji od $0,125 \text{ mmol/dm}^3$ utiče na smanjenje efikasnosti uklanjanja tembotriona u odnosu na sistem bez $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u slučaju komercijalnog katalizatora i simuliranog sunčevog zračenja. Nadalje, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri koncentraciji od $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ nema značajan uticaj na efikasnost razgradnje u odnosu na sistem bez $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (slika 106a). Pored toga, u slučaju UV zračenja i komercijalnog ZnO katalizatora ne uočava se izražen uticaj $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na fotokatalitičku razgradnju tembotriona (slika 106b).

Takođe je ispitana i fotokatalitička aktivnost novosintetisanog MgO katalizatora u razgradnji tembotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja i UV zračenja. Adsorpcija tembotriona na MgO katalizatoru, slično kao i u slučaju ZnO, u svim slučajevima je bila manja od 10%. Nadalje, prilikom ozračivanja suspenzije simuliranim sunčevim zračenjem (slika 107a) ne uočava se razgradnja tembotriona. Dodatkom $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri koncentraciji od $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ oko 10% polaznog supstrata se razgradi nakon 180 min ozračivanja. Međutim, nešto veća efikasnost uklanjanja se uočava u slučaju koncentracije od $0,125 \text{ mmol/dm}^3$, gde je nakon 30 min 19% supstrata uklonjeno, ali nakon toga razgradnja tembotriona se više ne odvija (slika 107a). Prilikom ozračivanja suspenzije UV zračenjem (slika 107b) nakon 60 min 39%, 46% i 20% jedinjenja se ukloni u prisustvu MgO, $\text{MgO}/0,125 \text{ mmol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i $\text{MgO}/0,5 \text{ mmol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.



Slika 106. Uklanjanje tembotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu novosintetisanog i komercijalnog ZnO fotokatalizatora ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ primenom: (a) simuliranog sunčevog zračenja i (b) UV zračenja.

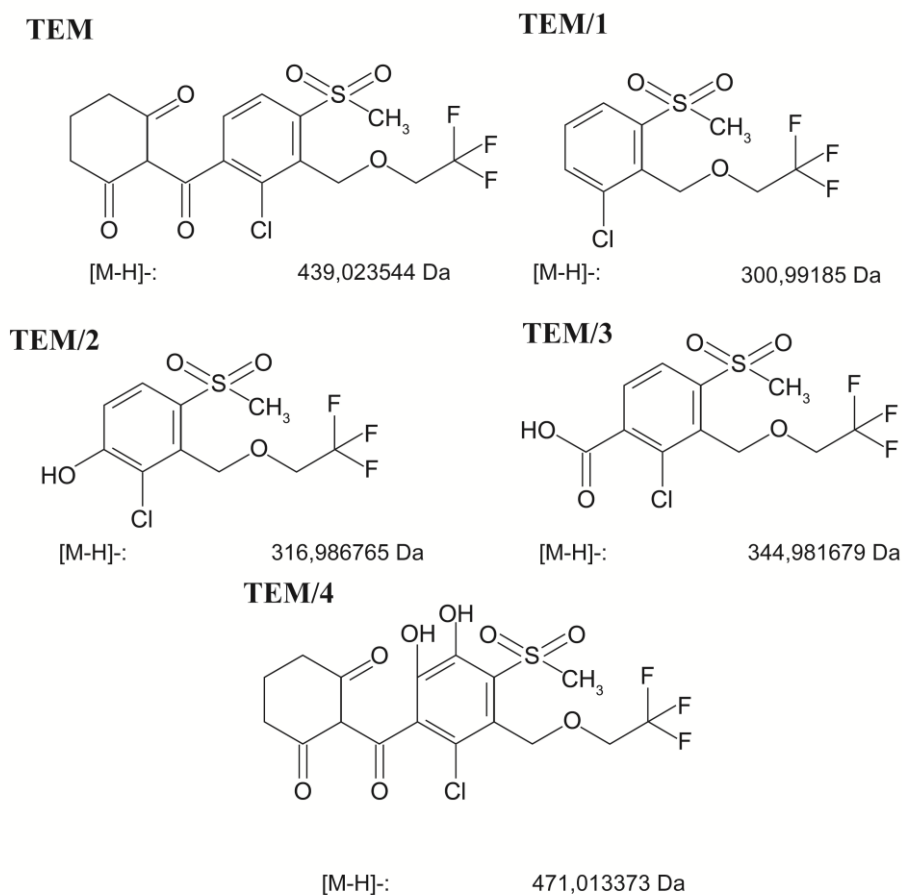


Slika 107. Uklanjanje tembotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu MgO fotokatalizatora ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ primenom: (a) simuliranog sunčevog zračenja i (b) UV zračenja.

Na osnovu svih dobijenih rezultata se može zaključiti da je najveću fotokatalitičku aktivnost u slučaju novosintetisanih fotokatalizatora pokazao TiO_2 . Naime, u slučaju primene simuliranog sunčevog zračenja kao najefikasniji sistem se pokazao $\text{TiO}_2/0,125 \text{ mmol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a primenom UV zračenja $\text{TiO}_2/0,5 \text{ mmol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Nakon toga je ispitan procenat mineralizacije, pri najefikasnijim pomenutim sistemima sa TiO_2 , međutim dobijeni rezultati su ukazali na to da nije došlo do mineralizacije primenom obe vrste zračenja.

Nakon toga su intermedijeri nastali tokom fotokatalitičke razgradnje tembotriona u prisustvu $\text{TiO}_2/0,125 \text{ mmol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i simuliranog sunčevog zračenja i $\text{TiO}_2/0,5 \text{ mmol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ primenom UV zračenja detektovani uz pomoć HPLC/MS sa ESI jonizacijom u negativnom modu. Identifikovani su tembotrion ($m/z = 439,2$) zajedno sa četiri stabilna intermedijera: T1 ($m/z = 301,1$), T2 ($m/z = 317,1$), T3 ($m/z = 345,1$) i T4 ($m/z = 471,1$) (slika 108). Intermedijer T4 je dihidroksilovani proizvod tembotriona i njegov nastanak se najčešće dešava napadom $\bullet\text{OH}$ -radikala na aromatični prsten tembotriona. Intermedijer T3 je najverovatnije formiran cepanjem cikloheksandionskog prstena, dok je intermedijer T2 proizvod dekarboksilacije T3 praćen hidroksilacijom. Oba intermedijera (T2 i T3) su detektovana u slučaju hlorovanja (Tawk et al., 2015) i ozonizacije (Tawk et al., 2017) tembotriona u vodenoj sredini. Intermedijer T1 se pretpostavlja da je nastao dehidroksilacijom intermedijera T2. Na osnovu dobijenih rezultata, transformacija tembotriona i intermedijera se može pripisati reakcijama sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima.



Slika 108. Struktura tembotriona i predložene strukture intermedijera na osnovu izračunate mase i formiranih jona.

4.3.2. Frakcioni faktorijalni dizajn eksperimenata uklanjanja tembotriona primenom TiO₂-H katalizatora modifikovanog nanočesticama zlata

Faktorijalni dizajn se koristi da bi se na adekvatan način procenio uticaj glavnih faktora i interakcija. U slučaju potpunog faktorijalnog dizajna, broj potrebnih eksperimenata je, kao što je napisano u Teorijskom delu, n^k (n je broj nivoa faktora, a k je broj faktora), međutim u slučaju velikog broja faktora broj eksperimenata postaje prevelik. Naime, u slučaju sedam faktora na dva nivoa, broj potrebnih eksperimenata je 128. Da bi se smanjio broj potrebnih eksperimenata koriste se frakcije 1/2, 1/4, 1/8 i dr. od potpunog faktorijalnog dizajna. Da bi se ispitala efikasnost fotokatalitičke razgradnje i adsorpcija tembotriona na površini katalizatora TiO₂-H u prisustvu β-CD-Au I i β-CD-

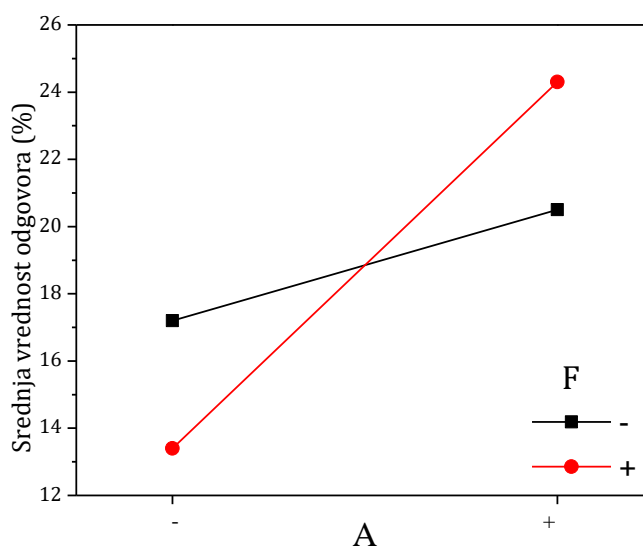
Au II ispitan je uticaj sedam faktora. Ispitani faktori za 1/4 frakcioni faktorijalni dizajn su: masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ (A), koncentracija KBrO_3 (B), vrsta $\beta\text{-CD-Au}$ (C), produvanje O_2 (D), mešanje ili sonifikovanje pre ozračivanja (E), mešanje tokom i 5 min pre ozračivanja suspenzije tembotriona (F) i zapremina rastvora tembotriona (G) (tabela 26). Eksperimenti su izvedeni na - i + nivou pri nasumičnom rasporedu (tabela 27). Kao odgovori prilikom statističke obrade rezultata su korišćeni: adsorpcija tembotriona na površini katalizatora nakon 20 min mešanja ili sonifikovanja pre ozračivanja, efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona nakon 30 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem i celokupno uklanjanje (uklanjanje u slučaju prethodna dva odgovora zajedno).

Adsorpcija tembotriona na površini katalizatora. Tokom heterogene katalize primećeno je da u periodu pre zračenja (20 min) dolazi do adsorpcije tembotriona na površini katalizatora. Naime, adsorpcija tembotriona na površini katalizatora određena je nakon 15 min mešanja ili sonifikovanja suspenzije pre ozračivanja i 5 min mešanja i bez/sa produvanjem O_2 , u zavisnosti od eksperimenta. Glavni efekti i interakcije prikazani su u tabeli 58, pri čemu se može videti da je najistaknutiji faktor u slučaju adsorpcije bio masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$. Naime, sa povećanjem masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ u sistemu je prisutna veća količina aktivnih mesta, pa je stoga adsorpcija tembotriona na površini katalizatora izraženija. To potvrđuje i činjenica da masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ ima najveći pozitivan efekat (tabela 58).

Koncentracija KBrO_3 je takođe značajna za adsorpciju tembotriona na površini katalizatora (tabela 58). Međutim, sa porastom koncentracije KBrO_3 dolazi do smanjenja procenta adsorpcije. Naime, sa dodatkom veće koncentracije KBrO_3 , u sistemu je prisutno više vrsta i adsorpcija tembotriona na površini katalizatora je ograničena. Pored toga, KBrO_3 ima tendenciju ka adsorpciji na površini TiO_2 , pri čemu je samim tim manje aktivnih mesta dostupno za adsorpciju tembotriona (Muruganandham i Svaminathan, 2006).

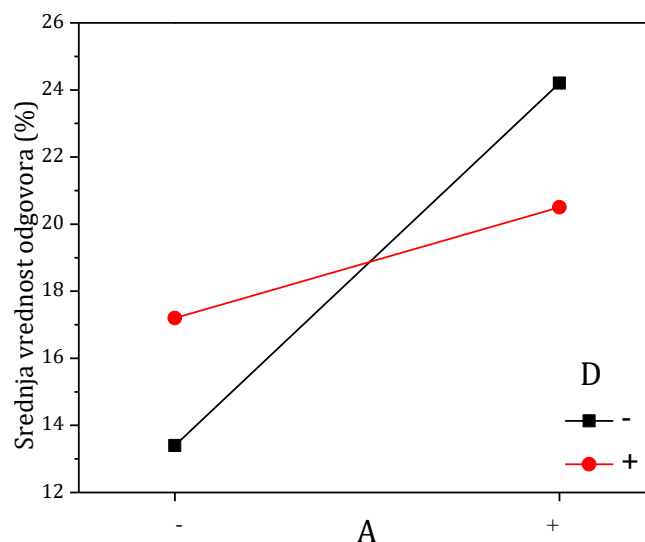
Interakcija između masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ (A) i mešanja tokom i 5 min pre ozračivanja (F) takođe ima značajan uticaj sa pozitivnim efektom (tabela 58). To se može objasniti činjenicom da je prenos mase sporiji kada se suspenzija ne meša. Naime, u tom slučaju, dostupna površina za obe masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ bila je slična zbog veće agregacije čestica. Zbog toga je bez mešanja postignut sličan procenat adsorpcije za

obe masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$. Suprotno tome, mešanjem je prenos mase bio brži i aglomeracija nanočestica $\text{TiO}_2\text{-H}$ je bila manje izražena. U slučaju nižeg nivoa masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$, adsorpcija je bila najmanja zbog prenosa mase i slabe aglomeracije nanočestica $\text{TiO}_2\text{-H}$, međutim sa višim nivoom masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ postignuta je najveća adsorpcija zbog niske aglomeracije nanočestica TiO_2 i velike površine dostupne za adsorpciju (slika 109).



Slika 109. Grafik interakcije masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ i mešanja suspenzije tokom i 5 min pre ozračivanja.

Nadalje, još jedna interakcija je pokazala značajan uticaj na adsorpciju, a to je između masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ i produvanja O_2 . Može se videti da ova interakcija negativno utiče na adsorpciju tembotriona na površini katalizatora (tabela 58). Naime, kada nema produvanja O_2 , masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ ima veći uticaj na adsorpciju, ali sa produvanjem O_2 smanjuje se uticaj masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ (slika 110). Tokom produvanja O_2 , suspenzija se istovremeno meša i molekuli tembotriona se teže adsorbuju na površini katalizatora. Takođe, mehurići O_2 ograničavaju adsorpciju tembotriona u suspenziji.

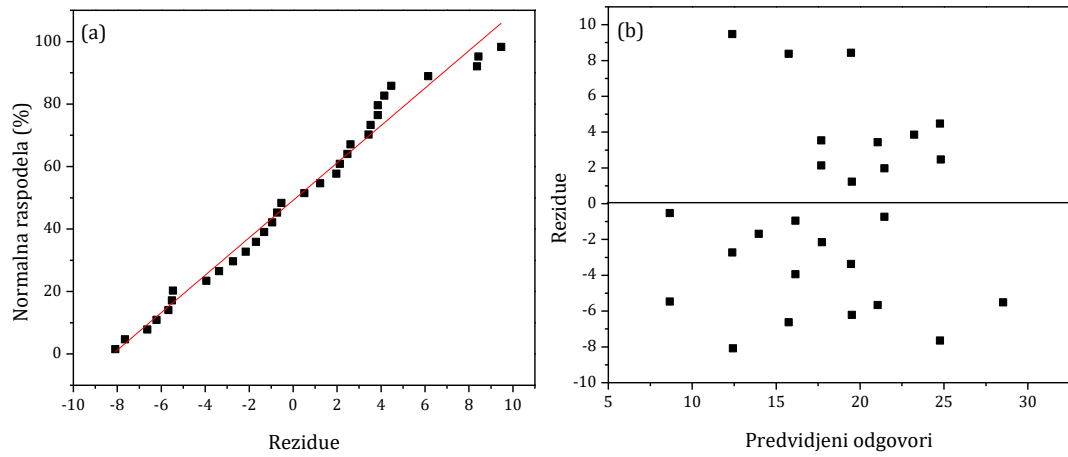


Slika 110. Grafik interakcije masene koncentracije TiO_2-H i produkcija O_2 .

Vrsta β -CD-Au, zapremina suspenzije i sonifikovanje ili mešanje pre ozračivanja prema 95% pouzdanosti ne ukazuju na značajan uticaj na adsorpciju (tabela 58). Naime, za uticaj zapremine suspenzije se očekivalo da nema uticaj jer je masena koncentracija katalizatora bila ista u obe zapremine prema dizajnu eksperimenata (tabela 27). Nadalje, dobijeni rezultati su takođe ukazali i na to da sonifikovanje i mešanje na sličan način utiču na adsorpciju, pri čemu se ovaj faktor, kao i vrsta β -CD-Au mogu postaviti na nivo koji je najprihvatljiviji za eksperiment.

Iz dobijenog modela uz pomoć analize varijanse dobijena je regresiona jednačina 4.3 i izračunate su predviđene vrednosti. Kao što je već rečeno, rezidualne greške su izračunate na osnovu razlike između eksperimentalno dobijenih vrednosti i predviđenih uz pomoć regresione jednačine. Nadalje, ispitana je adekvatnost modela normalnom raspodelom rezidua i uz pomoć grafika rezidua u odnosu na modelom predviđene odgovore (slika 111). Vrednost koeficijenta korelacije je bila 0,98, što ukazuje na to da je raspodela rezidua normalna (slika 111a, Shapiro-Wilk test je bio $p = 0,47$), pri čemu na slici 111b nije uočen šablon (Levene's test za homogenost varijanse bio je $p = 0,063$).

$$Y = 18,6 + 3,54A - 2,65B - 1,87AD + 1,88AF \quad (4.3)$$



Slika 111. Grafici za procenu adekvatnosti regresionog modela: (a) normalna raspodela rezidua i (b) rezidue u odnosu na modelom predviđene odgovore.

Tabela 58. Izračunati efekti, koeficijenti i p-vrednosti za efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona, adsorpciju tembotriona na površini katalizatora i uklanjanje.

Faktor	Adsorpcija			Efikasnost razgradnje			Uklanjanje		
	Koeficijenti	Efekti	p-vrednost	Koeficijenti	Efekti	p-vrednost	Koeficijenti	Efekti	p-vrednost
Model	18,60		<0,01*	69,25		<0,01*	88,10		<0,01*
A	3,54	7,08	<0,01*	-0,11	-0,23	0,93	3,42	6,84	<0,01*
B	-2,65	-5,31	<0,01*	7,58	15,15	<0,01*	4,93	9,86	<0,01*
C	0,48	0,97	0,52	1,30	2,60	0,30	1,78	3,55	0,07*
D	-1,19	-2,38	0,12	4,91	9,83	<0,01*	3,73	7,46	<0,01*
E	0,72	1,43	0,34	0,91	1,83	0,47	1,62	3,24	0,09
F	-0,64	-1,28	0,40	3,93	7,85	<0,01*	3,29	6,59	<0,01*
G	-0,53	-1,07	0,48	-0,09	-0,18	0,94	-0,63	-1,26	0,50
AB	-0,98	-1,96	0,20	-1,30	-2,60	0,30	-2,29	-4,58	0,02*
AC	-0,64	-1,28	0,40	0,80	1,60	0,52	0,17	0,34	0,86
AD	-1,87	-3,73	0,02*	2,49	4,98	0,06	0,61	1,23	0,51
AE	0,80	1,61	0,30	-2,11	-4,23	0,10	-1,30	-2,60	0,17
AF	1,88	3,77	0,02*	-1,93	-3,85	0,13	-0,05	-0,10	0,96
AG	-1,05	-2,09	0,17	1,31	2,63	0,30	0,28	0,55	0,77
BC	-0,65	-1,29	0,39	-0,36	-0,73	0,77	-1,02	-2,04	0,28
BD	-0,02	-0,04	0,98	-1,23	-2,45	0,33	-1,24	-2,48	0,19
BE	0,31	0,62	0,68	-0,50	-1,00	0,69	-0,20	-0,40	0,83
BF	0,98	1,96	0,20	-2,09	-4,18	0,10	-1,10	-2,20	0,24
BG	-0,49	-0,98	0,51	-1,78	-3,55	0,16	0,05	0,10	0,96
CD	0,43	0,86	0,57	-0,44	-0,88	0,73	-1,36	-2,71	0,15
CE	0,27	0,54	0,72	0,49	0,98	0,70	-0,16	-0,31	0,87
CF	-0,70	-1,39	0,36	1,46	2,93	0,25	-0,22	-0,44	0,81
CG	-1,25	-2,51	0,10	-0,11	-0,23	0,93	0,22	0,44	0,81
DE	0,96	1,92	0,21	-0,65	-1,30	0,60	0,84	1,68	0,37
DF	-0,72	-1,44	0,34	-0,23	-0,45	0,86	-1,36	-2,73	0,15
DG	0,07	0,14	0,92	-0,11	-0,23	0,93	-0,16	-0,33	0,86

* signifikantni faktori prema nivou značajnosti od $p < 0,05$.

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona je procenjena nakon 30 min ozračivanja. Iz tabele 58 se može videti da je najznačajniji faktor za povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bio koncentracija KBrO_3 . Naime, KBrO_3 je, kao što je već rečeno, efikasan elektron-akceptor, pri čemu sprečava rekombinaciju fotogenerisanih e^- - h^+ (Ahmed et al., 2010). Reakcija između bromatnog jona i e^- kao proizvoda reakcije daje različite reaktivne vrste kao što su bromitni jon, bromitni radikal i hipobromna kiselina (Abramović et al., 2015; Ahmed et al., 2010; Haque et al., 2006). Može se videti da koncentracija KBrO_3 ima velik pozitivan efekat, pa je sa većom koncentracijom efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona veća (tabela 58).

Produvanje O_2 takođe ukazuje na značajan uticaj za efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona, jer osim dodatnog mešanja mehurićima O_2 , kiseonik deluje takođe i kao elektron-akceptor, odnosno obezbeđuje sprečavanje rekombinacije e^- - h^+ (Abramović et al., 2015). Produvanje O_2 ima takođe pozitivan uticaj, ali u manjoj meri u odnosu na koncentraciju KBrO_3 .

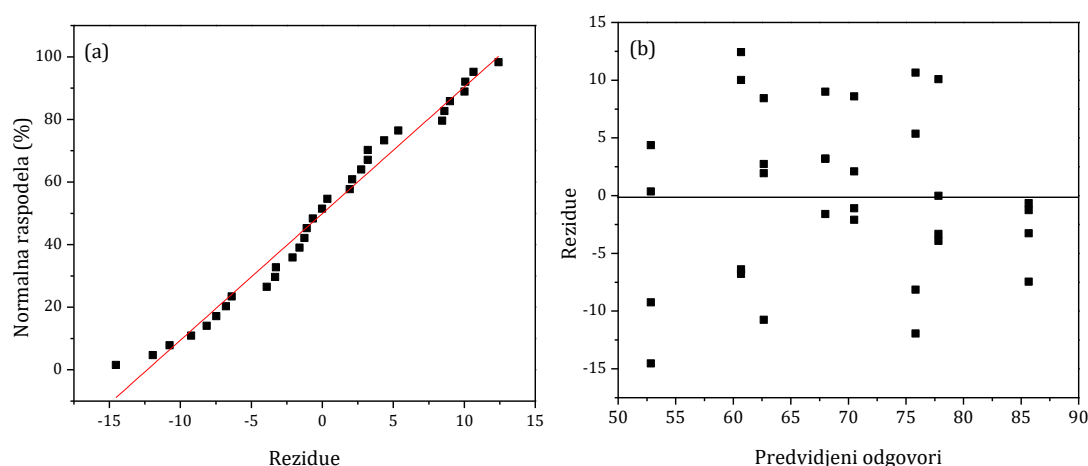
Nadalje, na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona takođe je uticalo i mešanje u toku ozračivanja. U sistemu bez mešanja efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona nakon 30 min je za oko 10% manja nego kada je suspenzija mešana. Mešanjem suspenzije prenos mase je efikasniji, aglomeracija čestica je manje izražena, a desorpcija proizvoda je brže postignuta. Zbog toga, mešanje ima značajan pozitivan efekat na sistem (tabela 58).

Pored toga, masena koncentracija TiO_2 -H, zapremina suspenzije i vrsta β -CD-Au nanočestica nisu imale značajan uticaj na sistem (tabela 58). Za odsustvo uticaja masene koncentracije TiO_2 -H kao značajnog faktora mogući razlozi su da je veće rasipanje svetlosti prilikom veće masene koncentracije (Gaya i Abdullah, 2008), a takođe veća je i aglomeracija čestica (Akpan i Hameed, 2009). Takođe, pri većoj masenoj koncentraciji TiO_2 -H, rekombinacija e^- - h^+ može biti izraženija. Činjenica da zapremina suspenzije nema značajan uticaj na sistem je veoma važna jer to znači da se istom halogenom lampom mogu zračiti i veće zapremine sa sličnom efikasnošću. Pored toga, obe vrste β -CD-Au nanočestica imaju sličnu efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji tembotriona, pa se obe vrste mogu koristiti.

Regresiona jednačina 4.4 za efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona uključuje samo glavne faktore, koncentraciju KBrO_3 , produvanje O_2 i mešanje tokom i 5 min pre ozračivanja.

$$Y = 69,25 + 7,58B + 4,91D + 3,92F \quad (4.4)$$

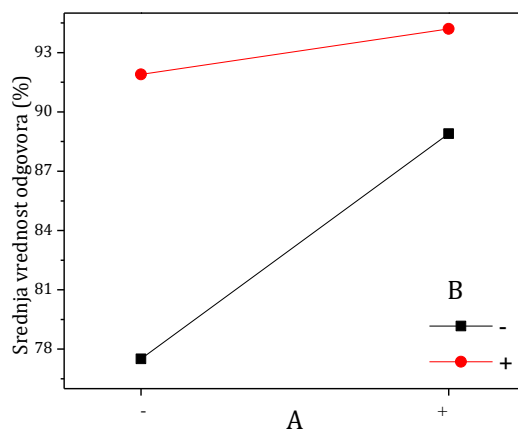
Nadalje, prema graficima za adekvatnost modela, normalna raspodela rezidua je imala vrednost koeficijenta korelacije 0,98 (slika 112a, Shapiro-Wilk test je 0,64; $p < 0,05$) i ne primećuje se obrazac u slučaju rezidua u odnosu na predviđene vrednosti (slika 112b) (Levene's test za homogenost varijanse imao je vrednost $p = 0,45$).



Slika 112. Grafici za procenu adekvatnosti regresionog modela: (a) normalna raspodela rezidua i (b) rezidue u odnosu na modelom predviđene odgovore.

Ukupno uklanjanje tembotriona iz suspenzije. Do sada su statistički procenjeni odgovori bili adsorpcija tembotriona na površini katalizatora i efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona. Kada se ova dva procesa kombinuju, postiže se ukupna efikasnost uklanjanja tembotriona. Tabela 58 ukazuje na to da je za efikasnost uklanjanja tembotriona iz suspenzije najvažniji faktor bio KBrO_3 . Masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$, produvanje O_2 , mešanje tokom i 5 min pre ozračivanja i interakcija između masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ i koncentracije KBrO_3 su takođe pokazali značajan uticaj pri pouzdanosti od 95%, ali sa manjim udelom. Svi značajni glavni faktori su imali pozitivan uticaj na sistem, što znači da je sa njihovim + nivoom procenat uklanjanja takođe bio veći. Suprotno tome, značajna interakcija između masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$

H i koncentracije KBrO_3 imala je negativan efekat na sistem. Sa slike 113 se može videti da kod veće koncentracije KBrO_3 , masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ nema značajan uticaj na efikasnost uklanjanja tembotriona. Međutim, kada je koncentracija KBrO_3 na - nivou, masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ ima veliki uticaj na efikasnost uklanjanja tembotriona (slika 113). Naime, na - nivou koncentracije KBrO_3 , sa povećanjem masene koncentracije TiO_2 , poboljšava se i efikasnost uklanjanja tembotriona (Lazarević et al., 2019b).

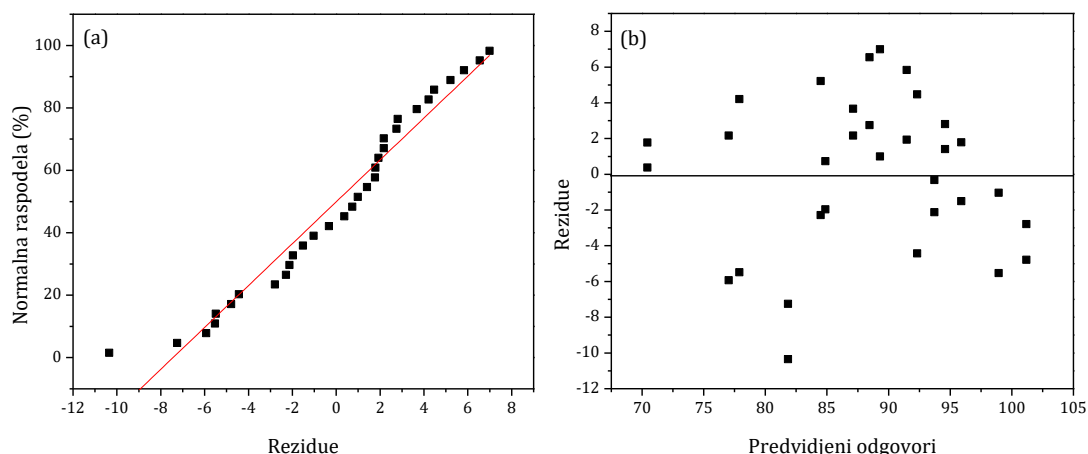


Slika 113. Grafik interakcije masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ i koncentracije KBrO_3 .

Nadalje, faktori koji nisu imali značajan uticaj na efikasnost uklanjanja tembotriona bili su vrsta $\beta\text{-CD-Au}$ nanočestica, mešanje ili sonifikovanje pre ozračivanja i zapremina suspenzije (tabela 58). Zbog toga se u daljim eksperimentima ovi faktori mogu postaviti na najprihvatljivije vrednosti za eksperiment.

Na osnovu tabele 58 dobijen je regresioni model (jednačina 4.5) i izračunate su rezidue za ispitivanje adekvatnosti modela. Grafik normalne raspodele rezidua ima vrednost koeficijenta korelacije 0,96 (slika 114a, Shapiro-Wilk test je $p = 0,55$) i nije primećen nijedan obrazac (slika 114b) (Levene's test za homogenost varijanse imao je vrednost $p = 0,34$).

$$Y = 88,1 + 3,42A + 4,93B + 3,73D + 3,30F - 2,29AB \quad (4.5)$$

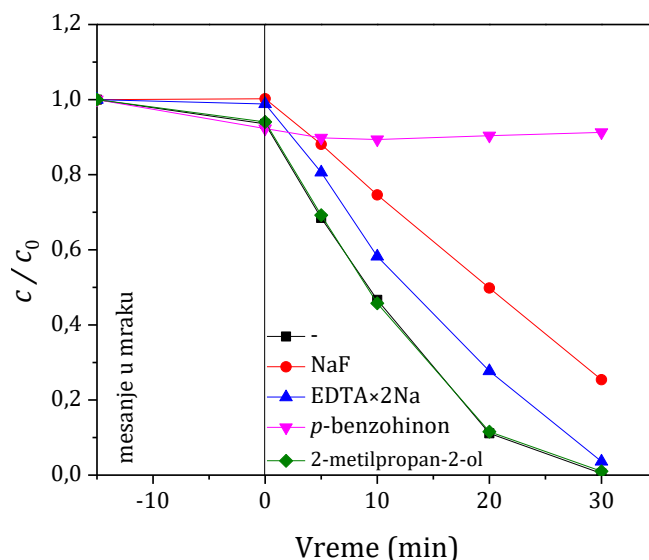


Slika 114. Grafici za procenu adekvatnosti regresionog modela: (a) normalna raspodela rezidua i (b) rezidue u odnosu na modelom predviđene odgovore.

Nakon toga je primenom modela za uklanjanje tembotriona (jednačina 4.5) izvršena optimizacija uz pomoć softverskog programa Minitab®. Minitab® je dao predlog za nekoliko eksperimenata sa različitim nivoima značajnih faktora za optimizaciju, od kojih dva odgovaraju urađenim eksperimentima (eksperimenti 16 i 31 sa maksimalnim procentom uklanjanja) i jedan uz značajne faktore pri sledećim vrednostima: masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ $1,25 \text{ mg/cm}^3$, koncentracija KBrO_3 od $4,33 \text{ mmol/dm}^3$, prodivavanje O_2 ($3 \text{ cm}^3/\text{min}$), mešanje pre i tokom ozračivanja. Faktori koji nisu bili od značaja su izabrani na način najprihvatljiviji za eksperiment pri čemu su njihovi nivoi bili: $\beta\text{-CD-Au}$ u odnosu 2:1, mešanje pre ozračivanja i zapremina tembotriona 20 cm^3 . Rezultati urađenog eksperimenta su ukazali na najefikasnije uklanjanje tembotriona, odnosno ukupna efikasnost procesa je bila 99,5%, od čega je adsorpcija bila 6,5%, a 93% potiče od procesa fotokatalitičke razgradnje. Nakon toga je pri optimalnim uslovima ispitan mehanizam preko $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$ -radikala i h^+ .

Da bi se ispitaio mehanizam fotokatalitičke razgradnje tembotriona, pri optimalnim uslovima, u suspenziju su dodati 2-metilpropan-2-ol, NaF, $\text{EDTA}\times 2\text{Na}$ i *p*-benzohinon. Sa slike 115 se vidi da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona u prisustvu 2-metilpropan-2-ol identična sa sistemom bez 2-metilpropan-2-ol i na osnovu toga se može zaključiti da slobodni $\bullet\text{OH}$ -radikali u rastvoru nemaju uticaj na efikasnost razgradnje. U slučaju dodatka $\text{EDTA}\times 2\text{Na}$ je uočeno blago smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u odnosu na sistem bez $\text{EDTA}\times 2\text{Na}$, pri čemu se može zaključiti da h^+ delimično učestvuju u mehanizmu razgradnje tembotriona. Pored

toga, nešto veće smanjenje fotokatalitičke razgradnje u odnosu na dodatak EDTA×2Na je uočeno u slučaju dodatka NaF, pa se može pretpostaviti da se fotorazgradnja odvija u nešto većoj meri preko adsorbovanih $\bullet\text{OH}$ -radikala u odnosu na h^+ . Ipak, skoro potpuna inhibicija fotokatalitičke razgradnje tembotriona je uočena prilikom dodatka *p*-benzohinona, pri čemu se može zaključiti da je glavni put razgradnje preko $\text{O}_2^{\bullet-}$. Na osnovu dobijenih rezultata, redosled uticaja hvatača je sledeći: $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}} \ll h^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}} \ll \text{O}_2^{\bullet-}$.



Slika 115. Efekat hvatača $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$ -radikala i h^+ (3 mmol/dm^3) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) uz optimalne vrednosti faktora.

4.3.3. Potpuni faktorijski dizajn eksperimenata uklanjanja tembotriona primenom $\text{TiO}_2\text{-H}$

Potpuni faktorijski dizajn je korišćen prilikom fotokatalitičke razgradnje tembotriona, pri čemu su ispitani uticaji četiri faktora od značaja, a to su: masena koncentracija TiO_2 (A), koncentracija KBrO_3 (B), produvanje O_2 (C) i mešanje u toku i 5 min pre ozračivanja (D). Za statističku analizu rezultata, kao odgovori su korišćeni: efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona nakon 30 min ozračivanja i adsorpcija tembotriona na površini katalizatora nakon 20 min ozračivanja.

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona. Da bi se odredilo koji glavni faktori i interakcije imaju značajan uticaj na sistem izvedena je statistička obrada rezultata. Iz tabele 59 se može primetiti da svi glavni faktori imaju pozitivan uticaj na sistem. Interakcije drugog reda, osim interakcije AC, imaju negativan uticaj na sistem. U slučaju interakcija trećeg reda, interakcija ABC utiče negativno, dok ostale utiču pozitivno na sistem. Interakcija svih faktora odnosno ABCD negativno utiče na sistem. Iz tabele 59 se može uočiti da pri nivou značajnosti od 0,05 tri glavna faktora, B, D i C utiču na sistem, pri čemu nijedna interakcija nije bila značajna na osnovu analize varijanse. Naime, faktor B, odnosno koncentracija KBrO_3 ima najveći uticaj na sistem, dok nešto manji uticaj imaju faktori D i C, odnosno mešanje u toku ozračivanja i prodivavanje O_2 . Ova činjenica je u saglasnosti sa prethodno urađenim frakcionim faktorijalnim dizajnom eksperimenata.

Tabela 59. Efekti, koeficijenti i *p*-vrednosti glavnih faktora i interakcija za efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona i adsorpciju na površini katalizatora.

	Efikasnost razgradnje			Adsorpcija		
	Efekti	Koeficijenti	<i>p</i> vrednost	Efekti	Koeficijenti	<i>p</i> -vrednost
Model		85,0	<0,01*		14,51	<0,01*
A	2,52	1,26	0,50	11,98	5,99	<0,01*
B	14,18	7,09	<0,01*	-3,35	-1,68	0,12
C	8,15	4,75	0,04*	2,15	1,08	0,30
D	9,40	4,70	0,02*	4,42	2,21	0,04*
AB	-2,70	-1,35	0,47	-4,60	-2,30	0,04*
AC	4,08	2,04	0,28	1,75	0,88	0,39
AD	-3,32	-1,66	0,38	0,625	3,12	0,76
BC	-6,08	-3,04	0,12	6,07	3,04	0,01*
BD	-6,42	-3,21	0,10	5,80	2,90	0,01*
CD	-4,20	-2,10	0,27	-0,65	-0,32	0,75
ABC	-3,55	-1,78	0,35	-0,62	-0,31	0,76
ABD	1,65	0,82	0,66	2,30	1,15	0,27
ACD	1,98	0,99	0,60	2,30	1,15	0,27

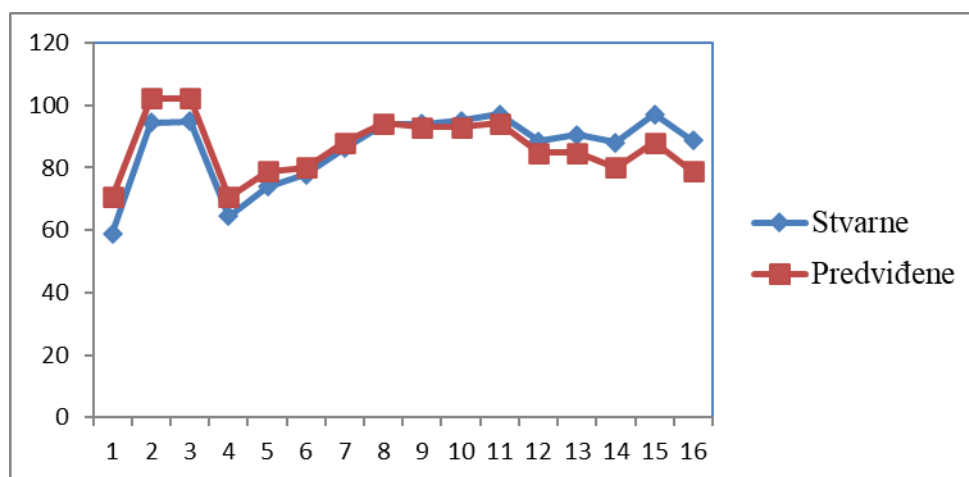
Tabela 59. Nastavak

BCD	1,28	0,64	0,73	-2,38	-1,19	0,25
ABCD	-0,95	-0,48	0,80	-1,42	-0,71	0,48

* signifikantni faktori prema nivou značajnosti od $p < 0,05$.

Na osnovu značajnih faktora dobijen je regresioni model (jednačina 4.6) uz pomoć kojeg su izračunati predviđeni odgovori za efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona. Sa slike 116 se može uočiti da model predviđa na adekvatan način odgovore i da je relativno malo odstupanje u odnosu na stvarne vrednosti odgovora. Nešto veće odstupanje se može uočiti pri početnim eksperimentima (do eksperimenta 3) i od eksperimenta 13 do 16.

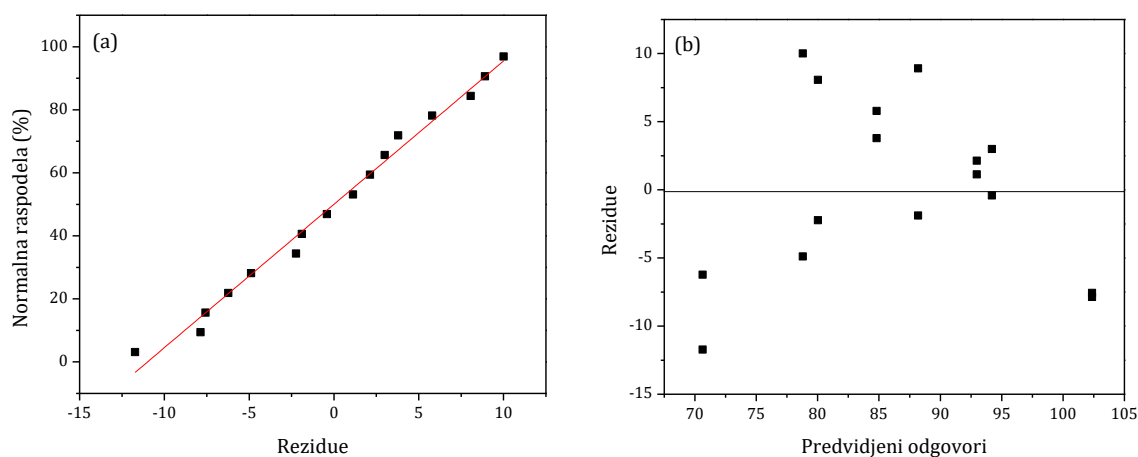
$$Y = 85 + 7,1B + 4,7D + 4,1C \quad (4.6)$$



Slika 116. Promena stvarnih i predviđenih vrednosti efikasnosti fotokatalitičke razgradnje tembotriona (%) sa brojem eksperimenta.

Da bi se izvršila validacija regresionog modela, ispitana je normalna distribucija rezidua (slika 117a), pri čemu su rezidue dobijene iz razlike između stvarnih i predviđenih vrednosti odgovora. Distribucija rezidua u odnosu na pravu liniju ukazuje na normalnu zavisnost, pri čemu je koeficijent korelacije 0,98, a Shapiro-Wilk test 0,84 (za $p < 0,05$ raspodela nije normalna), što podržava pretpostavku normalnosti modela. Takođe je ispitana i raspodela rezidua u odnosu na predviđene vrednosti da bi se ustanovilo da li su rezidue povezane sa predviđenim odgovorima. Regresioni model na

osnovu ove vrste analize nije adekvatan u slučaju kada se može uočiti neka vrsta pravilnosti u raspodeli kao što je efekat megafona i parabola. Sa slike 117b se može videti da se u slučaju predloženog regresionog modela ne uočava nikakva pravilnost u raspodeli, a Levene's test za homogenost varijanse je 0,67, pri čemu je potvrđena pretpostavka konstantne varijanse.

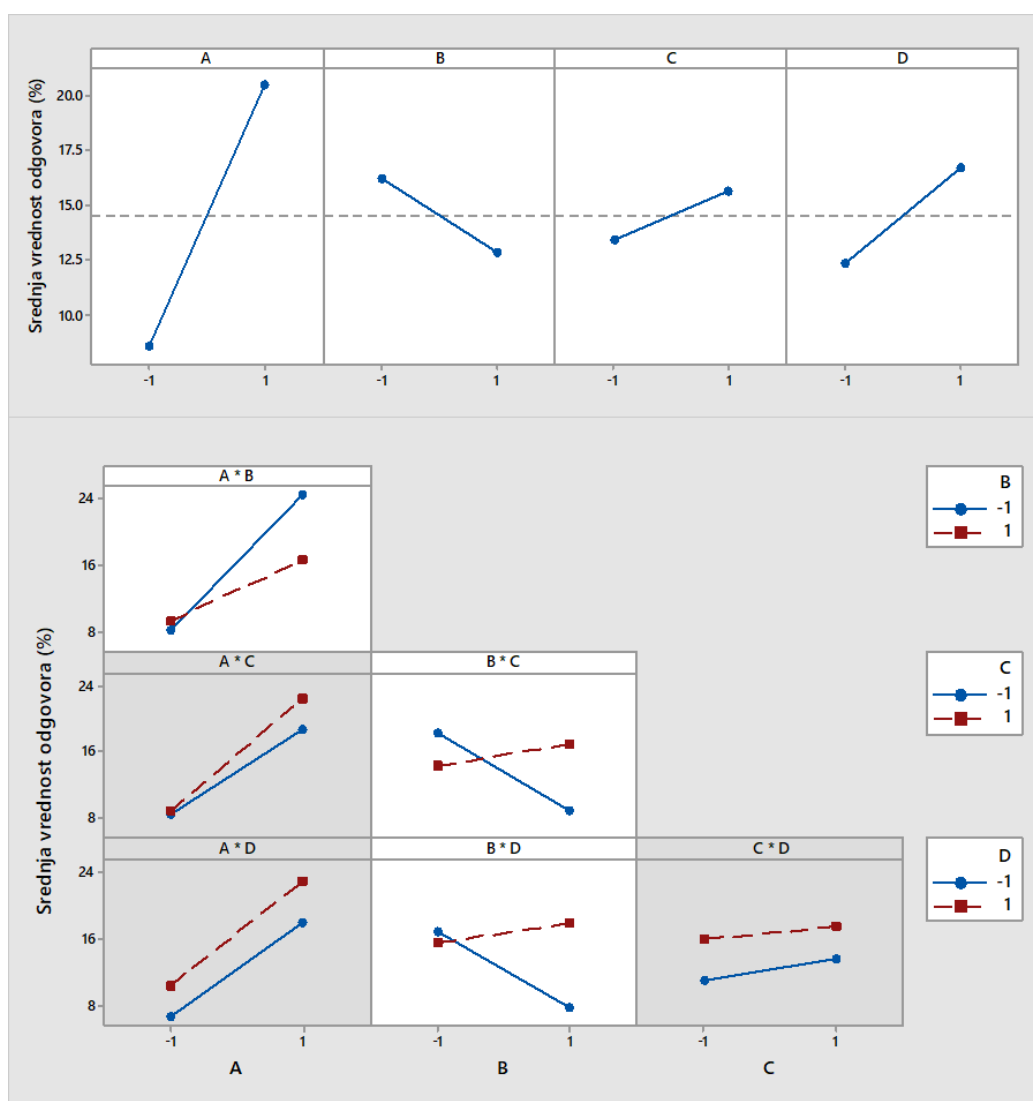


Slika 117. Validacija regresionog modela: (a) grafik normalne distribucije rezidua i (b) grafik rezidua u odnosu na predviđene vrednosti odgovora.

Adsorpcija tembotriona na površini katalizatora. S obzirom na to da se pre početka ozračivanja tembotrion manje ili više adsorbuje na površini katalizatora, potpuni faktorijalni dizajn je korišćen za analizu faktora koji utiču na procenat adsorpcije. Na osnovu efekata za glavne faktore iz tabele 59 se može videti da samo faktor B ima negativan uticaj na sistem, odnosno sa njegovim povećanjem, manja je adsorpcija supstrata na površini katalizatora. U slučaju interakcija drugog reda, sve interakcije, osim AB i CD imaju pozitivan uticaj na sistem, odnosno sa njihovim povećanjem, povećava se i adsorpcija tembotriona na površini katalizatora. Od interakcija trećeg i četvrtog reda, dve interakcije (ABD i ACD) imaju pozitivan, dok ostale imaju negativan uticaj na sistem. Nakon statističke analize dobijeno je da dva glavna faktora (A i D) i tri interakcije (AB, BC i BD) utiču na sistem sa nivoom značajnosti od 0,05 (tabela 59).

Sa slike 118 se može videti da najveći uticaj na sistem ima faktor A, odnosno masena koncentracija TiO_2 , pri čemu se sa njenim povećanjem takođe povećava i adsorpcija tembotriona zbog većeg broja aktivnih mesta za adsorpciju. Nešto manji uticaj, međutim signifikantan pokazuje faktor D, odnosno mešanje 5 min pre ozračivanja

povećava adsorpciju tembotriona na površini katalizatora. S obzirom na to da je kratak period u kom se suspenzija ne meša ili meša (5 min), može se pretpostaviti da dolazi do agregacije čestica katalizatora, u slučaju kada se suspenzija ne meša, pa samim tim je manja dostupna površina za adsorpciju. Značajne interakcije su, kao što je već rečeno, između faktora: BC, BD i AB. Kod interakcije AB, odnosno između masene koncentracije TiO_2 i koncentracije KBrO_3 , pri manjoj koncentraciji KBrO_3 povećanje masene koncentracije TiO_2 -H u većoj meri utiče na povećanje adsorpcije u odnosu na veću koncentraciju KBrO_3 .



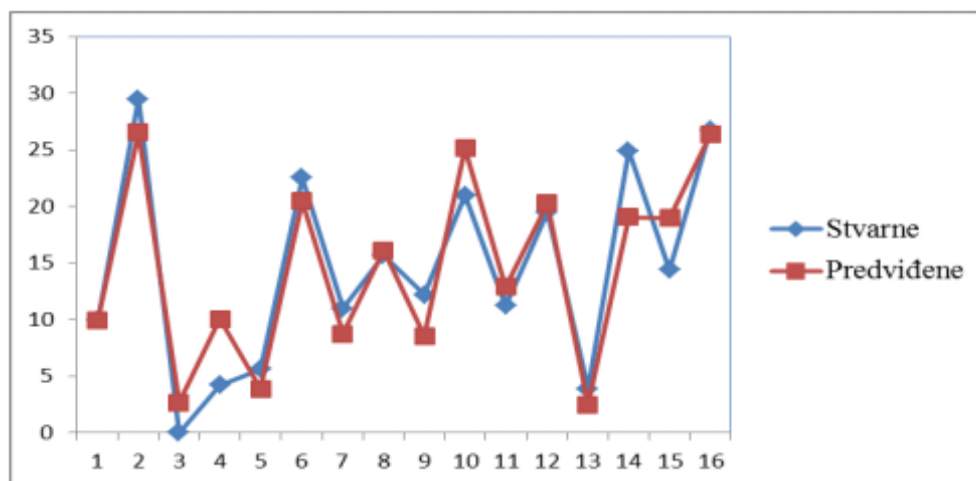
Slika 118. Grafički prikaz uticaja glavnih faktora (gore) i interakcija (dole) na adsorpciju supstrata na površini katalizatora.

Smanjenje adsorpcije pri povećanju koncentracije KBrO_3 pri većoj masenoj koncentraciji TiO_2 -H je najverovatnije posledica adsorpcije Br^- na površini katalizatora

što rezultuje smanjenom adsorpcijom supstrata. U slučaju interakcije BC, odnosno interakcija između koncentracije $KBrO_3$ i produvanja O_2 , povećanje koncentracije $KBrO_3$ utiče negativno na odgovor, odnosno manja adsorpcija supstrata je prisutna u sistemu u slučaju kada se suspenzija ne produvava sa O_2 , dok je u slučaju produvanja uočeno povećanje adsorpcije. Naime, ova činjenica se može pripisati bržim prenosom mase u prisustvu produvanja O_2 i na taj način dolazi do moguće desorpcije Br^- sa površine katalizatora i adsorpcije tembotriona. Na sličan način je izražen i uticaj interakcije između faktora BD, odnosno koncentracije $KBrO_3$ i mešanja suspenzije, koji se takođe može objasniti bržim prenosom mase u slučaju mešanja.

Na osnovu statističke analize rezultata uz pomoć značajnih glavnih faktora i interakcija predložen je regresioni model (jednačina 4.7) uz pomoć kojeg se mogu izračunati predviđeni odgovori. Na slici 119 su upoređene stvarne sa modelom predviđenim vrednostima odgovora, pri čemu se može videti da model na adekvatan način predviđa odgovore u većini slučajeva. Nešto veće odstupanje se može uočiti kod eksperimenata 4, 14 i 15.

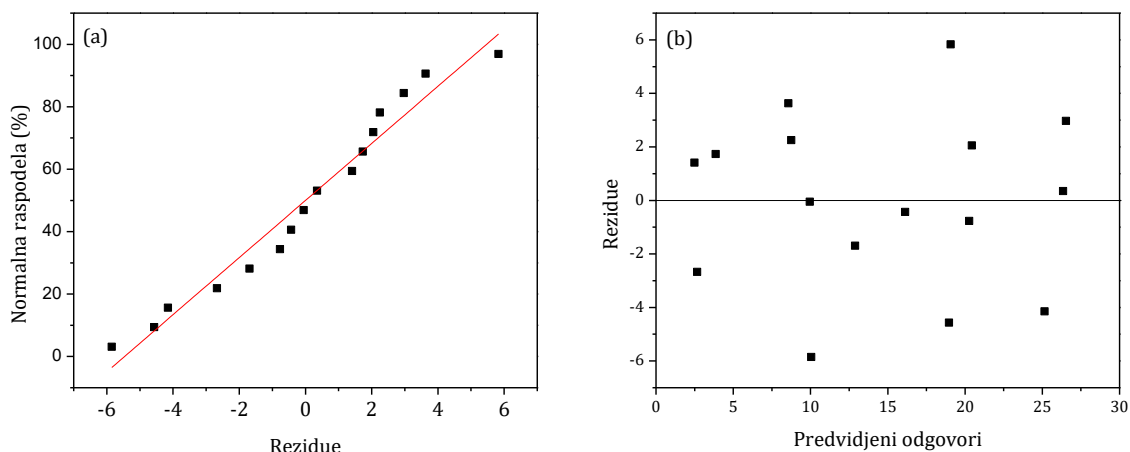
$$Y = 14,51 + 5,99A + 3,04BC + 2,90BD - 2,30AB + 2,21D \quad (4.7)$$



Slika 119. Promena stvarnih i predviđenih vrednosti za adsorpciju (%) tembotriona na površini katalizatora sa brojem eksperimenta.

Da bi se izvršila validacija regresionog modela, ispitana je normalna distribucija rezidua (slika 120a), pri čemu se uočava da je distribucija rezidua bliska pravoj liniji sa

koeficijentom korelacije 0,98 i Shapiro-Wilk testom $p = 0,96$, što ukazuje na normalnu raspodelu. Drugi vid ispitivanja validacije modela je grafik rezidua u odnosu na modelom predviđene vrednosti odgovora (slika 120b), pri čemu nije uočena pravilnost u rasporedu tačaka, a Levene's test za homogenost varijanse je 0,91, što ukazuje na adekvatan predloženi model.



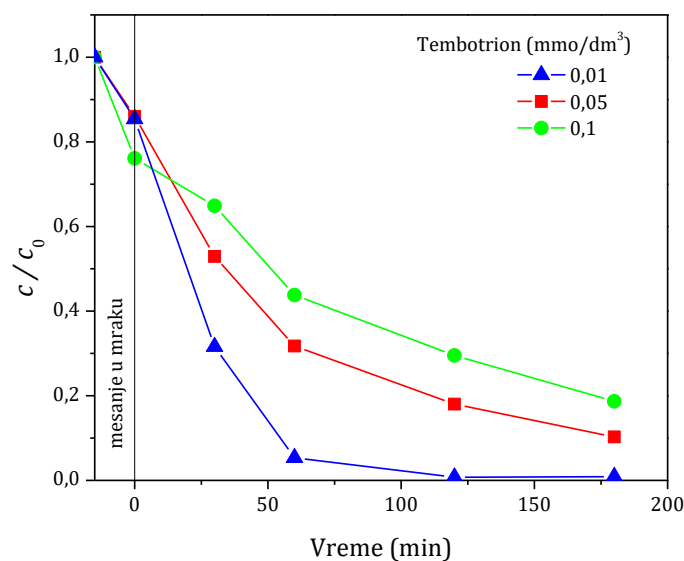
Slika 120. Validacija regresionog modela: (a) grafik normalne distribucije rezidua i (b) grafik rezidua u odnosu na predviđene vrednosti odgovora.

4.3.4. Uticaj različitih faktora na fotokatalitičku razgradnju tembotriona

Uticaj različitih faktora kao što su: koncentracija tembotriona, masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$, pH-vrednost i vrsta elektron-akceptora su ispitani na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona primenom simuliranog sunčevog zračenja.

Na slici 121 su prikazani rezultati dobijeni u prisustvu različitih koncentracija tembotriona, pri čemu se može uočiti da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje najveća u slučaju najmanje koncentracije tembotriona ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$). Naime, kao što je rečeno u Teorijskom delu, efikasnost razgradnje organskih polutanata najčešće opada sa porastom početne koncentracije supstrata (Carp et al., 2004). Prilikom povećanja koncentracije polutanata, povećava se i potreba za većom količinom reaktivnih vrsta ($\cdot\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\cdot-}$), međutim, njihovo nastajanje na površini katalizatora ostaje konstantno za dat intenzitet svetlosti, količinu katalizatora i vreme ozračivanja (Bahnemann et al., 2007; Qamar i Muneer, 2005). U nekim slučajevima nastajanje $\cdot\text{OH}$ -radikala može biti

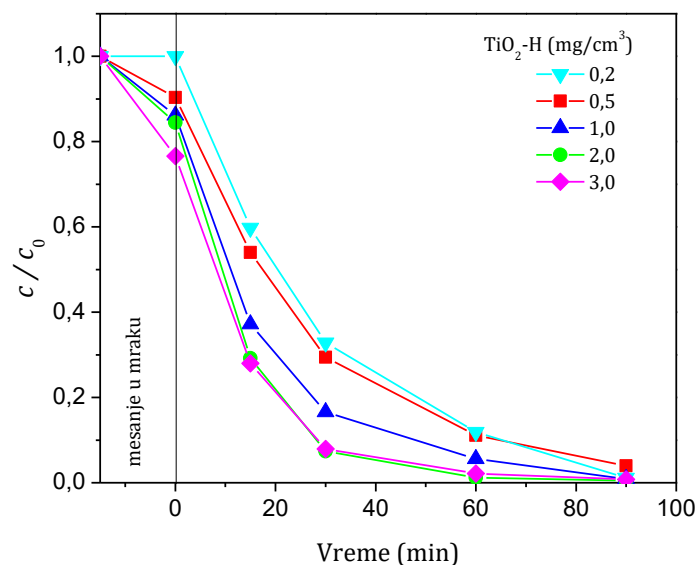
čak i smanjeno zbog velike koncentracije polutanata koji apsorbiraju deo UV zračenja i zauzimaju aktivna mesta na katalizatoru potrebna za generisanje parova e^-h^+ (Konstantinou i Albanis, 2004). Takođe, sa povećanjem koncentracije supstrata iznad optimalne vrednosti, nastaje više intermedijera koji se takmiče za aktivna mesta na površini fotokatalizatora. Spora difuzija nastalih intermedijera sa površine fotokatalizatora može rezultovati deaktivacijom aktivnih mesta na katalizatoru i smanjenjem efikasnosti razgradnje (Ahmed et al., 2011; Khan et al., 2012).



Slika 121. Uticaj koncentracije tembotriona na kinetiku fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2-H ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Nakon toga je ispitan uticaj masene koncentracije TiO_2-H na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona (slika 122). Iz dobijenih rezultata se može uočiti da sa povećanjem masene koncentracije TiO_2 raste efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona do $2,0 \text{ mg/cm}^3$, pri čemu dalje povećanje nema uticaja. Takođe se može uočiti i da adsorpcija polaznog supstrata na površini katalizatora u mraku raste sa povećanjem masene koncentracije TiO_2-H zbog većeg broja aktivnih mesta u suspenziji. Naime, efikasnost fotokatalitičke razgradnje se u početku povećava sa povećanjem masene koncentracije katalizatora do optimalne, pri čemu se nakon toga sa daljim povećanjem, efikasnost smanjuje. Jedan od razloga za smanjenje efikasnosti razgradnje pri povećanju masene koncentracije iznad optimalne je rasipanje svetlosti (Gaya i Abdulah, 2008). Pored toga, usled prevelike masene koncentracije katalizatora raste

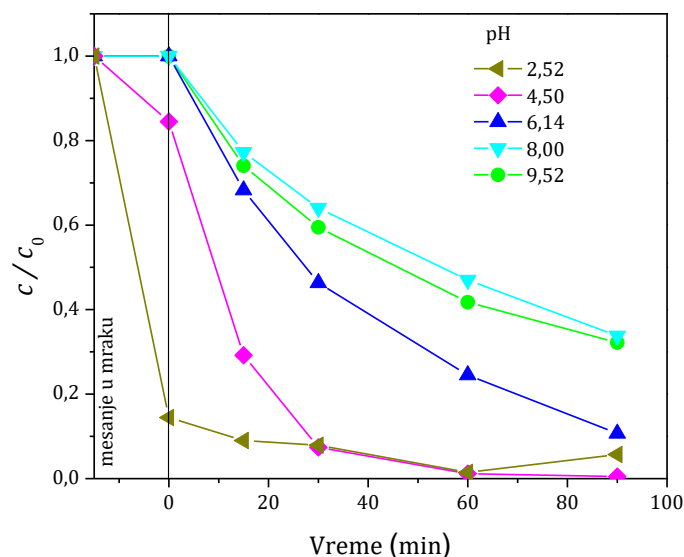
tendencija ka aglomeraciji čestica, što uzrokuje smanjenje dostupne površine katalizatora za apsorpciju svetlosti (Akpan i Hameed, 2009).



Slika 122. Uticaj masene koncentracije $\text{TiO}_2\text{-H}$ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Uticaj pH-vrednosti na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona je prikazan na slici 123. Iz dobijenih rezultata se može uočiti da je pri pH 2,52 prisutna najveća adsorpcija supstrata na površini katalizatora, a efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona je mala. Sa povećanjem pH-vrednosti, smanjuje se adsorpcija tembotriona na površini katalizatora, pri čemu adsorpcija pri pH iznad 6 nije više prisutna u sistemu. Nadalje, u slučaju pH 2,52 uočena je najmanja efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona u odnosu na ostale pH-vrednosti. Kao najefikasniji sistem se pokazao pri pH 4,50, gde je nakon 60 min ozračivanja polazno jedinjenje skoro u potpunosti razgrađeno. Sa povećanjem pH-vrednosti, opada i efikasnost fotokatalitičke razgradnje, pri čemu je najmanja efikasnost uočena u slučaju pH 8,00. Naime, kao što je u Teorijskom delu napisano, protonacija i deprotonacija organskih polutanata je posledica pH-vrednosti. Naime, pK_a tembotriona je 3,2 i na osnovu toga pri nižim pH-vrednostima od 3,2 tembotrion se nalazi u protonovanom obliku, dok je pri višim pH-vrednostima u deprotonovanom obliku. IET za TiO_2 je pri pH-vrednosti od oko 6, pri čemu u kiselijoj sredini površina TiO_2 postaje pozitivno naelektrisana (reakcija 2.38), dok je u baznijoj sredini negativna (reakcija 2.39). Pored toga, efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona je najefikasnija pri pH 4,50, što je u saglasnosti sa rezultatima Solís et al. (2017). Naime, pri pH 4,50 tembotrion je u

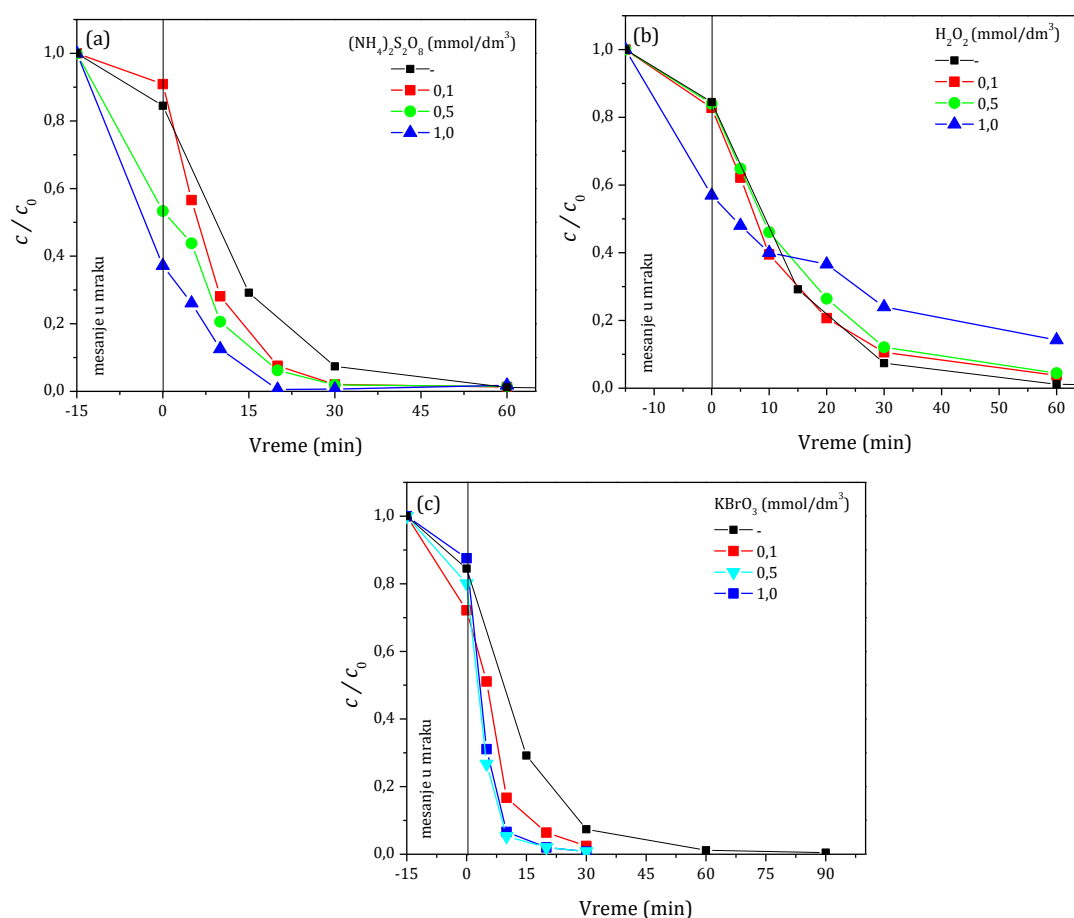
anjonskom obliku, dok je katalizator pozitivno naelektrisan pa je adsorpcija na površini katalizatora izražena, a i generisanje $\cdot\text{OH}$ -radikala je u većoj meri prisutno u odnosu na kiselu sredinu pri pH 2,52 (Mathews, 1986; Shifu i Gengyu, 2005). Pored toga, dobijeni rezultati takođe mogu ukazati na to da je katjonski oblik tembotriona stabilniji u odnosu na anjonski, pri čemu su do sličnog zaključka došli Saien i Khezrianjoo (2008) u slučaju supstrata karbendazima. Nadalje, s obzirom na veliku adsorpciju katjanskog oblika na površini katalizatora, može se pretpostaviti da se između katalizatora i tembotriona stvaraju određene veze (Van der Waals-ove ili vodonične) i zbog toga je veza sa katalizatorom jedan od glavnih faktora koji utiče na uklanjanje tembotriona pri niskim pH-vrednostima. Pri višim pH-vrednostima efikasnost fotokatalitičke razgradnje opada zbog odbojnosti između supstrata koji je u anjonskom obliku i negativno naelektrisane površine katalizatora, pa samim tim nema ni adsorpcije u mraku pre ozračivanja.



Slika 123. Uticaj pH-vrednosti na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Nakon toga je ispitan uticaj prisustva elektron-akceptora $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 i KBrO_3 (slika 124) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona. Sa slike 124a se može videti da je u slučaju $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ adsorpcija supstrata na površini katalizatora najmanja u slučaju $0,1 \text{ mmol/dm}^3$, pri čemu sa povećanjem koncentracije raste i procenat adsorpcije supstrata na površini katalizatora. Pored toga, može se uočiti da je najveća efikasnost fotokatalitičke razgradnje prisutna prilikom dodatka $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, pri čemu sa povećanjem koncentracije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ efikasnost opada. Ipak, dodatak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pri svim koncentracijama utiče na povećanje efikasnosti razgradnje

u odnosu na sistem bez $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (slika 124a). U slučaju dodatka H_2O_2 (slika 124b) u koncentracijama 0,1 i 0,5 mmol/dm^3 efikasnost fotokatalitičke razgradnje i adsorpcija tembotriona na površini katalizatora su bile slične, dok je dodatak 1,0 mmol/dm^3 pokazao veću adsorpciju tembotriona na površini katalizatora, a manju efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje, kao i najmanja adsorpcija u najvećoj meri su uočene u slučaju dodatka KBrO_3 (slika 124c) u koncentraciji 1,0 mmol/dm^3 . Pored toga, u slučaju koncentracija 0,1 i 0,5 mmol/dm^3 su uočene slične efikasnosti razgradnje, međutim adsorpcija tembotriona na površini katalizatora je bila u nešto većoj meri izražena.



Slika 124. Uticaj elektron-akceptora: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; (b) H_2O_2 i (c) KBrO_3 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{TiO}_2\text{-H}$ ($2,0 \text{ mg/cm}^3$) i simuliranog sunčevog zračenja.

Nakon ispitivanja uticaja različitih faktora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona i adsorpcije tembotriona na površini katalizatora, primenjen je potpuni faktorijalni dizajn za procenu uticaja glavnih faktora i interakcija. Naime, faktori

koji su ispitani su: koncentracija tembotriona (A), masena koncentracija TiO₂-H (B), pH-vrednost (C) i koncentracija (NH₄)₂S₂O₈ (D).

Da bi se odredilo koji glavni faktori i interakcije imaju značajan uticaj na sistem izvršena je statistička obrada rezultata. Iz tabele 60 se može videti da početna koncentracija tembotriona (A), pH-vrednost (C) i koncentracija (NH₄)₂S₂O₈ (D) imaju negativan uticaj na sistem, odnosno sa njihovim povećanjem, smanjuje se efikasnost uklanjanja tembotriona iz suspenzije. S druge strane, masena koncentracija TiO₂ ima pozitivan uticaj na sistem, pri čemu se sa njenim povećanjem, povećava i efikasnost uklanjanja tembotriona. Interakcije koje ispoljavaju pozitivan efekat su AB, BD, CD, ABD, ACD i ABCD, a negativni AC, AD, BC, ABC i BCD. Na osnovu rezultata analize varijanse dobijeno je da na sistem utiču tri glavna faktora sa nivoom značajnosti od 0,05, a to su: pH-vrednost (C) u najvećoj meri, zatim početna koncentracija tembotriona (A), a u mnogo manjoj meri masena koncentracija TiO₂-H.

Tabela 60. Efekat glavnih faktora i interakcija na efikasnost uklanjanja tembotriona (%), suma kvadrata i srednji kvadrat za potpuni faktorijalni dizajn.

	Efikasnost razgradnje			Adsorpcija		
	Efekti	Koeficijenti	<i>p</i> -vrednost	Efekti	Koeficijenti	<i>p</i> -vrednost
Model		64,4	< 0,01*		20,40	< 0,01*
A	-24,9	-12,45	< 0,01*	-12,00	-6,00	< 0,01*
B	6,00	3,00	0,04*	1,90	0,95	0,23
C	-35,30	-17,65	< 0,01*	-34,40	-17,20	< 0,01*
D	-3,30	-1,65	0,24	24,50	12,50	< 0,01*
AB	3,50	1,75	0,21	0,80	0,40	0,59
AC	-0,60	-0,30	0,82	8,30	4,15	< 0,01*
AD	-0,30	-0,15	0,91	-7,10	-3,55	< 0,01*
BC	-3,60	-1,80	0,20	1,80	0,90	0,25
BD	0,50	0,25	0,84	-0,70	-3,50	0,63
CD	4,10	2,05	0,15	-24,20	-12,10	< 0,01*
ABC	-1,30	-0,65	0,63	-4,60	-2,30	0,02*
ABD	3,00	1,50	0,29	1,50	0,75	0,33
ACD	1,30	0,65	0,63	6,80	3,40	< 0,01*

Tabela 60. *Nastavak*

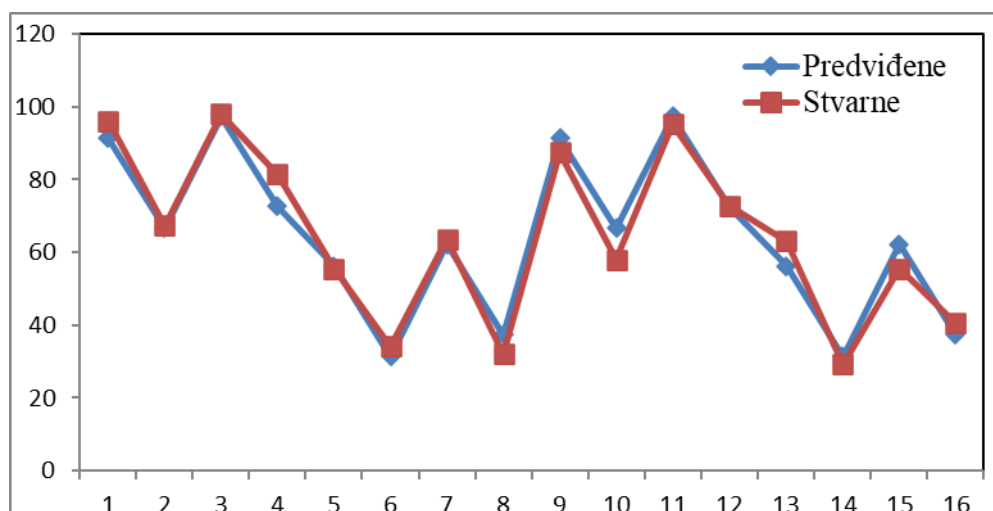
BCD	-1,10	-0,55	0,68	1,00	0,50	0,50
ABCD	4,30	2,15	0,13	-1,80	-0,90	0,25

* signifikantni faktori prema nivou značajnosti od $p < 0,05$.

Iz tabele 60 se može uočiti da pH-vrednost (C) ima najveći uticaj na sistem, pri čemu se sa njenim povećanjem, smanjuje efikasnost fotokatalitičke razgradnje tembotriona. U slučaju koncentracije tembotriona se takođe sa povećanjem koncentracije smanjuje efikasnost razgradnje, te ova dva faktora, kao što je već rečeno, imaju i najveći uticaj na sistem. Nadalje, masena koncentracija ukazuje na manji pozitivan uticaj na sistem, pri čemu se sa njenim povećanjem, povećava i efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Dobijeni rezultati za potpuni faktorijalni dizajn su u saglasnosti sa preliminarni ispitivanjima (slike 121–124).

Na osnovu značajnih parametara predložena je jednačina 4.8 uz pomoć koje su izračunati predviđeni odgovori za efikasnost uklanjanja tembotriona. Sa slike 125 se može uočiti da model predviđa na adekvatan način odgovore i da je relativno malo odstupanje u odnosu na stvarne vrednosti odgovora.

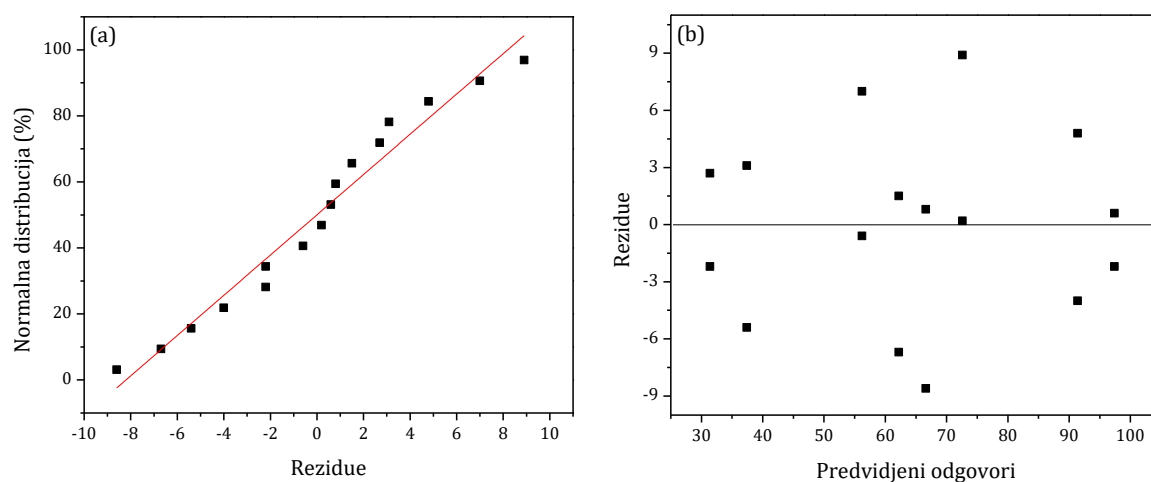
$$Y = 64,4 - 12,4A + 3,0B - 17,6C \quad (4.8)$$



Slika 125. *Promena stvarnih i predviđenih vrednosti efikasnosti uklanjanja tembotriona (%) sa brojem eksperimenta.*

Da bi se izvršila validacija regresionog modela, ispitana je normalna distribucija rezidua (slika 126a), pri čemu su rezidue dobijene iz razlike između stvarnih i

predviđenih vrednosti odgovora. Distribucija rezidua u odnosu na pravu liniju sa koeficijentom korelacije 0,98 i Shapiro-Wilk testom $p = 0,08$ ukazuju na normalnu zavisnost. Takođe je ispitana i raspodela rezidua u odnosu na predviđene vrednosti da bi se ustanovilo da li su rezidue povezane sa predviđenim odgovorima. Regresioni model na osnovu ove vrste analize nije adekvatan u slučaju kada se može uočiti neka vrsta pravilnosti u raspodeli kao što je efekat megafona i parabola. Sa slike 126b se može videti da se u slučaju predloženog regresionog modela ne uočava nikakva pravilnost u raspodeli, pri čemu je Levene's test za homogenost varijanse 0,39, pa je samim tim potvrđena pretpostavka konstantne varijanse.

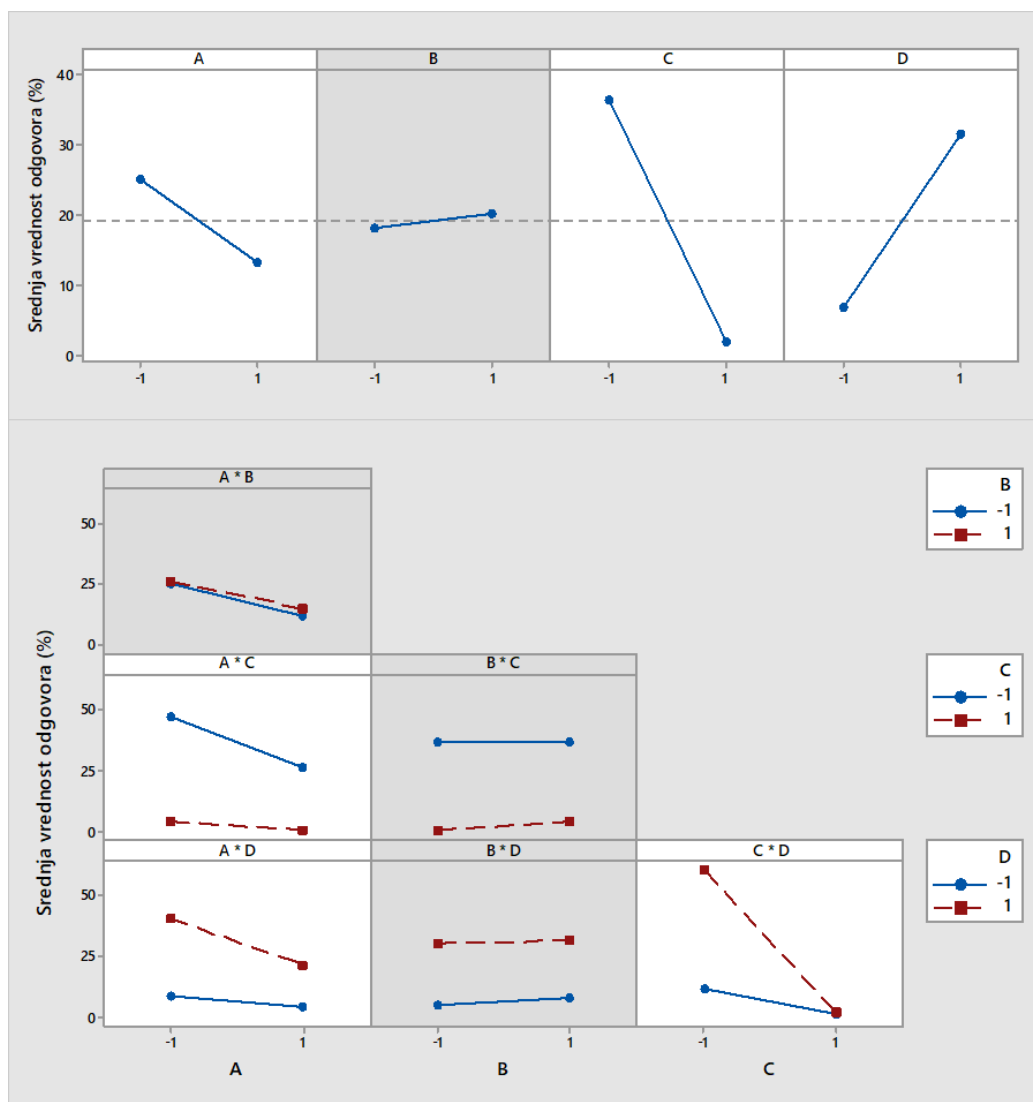


Slika 126. Validacija regresionog modela: (a) grafik normalne distribucije rezidua i (b) grafik rezidua u odnosu na predviđene vrednosti odgovora.

Adsorpcija supstrata na površini katalizatora je takođe korišćena kao odgovor pri statističkoj obradi podataka. Iz tabele 60 se može videti da koncentracija tembotriona (A) i pH-vrednost (C) imaju veliki negativan uticaj, odnosno sa njihovim povećanjem, adsorpcija supstrata na katalizatoru se smanjuje. Suprotno tome, koncentracija $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ima veliki pozitivan efekat na adsorpciju, gde se sa povećanjem koncentracije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ povećava i adsorpcija supstrata na površini katalizatora. Masena koncentracija TiO_2 ima relativno mali pozitivan efekat u odnosu na ostale glavne parametre. Pozitivne efekte takođe imaju i interakcije: AB, AC, BC, ABD, ACD i BCD, a negativne efekte interakcije: AD, BD, CD, ABC i ABCD. Nakon statističke analize rezultata, pri nivou značajnosti od 0,05, dobijeni model je ukazao na osam značajnih faktora i interakcija, a to su: A, C, D, AC, AD, CD, ABC i ACD.

Na osnovu modela (tabela 60) se može zaključiti da najveći uticaj na adsorpciju tembotriona na površini katalizatora ima pH-vrednost (C), zatim koncentracija $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (D) i interakcija ova dva parametra. Koncentracija tembotriona i ostale interakcije imaju manje efekte na sistem, ali signifikantne prema 95% pouzdanosti.

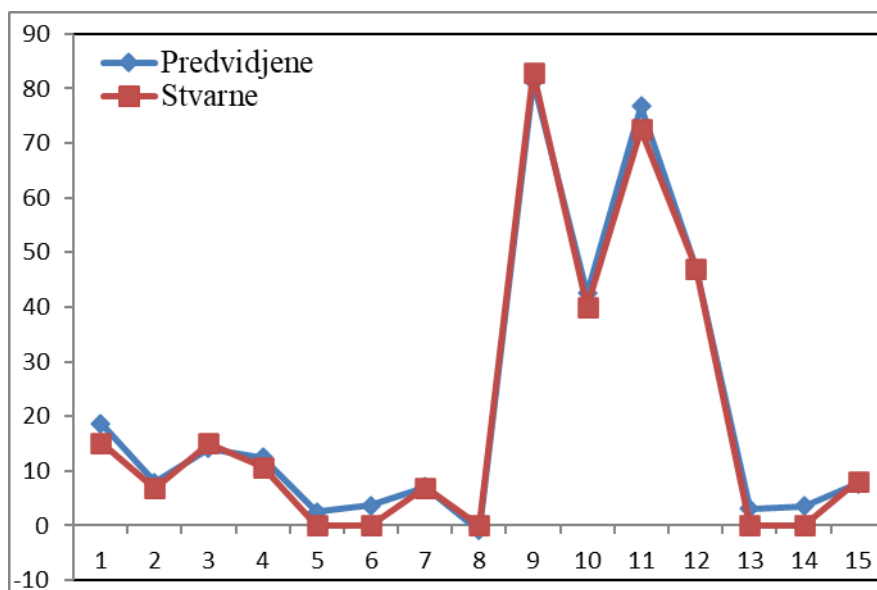
Sa slike 127 se može videti da najveći uticaj na sistem, kao što je već rečeno, imaju glavni faktori C i D. Uticaj pH-vrednosti se može objasniti naelektrisanjem jedinjenja i katalizatora. Naime, pri pH 8 jedinjenje i katalizator su negativno naelektrisani pa dolazi do međusobnog odbijanja koje rezultuje manjom adsorpcijom. Koncentracija tembotriona (A) takođe utiče na sistem i sa njegovim povećanjem smanjuje se procenat adsorpcije tembotriona na površini katalizatora. Interakcije između dva faktora koje su pokazale značajan uticaj su: koncentracija tembotriona (A) i pH-vrednost (C); koncentracija tembotriona (A) i koncentracija $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (D); i pH-vrednosti i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. U slučaju interakcije AC, pri prirodnoj pH-vrednosti se adsorpcija smanjuje sa povećanjem koncentracije tembotriona, međutim u slučaju pH-vrednosti 8 adsorpcija ostaje ista pri obe koncentracije tembotriona i mnogo je manja u odnosu na prirodnu pH-vrednost. Ova činjenica je u saglasnosti sa preliminarnim eksperimentima (slika 123). U slučaju interakcije AD, može se uočiti da je adsorpcija tembotriona na površini katalizatora pri manjoj koncentraciji $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ identična za obe koncentracije tembotriona. Međutim, u slučaju veće koncentracije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ manja je adsorpcija pri većoj koncentraciji tembotriona, a veća pri manjoj koncentraciji tembotriona. U slučaju veće koncentracije tembotriona i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dolazi do kompeticije za aktivna mesta na katalizatoru između supstrata i elektron-akceptora, pa je zbog toga manja adsorpcija. Nadalje, interakcija CD pokazuje manju adsorpciju supstrata na površini katalizatora pri obe pH-vrednosti u slučaju niže koncentracije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Međutim, pri većoj koncentraciji $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ velika adsorpcija se uočava u slučaju prirodne pH-vrednosti, dok u slučaju pH-vrednosti 8 nema adsorpcije.



Slika 127. Grafički prikaz glavnih faktora (gore) i interakcija (dole) na adsorpciju tembotriona na površini katalizatora (%).

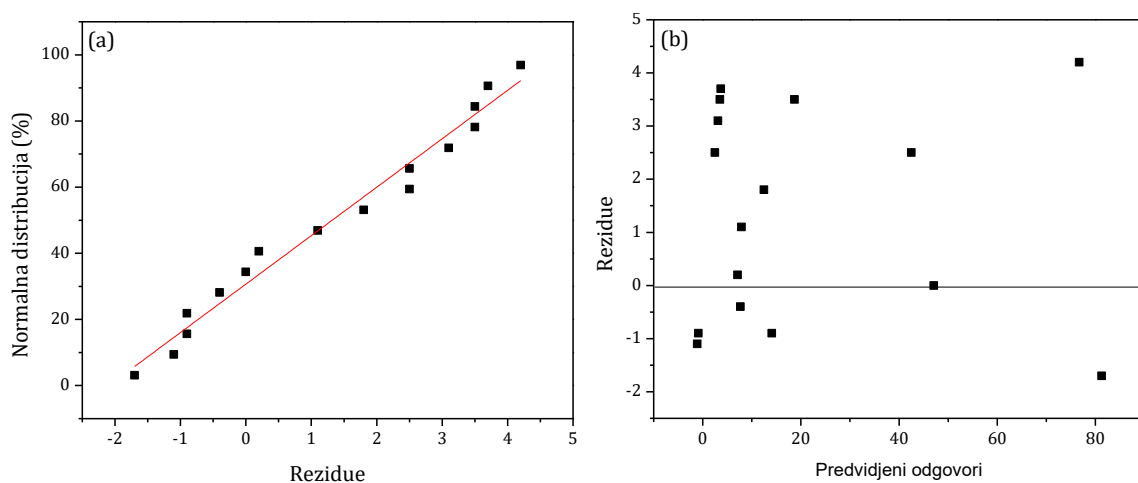
Na osnovu statističke analize rezultata uz pomoć signifikantnih glavnih faktora i interakcija od značaja predložena je jednačina 4.9 za predviđanje adsorpcije tembotriona na površini katalizatora. Na slici 128 su upoređene stvarne vrednosti adsorpcije sa modelom predviđenim vrednostima odgovora, pri čemu se može videti da model na adekvatan način predviđa odgovore u većini slučajeva. Malo odstupanje se može uočiti u slučaju eksperimenata 1, 6, 11, 13 i 14.

$$Y = 20,4 - 6,0A - 17,2C + 12,5D + 4,1AC - 3,6AD - 12,1CD - 2,3ABC + 3,4ACD \quad (4.9)$$



Slika 128. Promena stvarnih i predviđenih vrednosti za adsorpciju tembotriona na površini katalizatora (%) sa brojem eksperimenta.

Za ovaj model kao i za prethodni je takođe urađena i validacija modela, pri čemu se sa slike 129a može uočiti da je prisutna normalna distribucija (koeficijent korelacije 0,97 i Shapiro-Wilk testom $p = 0,13$), a sa slike 129b nije uočena pravilnost u raporedu tačaka (Levene's test za homogenost varijanse $p = 0,99$) što ukazuje na normalnost, odnosno na adekvatnost predloženog modela.



Slika 129. Validacija regresionog modela: (a) grafik normalne distribucije rezidua i (b) grafik rezidua u odnosu na predviđene vrednosti odgovora.

5. ZAKLJUČAK

U današnje vreme zbog velike primene pesticida u poljoprivredi, neadekvatnog skladištenja ili odlaganja, sve češće su kontaminacije zemljišta, podzemnih voda, jezera, reka, kišnice i vazduha. Zbog velike upotrebe pesticida i zagađenja koje izazivaju sve veća pažnja se poklanja metodama za njihovo uklanjanje. Jedna od metoda koja je pokazala veliku efikasnost u uklanjanju pesticida iz voda je fotokatalitička razgradnja. Naime, u toku ovog procesa stvaraju se reaktivne vrste, najčešće $\bullet\text{OH}$ -radikali koji imaju sposobnost da oksiduju organske polutante, pri čemu se kao krajnji proizvod mogu dobiti netoksični CO_2 , H_2O i neorganski joni.

Pre proučavanja fotokatalitičke razgradnje sulkotriona, ispitana je stabilnost jedinjenja u mraku i primenom UV i simuliranog sunčevog zračenja. U mraku je jedinjenje bilo stabilno u toku 183 dana i takođe nije uočena razgradnja pri UV, kao ni pri simuliranom sunčevom zračenju. Pri ispitivanju uticaja nosintetisanih TiO_2 , TP-50, TP-100 i TP-150 kao najefikasniji se pokazao TP-150 u slučaju UV zračenja, dok je u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja najveću efikasnost pokazao čist TiO_2 . Ova dva katalizatora su se takođe pokazala i kao najefikasniji u stepenu mineralizacije, pa su oni korišćeni prilikom daljih ispitivanja uticaja sastava prirodnih voda, toksičnosti i mehanizma razgradnje sulkotriona. U slučaju prirodnih voda efikasnost je bila mnogo manja u odnosu na DDV primenom oba katalizatora i obe vrste zračenja. Nadalje, u slučaju toksičnosti nastali intermedijeri tokom različitog perioda ozračivanja su ukazali na inhibiciju ili stimulaciju ćelija na ćelijskim linijama H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5. Pored toga, tri degradaciona intermedijera su identifikovana u slučaju primene čistog TiO_2 , a četiri primenom TP-150. Mehanizam razgradnje je ispitan dodatkom hvatača reaktivnih vrsta, pri čemu su rezultati ukazali da je značaj aktivnih radikala i h^+ sledeći: $\text{h}^+ > \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}} > \bullet\text{OH}_{\text{slobodni}}$. Zatim su ispitani elektron-akceptori na efikasnost razgradnje u slučaju simuliranog sunčevog zračenja, pri čemu je smanjena, odnosno povećana efikasnost razgradnje u slučaju H_2O_2 i KBrO_3 . Nakon toga je ispitan uticaj katalizatora na bazi ZrO_2 i ZrO_2 sa inkorporiranim Si^{4+} -jonima ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2, pri čemu

je u njihovom prisustvu sulkotrion bio stabilan u toku 180 min ozračivanja simuliranim sunčevim zračenjem. Ispitani su takođe i Fe_3O_4 i $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (3,6, 12 i 19%) u prisustvu H_2O_2 , pH 2,8 i simuliranog sunčevog zračenja, gde se kao najefikasniji sistem pokazao 19% $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) katalizator u prisustvu H_2O_2 (3 mmol/dm^3) pri pH 2,8, pri čemu je slična efikasnost kao u DDV uočena i u slučaju prirodnih voda.

U slučaju mezotriona je takođe ispitana stabilnost u mraku i fotoliza u prisustvu UV i simuliranog sunčevog zračenja, pri čemu se utvrdilo da je jedinjenje stabilno u mraku u toku 183 dana i primenom obe vrste zračenja. Nakon toga je takođe ispitan uticaj novosintetisanih TiO_2 i TP-50, TP-100 i TP-150, pri čemu se kao najefikasniji pokazao čist TiO_2 u slučaju obe vrste zračenja. Pored toga, ispitana je i efikasnost komercijalnih katalizatora $\text{TiO}_2\text{-D}$ i $\text{TiO}_2\text{-H}$, kao i TiO_2 rutil, pri čemu je njihova efikasnost bila veća u odnosu na novosintetisane katalizatore. U cilju poboljšanja efikasnosti $\text{TiO}_2\text{-H}$, katalizator je modifikovan THF- nC_{60} ili fulerenolom. Rezultati su ukazali na to da je fulerenol dobar sensitizer jer povećava efikasnost razgradnje mezotriona. Suprotno tome, THF- nC_{60} je doveo do smanjenja efikasnosti razgradnje. U slučaju fulerenola, ispitane su različite zapremine, pri čemu se kao najefikasniji sistem pokazao sa $\text{TiO}_2\text{-H/FNP}$ ($0,5 \text{ mg/cm}^3/40 \text{ }\mu\text{l}$). Pored toga, ispitan je uticaj hvatača radikala i h^+ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, na osnovu čega je zaključeno da je glavni put razgradnje preko h^+ . Nadalje, ispitan je uticaj elektron-akceptora na sistem u prisustvu i odsustvu FNP. Naime, u prisustvu elektron-akceptora i FNP nije uočena veća efikasnost u odnosu na sistem sa elektron-akceptorima, međutim kada je ispitan stepen mineralizacije supstrata, veći procenat je zabeležen u prisustvu FNP i elektron-akceptora. Pored toga, za najefikasniji sistem u prisustvu elektron-akceptora, $0,5 \text{ mg/cm}^3 \text{ TiO}_2\text{-H}$ i $7 \text{ mmol/dm}^3 \text{ KBrO}_3$, ispitan je uticaj FNP na efikasnost razgradnje mezotriona u prirodnim vodama, kao i toksičnost mezotriona i nastalih intermedijera u toku razgradnje. Efikasnost razgradnje mezotriona u prirodnim vodama je bila mnogo manja u odnosu na DDV, a FNP je u većini slučajeva dodatno uticao na smanjenje efikasnosti. U slučaju toksičnosti, može se zaključiti da se u većini slučajeva u sistemima sa dodatkom FNP uočava manja inhibicija rasta ćelija (H-4-II-E, HT-29 i MRC-5) u odnosu na sistem bez FNP, osim u slučaju ćelijske linije Neuro-2a gde se uočava manja inhibicija rasta ćelija pri svim vremenima ozračivanja u sistemu bez dodatka FNP. Nakon toga je primenjen potpuni faktorijalni dizajn uz ispitivanje četiri faktora na dva nivoa. Ispitani faktori su bili: masena koncentracija TiO_2 (A), koncentracija KBrO_3 (B),

odsustvo/prisustvo FNP (C) i produvavanje O₂ (D). U slučaju statističke analize rezultata značajni faktori za efikasnost fotokatalitičke razgradnje mezotriona su bili glavni faktori A, B i D i interakcije AB, BC, BD i CD, dok su u slučaju *k'* značajan uticaj pokazali glavni faktori A, C i D i interakcije AC, AD, BD, ABC i ACD. Nadalje, TiO₂-H je takođe modifikovan različitim česticama nanočestica zlata (Au nanočestica, Au-S-CH₂-CH₂-OH i Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP). Uticaj različitih zapremina nanočestica zlata je ispitan pri masenoj koncentraciji 0,5 i 2,0 mg/cm³ TiO₂-H i simuliranom sunčevom zračenju. U slučaju manje koncentracije TiO₂-H sa Au nanočesticama, Au-S-CH₂-CH₂-OH i Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP efikasnost fotokatalitičke razgradnje je bila veća u odnosu na sistem bez nanočestica, a najveća u prisustvu 20 µl Au-S-CH₂-CH₂-OH. Za razliku od toga Au nanočestice, Au-S-CH₂-CH₂-OH i Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP nisu pokazale efekat ili su uticale na smanjenje efikasnosti pri 2,0 mg/cm³ TiO₂-H. Pored toga, ispitana je i mineralizacija u slučaju najefikasnijih sistema, pri čemu su pri masenoj koncentraciji od 0,5 mg/cm³ TiO₂-H Au-S-CH₂-CH₂-OH i Au-S-CH₂-CH₂-OH-FNP poboljšale stepen mineralizacije koji je bio sličan odgovarajućim sistemima pri masenoj koncentraciji od 2,0 mg/cm³ TiO₂-H. Nadalje, ispitan je mehanizam putem reaktivnih vrsta, pri čemu na početku ozračivanja (do 30 min) uticaj hvatača prati redosled $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}} \leq \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}}$, a nakon 30 min ozračivanja glavni put razgradnje je preko h^+ i u manjoj meri preko $\bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}}$, dok $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}}$ nemaju uticaj. U slučaju identifikacije intermedijera, ustanovljeno je da prilikom fotokatalitičke razgradnje mezotriona u prisustvu TiO₂-H/Au-S-CH₂-CH₂-OH (0,5 mg/cm³/20 µl) nastaju četiri intermedijera. Fotokatalitička razgradnja mezotriona iz komercijalne formulacije Callisto® je ispitana u prisustvu TiO₂-D i ZnO u prisustvu UV i simuliranog sunčevog zračenja, pri čemu se može zaključiti da je veću efikasnost pokazao ZnO katalizator. Ispitani su takođe uticaj sastava podzemne i rečne vode, pri čemu je uočena manja efikasnost razgradnje u odnosu na DDV. Pored toga, simuliran je i matriks voda dodatkom neorganskih jona i huminske kiseline bez podešavanja pH-vrednosti (~3) i pH između 7 i 8. Rezultati su u većini slučajeva ukazali na smanjenje efikasnosti ili odsustvo uticaja, osim u slučaju Cl⁻ jona (prirodno i pH ~ 8) i huminske kiseline (pH ~ 8) u prisustvu TiO₂-D, gde je uočena nešto veća efikasnost u odnosu na DDV.

Pre ispitivanja fotokatalitičke razgradnje tembotriona, kao i u ostalim slučajevima, ispitana je stabilnost jedinjenja u mraku i primenom UV i simuliranog

sunčevog zračenja. U mraku je jedinjenje bilo stabilno u toku 183 dana i takođe nije uočena razgradnja primenom simuliranog sunčevog zračenja, osim u slučaju UV zračenja gde se nakon 60 min ozračivanja oko 10% supstrata razgradilo. Nakon toga je ispitana fotokatalitička razgradnja tembotriona u prisustvu novosintetisanih katalizatora TiO_2 , ZnO i MgO , kao i komercijalno dostupnih katalizatora $\text{TiO}_2\text{-D}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$ i ZnO primenom UV ili simuliranog sunčevog zračenja. U slučaju komercijalnih katalizatora efikasnost razgradnje tembotriona je bila veća u odnosu na novosintetisane katalizatore. Da bi se poboljšala efikasnost razgradnje, dodat je $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u koncentraciji 0,125 i 0,5 mmol/dm^3 . U većini slučajeva, koncentracija 0,125 mmol/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ se pokazala efikasnijom u slučaju TiO_2 i MgO , dok se u slučaju ZnO kao efikasnija pokazala koncentracija od 0,5 mmol/dm^3 . Pored toga, mineralizacija tembotriona je ispitana u sledećim sistemima 0,5 mg/cm^3 TiO_2 i 0,125 mmol/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u prisustvu simuliranog sunčevog zračenja i 0,5 mg/cm^3 TiO_2 i 0,5 mmol/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ primenom UV zračenja, pri čemu ni u jednom slučaju nije došlo do mineralizacije. Nadalje, u slučaju ovih sistema identifikovano je četiri intermedijera koji nastaju u toku fotokatalitičke razgradnje. Frakcioni faktorijalni dizajn je bio korišćen za ispitivanje sedam faktora koji utiču na uklanjanje tembotriona, a to su: masena koncentracija TiO_2 (A), koncentracija KBrO_3 (B), vrsta $\beta\text{-CD-Au}$ (μl) (C), odsustvo/prisustvo prodivavanja O_2 (D), mešanje ili sonifikovanje pre ozračivanja (E), mešanje u toku i 5 min pre ozračivanja (F) i zapremina rastvora (G), pri čemu su u uklanjanju tembotriona najveći uticaj imali glavni faktori A, B, D i F i interakcija AB. Nadalje, redosled uticaja reaktivnih vrsta za optimalne vrednosti faktora je bio sledeći: $\bullet\text{OH}_{\text{slobodni}} \ll \text{h}^+ < \bullet\text{OH}_{\text{adsorbovani}} \ll \text{O}_2^{\bullet-}$. Pored toga, potpuni faktorijalni dizajn je korišćen i u ispitivanju faktora: koncentracija tembotriona (A), masena koncentracija $\text{TiO}_2\text{-H}$ (B), pH-vrednost suspenzije (C) i koncentracija $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (D), pri čemu su značajan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje pokazali glavni faktori A, B i C.

6. LITERATURA

- Abdullah, M., Low, G. K.-C., Matthews, R. W. 1990. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry* 94, 6820–6825.
- Abramović, B.F., Šojić, D.V., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of herbicides in aqueous solution, u: I.A. Urboniene (ur.), *A Review. Desalination: Methods, Cost and Technology*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010, 117–142.
- Abramović, B.F., Anderluh, V.B., Šojić, D.V., Gaál, F.F. 2007. Photocatalytic removal of the herbicide clopyralid from water. *Journal of the Serbian Chemical Society* 72, 1477–1486.
- Abramović, B., Šojić, D., Despotović, V., Vione, D., Pazzi, M., Csanádi, J. 2011. A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram. *Applied Catalysis B: Environmental* 105, 191–198.
- Abramović, B.F., Banić, N.D., Krstić, J.B. 2013a. Degradation of thiacloprid by ZnO in a laminar falling film slurry photocatalytic reactor. *Industrial and Engineering Chemical Research* 52, 5040–5047.
- Abramović, B.F., Despotović, V.N., Šojić, D.V., Orčić, D.Z., Csanádi, J.J., Četojević-Simin, D.D. 2013b. Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO₂: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products. *Chemosphere* 93, 166–171.
- Abramović, B., Despotović, V., Šojić, D., Finčur, N. 2015. Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: Hydroxyl radical, electron and hole scavengers. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 115, 67–79.
- Ahmadifard, T., Heydari, R., Tarrahi, M.J., Khorramabadi, G.S. 2019. Photocatalytic degradation of diazinon in aqueous solutions using immobilized MgO nanoparticles on concrete. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 17, 20180154.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A. 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* 261, 3–18.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A. 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 92, 311–330.
- Akpan, U.G., Hameed, B.H. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials* 170, 520–529.
- Alferness, P., Wiebe, L. 2002. Determination of mesotrione residues and metabolites in crops, soil, and water by liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 3926–3934.
- Amina, M., Al Musayeib, N.M., Alarfaj, N.A., El-Tohamy, M.F., Oraby, H.F., Al Hamoud, G.A., Bukhari, S.I., Moubayed, N.M.S. 2020. Biogenic green synthesis of MgO nanoparticles using *Saussurea costus* biomasses for a comprehensive detection of their antimicrobial, cytotoxicity against MCF-7 breast cancer cells and photocatalysis potentials. *PloS ONE* 15, e0237567.

- An, W., Tian, L., Hu, J., Liu, L., Cui, W., Liang, Y. 2020. Efficient degradation of organic pollutants by catalytic ozonation and photocatalysis synergy system using double-functional MgO/g-C₃N₄ catalyst. *Applied Surface Science* 534, 147518.
- Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., DOE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation second edition. Productivity Press, New York 2007.
- Ani, I.J., Akpan, U.G., Olutoye, M.A., Hameed, B.H. 2018. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. *Journal of Cleaner Production* 205, 930–954.
- Arslan, I., Akmehmet Balcioğlu, I. 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. *Dyes and Pigments* 43, 95–108.
- Ashrafi, A., Jagadish, C. 2007. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics* 102, 071101.
- Ba-Abbad, M.M., Takriff, M.S., Said, M., Benamor, A., Nasser, M.S., Mohammad, A.W. 2017. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol using ZnO nanoparticles: study of intermediates and toxicity. *International Journal of Environmental Research* 11, 461–473.
- Bahnemann, D., Henglein, A., Lille, J., Spanhel, L. 1984. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry* 88, 709–711.
- Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M. 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today* 124, 133–148.
- Bai, W., Krishna, V., Wang, J., Moudgil, B., Koopman, B. 2012. Enhancement of nano titanium dioxide photocatalysis in transparent coatings by polyhydroxy fullerene. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 128–135.
- Balakrishnan, G., Velavan, R., Batoo, K.M., Raslan, E.H. 2020. Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles. *Results in Physics* 16, 103013.
- Banić, N., Abramović, B., Krstić, J., Šojić, D., Lončarević, D., Cherkezova-Zhelevac, Z., Guzsány, V. 2011. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 107, 363–371.
- Banić, N.D., Abramović, B.F., Šojić, D.V., Krstić, J.B., Finčur, N.L., Bočković, I.P. 2016. Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor. *Chemical Engineering Journal* 286, 184–190.
- Bannat, I., Wessels, K., Oekermann, T., Rathousky, J., Bahnemann, D., Wark, M. 2009. Improving the photocatalytic performance of mesoporous titania films by modification with gold nanostructures. *Chemistry of Materials* 21, 1645–1653.
- Barchanska, H., Rusek, M., Szatkowska, A. 2012. New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil. Comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine. *Environmental Monitoring and Assessment* 184, 321–334.
- Barchanska, H., Kowalska, A., Poloczek, B. 2014. Extraction procedures for the study of phytotoxicity and degradation processes of selected triketones in a water ecosystem. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 4751–4758.
- Barchanska, H., Kluza, A., Krajczewska, K., Maj, J. 2016. Degradation study of mesotrione and other triketone herbicides on soils and sediments. *Journal of Soils and Sediments* 16, 125–133.

- Barchanska, H., Sajdak, M., Szczypka, K., Swientek, A., Tworek, M., Kurek, M. 2017. Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 644–658.
- Bardot, C., Besse-Hoggan, P., Carles, L., Le Gall, M., Clary, G., Chafey, P., Federici, C., Broussard, C., Batisson, I. 2015. How the edaphic *Bacillus megaterium* strain Mes11 adapts its metabolism to the herbicide mesotrione pressure. *Environmental Pollution* 199, 198–208.
- Barka, N., Abdennouri, M. Boussaoud, A., Galadi, A., Baâlala, M., Bensitel, M., Sahibed-Dine, A., Nohair, K., Sadiq, M. 2014. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. *Arabian Journal of Chemistry* 7, 752–757.
- Bartolomeu, M., Neves, M.G.P.M.S., Faustino, M.A.F., Almeida, A. 2018. Wastewater chemical contaminants: Remediation by advanced oxidation processes. *Photochemical and Photobiological Sciences* 17, 1573–1598.
- Batisson, I., Crouzet, O., Besse-Hoggan, P., Sancelme, M., Mangot, J.-F., Mallet, C., Bohatier, J. 2009. Isolation and characterization of mesotrione-degrading *Bacillus* sp. from soil. *Environmental Pollution* 157, 1195–1201.
- Bello, M.M., Aziz, A., Raman, A., Asghar, A. 2019. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 126, 119–140.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R. 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* 133, 226–232.
- Bensalah, N., Khodary, A., Abdel-Wahab, A. 2011. Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 189, 479–485.
- Bhat, S.V., Booth, S.C., Vantomme, E.A.N., Afroj, S., Yost, C.K., Dahms, T.E.S. 2015. Oxidative stress and metabolic perturbations in *Escherichia coli* exposed to sublethal levels of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere* 135, 453–461.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A.C.M. 2001. Photocatalytic degradation for environmental applications – A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 102–116.
- Bjørning-Poulsen, M., Andersen, H.R., Grandjean, P. 2008. Potential developmental neurotoxicity of pesticides used in Europe. *Environmental Health* 7, 50.
- Bloom, M.S., Buck-Louis, G.M., Schisterman, E.F., Kostyniak, P.J., Vena, J.E. 2009. Changes in maternal serum chlorinated pesticide concentrations across critical windows of human reproduction and development. *Environmental Research* 109, 93–100.
- Boels, D., Monteil-Ganière, C., Turcant, A., Bretaudeau, M., Harry, P. 2013. Triketone toxicity: A report on two cases of sulcotrione poisoning. *Human and Experimental Toxicology* 32, 778–782.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. 1996. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 1, 13–17.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure and Applied Chemistry* 73, 627–637.

- Bonnet, J.L., Bonnemoy, F., Dusser, M., Bohatier, J. 2008. Toxicity assessment of the herbicides sulcotrione and mesotrione toward two reference environmental microorganisms: *Tetrahymena pyriformis* and *Vibrio fischeri*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 576–583.
- Brereton, R.G., *Chemometrics—data analysis for the laboratory and chemical Plant*. Wiley, New Jersey 2003.
- Brunet, L., Lyon, D.Y., Hotze, E.M., Alvarez, P.J.J., Wiesner, M.R. 2009. Comparative photoactivity and antibacterial properties of C₆₀ fullerenes and titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science Technology* 43, 4355–4360.
- Cacua, K., Buitrago-Sierra, R., Herrera, B., Chejne, F., Pabón, E. 2017. Influence of different parameters and their coupled effects on the stability of alumina nanofluids by a fractional factorial design approach. *Advanced Powder Technology* 28, 2581–2588.
- Calvayrac, C., Bontemps, N., Nougá-Bissoué, A., Romdhane, S., Coste, C.-M., Cooper, J.-F. 2013. Photolysis of tembotrione and its main by-products under extreme artificial conditions: Comparison with another β -triketone herbicide. *Science of the Total Environment* 452–453, 227–232.
- Carević, M.V., Abazović, N.D., Novaković, T.B., Pavlović, V.B., Čomor, M.I. 2016. Zirconium dioxide nanopowders with incorporated Si⁴⁺ ions as efficient photocatalyst for degradation of trichlorophenol using simulated solar light. *Applied Catalysis B: Environmental* 195, 112–120.
- Carles, L., Joly, M., Joly, P. 2017. Mesotrione herbicide: Efficiency, effects, and fate in the environment after 15 years of agricultural use. *Clean Soil Air Water* 45, 1700011.
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 33–177.
- Casida, J.E., Durkin, K.A. 2017. Pesticide chemical research in toxicology: Lessons from nature. *Chemical Research in Toxicology* 30, 94–104.
- Ceresa, E.M., Burlamacchi, L., Visca, M. 1983. An ESR study on the photoreactivity of TiO₂ pigments. *Journal of Materials Science* 18, 289–294.
- Četojević-Simin, D.D., Velićanski, A.S., Cvetković, D.D., Markov, S.L., Mrđanović, J.Ž., Bogdanović, V.V., Šolajić, S.V., 2012. Bioactivity of Lemon Balm Kombucha. *Food and Bioprocess Technology* 5, 1756–1765.
- Chaabane, H., Vulliet, E., Calvayrac, C., Coste, C.-M., Cooper, J.-F. 2008. Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils. *Pest Management Science* 64, 86–93.
- Chen, J., Gu, B., Le Boeuf, E.J., Pan, H., Dai, S. 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48, 59–68.
- Chen, J.-Q., Wang, D., Zhu, M.-X., Gao, C.-J. 2007. Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder. *Desalination* 207, 87–94.
- Chen, M.-W., Santos, H.M., Que, D.E., Gou, Y.-Y., Tayo, L.L., Hsu, Y.-C., Chen, Y.-B., Chen, F.-A., Chao, H.-R., Huang, K.-L. 2018. Association between organochlorine pesticide levels in breast milk and their effects on female reproduction in a Taiwanese population. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15, 931.
- Cherrier, R., Boivin, A., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M. 2005. Sulcotrione versus atrazine transport and degradation in soil columns. *Pest Management Science* 61, 899–904.

- Chiou, C.-H., Wu, C.-Y., Juang, R.-S. 2008. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 62, 559–564.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. 2000. Pesticide chemical oxidation: State of the art. *Water Research* 34, 366–377.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997–3027.
- Chowdhury, R.R., Charpentier, P.A., Ray, M.B. 2011. Photodegradation of 17-estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 219, 67–75.
- Chu, W., Wong, C.C. 2004. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research* 38, 1037–1043.
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R. 2017. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 358–371.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D. 2008. Perspective advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 769–776.
- Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M.L., Cozzoli, P.D., Mascolo, G., Agostiano, A. 2005. UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates. *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 1–11.
- Costa, L.G., Giordano, G., Guizzetti, M., Vitalone, A. 2008. Neurotoxicity of pesticides: A brief review. *Frontiers in Bioscience* 13, 1240–1249.
- Crouzet, O., Batisson, I., Besse-Hoggan, P., Bonnemoy, F., Bardot, C., Poly, F., Bohatier, J., Mallet, C. 2010. Response of soil microbial communities to the herbicide mesotrione: A dose-effect microcosm approach. *Soil Biology and Biochemistry* 42, 193–202.
- Czitrom, V. 1999. One-factor-at-a-time versus designed experiments. *The American Statistician* 53, 126–131.
- Dan, H.A., Barroso, A.L.L., Dan, L.G.M., Oliveira Jr., R.S., Procópio, S.O., Freitas, A.C.R., Correa, F.M. 2010a. Selectivity of the herbicide tembotrione to pearl millet. *Planta Daninha* 28, 793–799.
- Dan, H.A., Barroso, A.L.L., Dan, L.G.M., Procópio, S.O., Ferreira Filho, W.C., Menezes, C.C.E. 2010b. Tolerance of grain sorghum to tembotrione. *Planta Daninha* 28, 615–620.
- Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khataee, A.R., Rasoulifard, M.H. 2007. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and Purification Technology* 58, 91–98.
- Daniel, M.-C., Astruc, D. 2004. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews* 104, 293–346.
- Davar, F., Majedi, A., Abbasi, A. 2017. Synthesis of Fe₃O₄@ZrO₂ core-shell nanoparticles through new approach and its solar light photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 4871–4878.
- Deng, F., Min, L., Luo, X., Wu, S., Luo, S. 2013. Visible-light photocatalytic degradation performances and thermal stability due to synergetic effect of TiO₂ with

- conductive copolymers of polyaniline and 3 polypyrrole. *Nanoscale* 5, 8703–8710.
- Deng, X., Yue, Y., Gao, Z. 2002. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 135–147.
- Deepika, R., Devadathan, D., Rejani, P., Raveendran, R. 2019. Structural and photocatalytic degradation studies of rice straw based MgO nanocomposite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 577, 012137.
- Despotović, V. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad 2014.
- Despotović, V.N., Abramović, B.F., Šojić, D.V., Kler, S.J., Dalmacija, M.B., Bjelica, L.J., Orčić, D.Z. 2012. Photocatalytic degradation of herbicide quinmerac in various types of natural water. *Water, Air and Soil Pollution* 223, 3009–3020.
- Dias, R.C., Melo, C.A.D., Faria, A.T., Silva, D.V., Mendes, K.F., Reis, M.R. 2019. Effects of tembotrione on potato crop in a tropical soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 50, 1652–1661.
- Dindar, B., Içli, S. 2001. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140, 263–268.
- Dinh, T., Shon, Y.-S. 2009. Direct assembly of photoresponsive C₆₀-gold nanoparticle hybrid films. *Applied Materials and Interfaces* 1, 2699–2702.
- Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., Bekou, E., Baudin, I., Laîné, J.-M. 2000. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 26, 153–171.
- Djordjevic, A., Šojić Merkulov, D., Lazarevic, M., Borišev, I., Medić, I., Pavlović, V., Miljević, B., Abramović, B. 2018. Enhancement of nano titanium dioxide coatings by fullerene and polyhydroxy fullerene in the photocatalytic degradation of the herbicide mesotrione. *Chemosphere* 196, 145–152.
- Dobrucka, R. 2018. Synthesis of MgO nanoparticles using artemisia abrotanum herba extract and their antioxidant and photocatalytic properties. *Iranian Journal of Science and Technology. Transaction A Science* 42, 547–555.
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y. 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* 79, 128–146.
- Dontsova, T.A., Nahirniak, S.V., Astrelin, I.M. 2019. Metaloxide nanomaterials and nanocomposites of ecological purpose. *Journal of Nanomaterials* 2019, 5942194.
- Doppler, T., Lück, A., Camenzuli, L., Krauss, M., Stamma, C. 2014. Critical source areas for herbicides can change location depending on rain events. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 192, 85–94.
- Doublet, J., Mamy, L., Barriuso, E. 2009. Delayed degradation in soil of foliar herbicides glyphosate and sulcotrione previously absorbed by plants: Consequences on herbicide fate and risk assessment. *Chemosphere* 77, 582–589.
- Dumas, E., Giraudou, M., Goujone, E., Halma, M., Knhili, E., Stauffert, M., Batisson, I., Besse-Hoggan, P., Bohatier, J., Bouchard, P., Celle-Jeanton, H., Costa Gomes, M., Delbac, F., Forano, C., Goupil, P., Guix, N., Husson, P., Ledoigt, G., Mallet, C., Mousty, C., Prévot, V., Richard, C., Sarraute, S. 2017. Fate and ecotoxicological impact of new

- generation herbicides from the triketone family: An overview to assess the environmental risks. *Journal of Hazardous Materials* 325, 136–156.
- Dylla, H., Hassan, M.M., Thibodeaux, L.J. 2014. Kinetic study of photocatalytic degradation of nitrogen monoxide with titanium dioxide nanoparticles in concrete pavements. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* 2441, 38–45.
- Ebrahimi, R., Mohammadi, M., Maleki, A., Jafari, A., Shahmoradi, B., Rezaee, R., Safari, M., Daraei, H., Giahi, O., Yetilmezsoy, K., Puttaiah, H. 2020. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution using Mn-doped ZnO/Graphene nanocomposite under LED radiation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 30, 923–934.
- EFSA, 2008 <http://skr.rs/zzmL> (Februar 2021).
- EFSA, 2016 <http://skr.rs/zzmF> (Februar 2021).
- El Bouraie, M.M., Ibrahim, S.S. 2021. Comparative study between metronidazole residues disposal by using adsorption and photodegradation processes onto MgO nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 31, 344–364.
- EPA 2007, <http://skr.rs/zzNV> (Februar 2021).
- Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J. 1999. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today* 54, 309–319.
- Frank, S.N., Bard, A.J. 1977a. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder. *Journal of the American Chemical Society* 99, 303–304.
- Frank, S.N., Bard, A.J., 1977b. Heterogeneous oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry* 81, 1484–1488.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S. 2011. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyprodinil and fludioxonil in leaching water under solar irradiation. *Chemosphere* 85, 1262–1268.
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P., Navarro, S. 2012. Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO₂ and ZnO as catalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238, 81–87.
- Fenoll, J., Hellín, P., Flores, P., Martínez, C.M., Navarro, S. 2013. Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO₂ and ZnO as photocatalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 26, 757–764.
- Fenoll, J., Flores, P., Hellín, P., Hernández, J., Navarro, S. 2014. Minimization of methabenzthiazuron residues in leaching water using amended soils and photocatalytic treatment with TiO₂ and ZnO. *Journal of Environmental Sciences* 26, 757–764.
- Finčur, D. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih psihoaktivnih komponenata lekova u vodenoj sredini. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad 2018.
- Finčur, N.L., Krstić, J.B., Šibul, F.S., Šojić, D.V., Despotović, V.N., Banić, N.D., Agbaba, J.R., Abramović, B.F. 2017. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. *Chemical Engineering Journal* 307, 1105–1115.

- Finčur, N., Sfirloagă, P., Putnik, P., Despotović, V., Lazarević, M., Uzelac, M., Abramović, B., Vlazan, P., Ianăși, C., Alapi, T., Náfrádi, M., Maksimović, I., Putnik-Delić, M., Šojić Merkulov, D. 2021. Removal of emerging pollutants from water using environmentally friendly processes: Photocatalysts preparation, characterization, intermediates identification and toxicity assessment. *Nanomaterials* 11, 215.
- Fujishima, A., Honda, K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37–38.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A. 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, 515–582.
- Garcia-Peiro, J.I., Bonet-Aleta, J., Bueno-Alejo, C.J., Hueso, J.L. 2020. Recent advances in the design and photocatalytic enhanced performance of gold plasmonic nanostructures decorated with non-titania based semiconductor hetero-nanoarchitectures. *Catalysts* 10, 1459.
- Gaur, N., Narasimhulu, K., Setty, P.Y. 2018. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. *Journal of Cleaner Production* 198, 1602–1631.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 1–12.
- Ghodbane, H., Hamdaoui, O. 2009. Degradation of acid blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 593–598.
- Geng, M., Zhang, Y., Huang, Q., Zhang, B., Li, Q., Li, W., Li, J. 2010. Functionalization of C₆₀ with gold nanoparticles. *Carbon* 48, 3570–3574.
- Giannakis, S., Gamarra Vives, F.A., Grandjean, D., Magnet, A., De Alencastro, L.F., Pulgarin, C. 2015. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water Research* 84, 295–306.
- Gilden, R.C., Huffling, K., Sattler, B. 2010. Pesticides and Health Risks. *Journal of Obstetric Gynecologic and Neonatal Nursing* 39, 103–110.
- Glassmeyer, S.T., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Batt, A.L., Benson, R., Boone, J.S., Conerly, O., Donohue, M.J., King, D.N., Kostich, M.S., Mash, H.E., Pfaller, S.L., Schenck, K.M., Simmons, J.E., Varughese, E.A., Vesper, S.J., Villegas, E.N., Wilson, V.S. 2017. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. *Science of the Total Environment* 581-582, 909–922.
- Gomides Freitas, L., Götz, C.W., Ruff, M., Singer, H.P., Müller, S.R. 2004. Quantification of the new triketone herbicides, sulcotrione and mesotrione, and other important herbicides and metabolites, at the ng/l level in surface waters using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1028, 277–286.
- Goujon, E., Sta, C., Trivella, A., Goupil, P., Richard, C., Ledoigt, G. 2014. Genotoxicity of sulcotrione pesticide and photoproducts on *Allium cepa* root meristem. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 113, 47–54.
- Gouvêa, A.K., Wypuch, S., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P. 2000. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere* 40, 433–440.

- Grilla E., Matthaiou V., Frontistis Z., Oller I., Polo I., Malato S., Mantzavinos D. 2019. Degradation of antibiotic trimethoprim by the combined action of sunlight, TiO₂ and persulfate: a pilot plant study. *Catalysis Today* 328, 216–222.
- Gu, T., Whitesell, J.K., Fox, M.A. 2003. Energy transfer from a surface-bound arene to the gold core in ω -fluorenyl-alkane-1-thiolate monolayer-protected gold clusters. *Chemistry of Materials* 15, 1358–1366.
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Narain Singh, D., Rodríguez-Chueca, J. 2018. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. *Water* 10, 1828.
- Guillard, C., Puzenat, E., Lachhe, H., Houas, A., Herrmann, J.-M. 2005. Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. *International Journal of Photoenergy* 7, 1–9.
- Gwenzi, W., Chaukura, N. 2018. Organic contaminants in African aquatic systems: Current knowledge, health risks, and future research directions. *Science of the Total Environment* 619–620, 1493–1514.
- Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinzle, E. 1996. TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental Science and Technology* 30, 817–824.
- Halle, A., Richard, C. 2006. Simulated solar light irradiation of mesotrione in natural waters. *Environmental Science and Technology* 40, 3842–3847.
- Halle, A., Wiszniowski, J., Hitmi, A., Ledoigt, G., Bonnemoy, F., Bonnet, J.-L., Bohatier, J., Richarda, C. 2008. Photolysis of the herbicide sulcotrione: formation of a major photoproduct and its toxicity evaluation. *Pest Management Science* 65, 14–18.
- Halle, A., Lavieille, D., Richard, C. 2010. The effect of mixing two herbicides mesotrione and nicosulfuron on their photochemical reactivity on cuticular wax film. *Chemosphere* 79, 482–487.
- Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C. 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* 46, 855–874.
- Hanh, N.T., Trib, N.L.M., Van Thuan, D., Tung, M.H.T., Pham, T.-D., Minhi, T.D., Trang, H.T., Binhj, M.T., Nguyen, M.V. 2019. Monocrotophos pesticide effectively removed by novel visible light driven Cu doped ZnO photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 382, 111923.
- Haque, M.M., Muneer, M. 2003. Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 69, 169–176.
- Haque, M.M., Muneer, M., Bahnemann, D.W. 2006. Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions. *Environmental Science and Technology* 40, 4765–4770.
- Hassan, N.S., Jalil, A.A., Aziz, F.F.A., Fauzi, A.A., Azami, M.S., Jusoh, N.W.C. 2020. Tailoring the silica amount in stabilizing the tetragonal phase of zirconia for enhanced photodegradation of 2-chlorophenol. *Topics in Catalysis* 63, 1145–1156.
- Herrmann, J.-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115–129.
- He, J., Kumar, A., Khan, M., Lo, I.M.C. 2021. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials-TiO₂ composites to challenges of water characteristics and strategic solutions. *Science of the Total Environment* 758, 143953.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69–96.

- Howe, R.F., Grätzel, M. 1985. EPR observation of trapped electrons in colloidal TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry* 89, 4495–4499.
- Hsiao, C.-Y., Lee, C.-L., Ollis, D. F. 1983. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CH₃Cl) and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *Journal of Catalysis* 82, 418–423.
- <http://skr.rs/zz40> (Februar 2021).
- <http://skr.rs/zz4l> (Februar 2021).
- <http://skr.rs/zzc7> (Februar 2021).
- <http://skr.rs/zzm8> (Februar 2021).
- Huston, P.L., Pignatello, J.J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research* 33, 1238–1246.
- Hyder, P.W., Fredrickson, E.L., Estell, R.E., Lucero, M.E. 2002. Transport of phenolic compounds from leaf surface of creosotebush and tarbush to soil surface by precipitation. *Journal of Chemical Ecology* 28, 2475–2482.
- Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., Zhao, M., Muñoz, S., Li, Q.X., Zhou, W. 2018. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International* 111, 332–351.
- Ito, N., Hagiwara, A., Tamano, S., Futacuchis, M., Imaidas, K., Shiraij, T. 1996. Effects of pesticide mixtures at the acceptable daily intake levels on rat carcinogenesis. *Food and Chemical Toxicology* 34, 1091–1096.
- Ivetić, T.B., Dimitrievska, M.R., Finčur, N.L., Đačanin, Lj.R., Guth, I.O., Abramović, B.F., Lukić-Petrović, S.R. 2014. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation. *Ceramamics International* 40, 1545–1552.
- Jaeger, C.D., Bard, A.J. 1979. Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particulate systems. *The Journal of Physical Chemistry* 83, 3146–3152.
- Jančić Stojanović, B. 2013. Factorial-based designs in liquid chromatography. *Chromatographia* 76, 227–240.
- Janus, M., Inagaki, M., Tryba, B., Toyoda, M., Morawski, A.W. 2006. Carbon-modified TiO₂ photocatalyst by ethanol carbonization. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 272–276.
- Joly, P., Bonnemoy, F., Charvy, J.-C., Bohatier, J., Mallet, C. 2013. Toxicity assessment of the maize herbicides S-metolachlor, benoxacor, mesotrione and nicosulfuron, and their corresponding commercial formulations, alone and in mixtures, using the Microtox® test. *Chemosphere* 93, 2444–2450.
- Jorfi, S., Barzegar, G., Ahmadi, M., Soltani, R.D.C., Haghhighifard, N.A.J., Takdastan, A., Saeedi, R., Abtahi, M. 2016. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *Journal of Environmental Management* 177, 111–118.
- Jović, M., Manojlović, D., Stanković, D., Dojčinović, B., Obradović, B., Gašić, U., Roglić, G. 2013. Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 260, 1092–1099.
- Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.L. 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 7683–7696.

- Kalikeri, S., Kamath, N., Gadgil, D.J., Kodialbai, V.S. 2018. Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite: a comparative study with solar and UV photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 3731–3744.
- Kamegawa, T., Yamahana, D., Yamashita, H. 2010. Graphene coating of TiO₂ nanoparticles loaded on mesoporous silica for enhancement of photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 15049–15053.
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemoller, M. 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* 219, 189–207.
- Kaneco, S., Li, N., Itoh, K.-K., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K. 2009. Titanium dioxide mediated solar photocatalytic degradation of thiram in aqueous solution: Kinetics and mineralization. *Chemical Engineering Journal* 148, 50–56.
- Kanmoni, V.G.G., Daniel, S., Raj, G.A.G. 2012. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos in aqueous suspensions using nanocrystals of ZnO and TiO₂. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 106, 325–339.
- Karthik, K., Vijayalakshmi, S., Phuruangrat, A., Revathi, V., Verma, U. 2019. Multifunctional applications of microwave-assisted biogenic TiO₂ nanoparticles. *Journal of Cluster Science* 30, 965–972.
- Khan, A., Mir, N.A., Haque, M.M., Muneer, M., Vijayalakshmi, S., Boxall, C. 2012. Heterogeneous photocatalyzed degradation of a pesticide derivative, 3-chloro-4-methoxyaniline, in aqueous suspensions of titania. *Research on Chemical Intermediates* 38, 1323–1333.
- Khan, S.H., Pathak, B. 2020. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 13, 100290.
- Khan, I., Zada, N., Khan, I., Sadiq, M., Saeed, K. 2020. Enhancement of photocatalytic potential and recoverability of Fe₃O₄ nanoparticles by decorating over monoclinic zirconia. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 18, 1473–1489.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35, 402–417.
- Klingshirn, C. 2007. ZnO: Material, physics and applications. *ChemPhysChem* 8, 782–803.
- Knauer, K., Hommen, U. 2013. Environmental quality standards for mixtures: A case study with a herbicide mixture tested in outdoor mesocosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 89, 196–203.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations a review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1–14.
- Konstantinou, I.K., Sakellarides, T.M., Sakkas, V.A., Albanis, T.A. 2001. Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology* 35, 398–405.
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R. 1991. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology* 25, 494–500.

- Kowalska, E., Abea, R., Ohtani, B. 2009. Visible light-induced photocatalytic reaction of gold-modified titanium(IV) oxide particles: action spectrum analysis. *Chemical Communication* 2, 241–243.
- Krishna, V., Yanes, D., Imaram, W., Angerhofer, A., Koopman, B., Moudgil, B. 2008. Mechanism of enhanced photocatalysis with polyhydroxy fullerenes. *Applied Catalysis B: Environmental* 79, 376–381.
- Kristianto, Y., Taufik, A., Saleh, R. 2017. Photo-, sono- and sonophotocatalytic degradation of methylene blue using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ composites catalysts. *AIP Conference Proceedings* 1862, 030017.
- Ku, Y., Tu, Y.-H., Ma, C.-M. 2005. Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution. *Water Research* 39, 1093–1098.
- Kudlek, E. 2018. Decomposition of contaminants of emerging concern in advanced oxidation processes. *Water* 10, 955.
- Kumar, M.R.A., Mahendra, B., Nagaswarupa, H.P., Surendra, B.S., Ravikumar, C.R., Shetty, K. 2018. Photocatalytic studies of MgO nano powder: Synthesized by green mediated route. *Materials Today: Proceedings* 5, 22221–22228.
- Lannoy, A., Bleta, R., Machut-Binkowski, C., Addad, A., Monflier, E., Ponchel, A. 2017. Cyclodextrin-directed synthesis of gold-modified TiO_2 materials and evaluation of their photocatalytic activity in the removal of a pesticide from water: effect of porosity and particle size. *Sustainable Chemistry and Engineering* 5, 3623–3630.
- Lazarević, M.J., Despotović, V.N., Šojić Merkulov, D.V., Banić, N.D., Finčur, N.L., Četojević-Simin, D.D., Čomor, M.I., Abramović, B.F. 2019a. Photodegradation of selected pesticides: Photocatalytic activity of bare and PANI-modified TiO_2 under simulated solar irradiation. *Journal of the Serbian Chemical Society* 84, 1455–1468.
- Lazarević, M., Šojić Merkulov, D., Despotović, V., Djordjević, A., Finčur, N., Banić, N., Abramović, B. 2019b. Reaction kinetics of mesotrione removal catalyzed by TiO_2 in the presence of different electron acceptors. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 127, 205–217.
- Lee, S.Y., Kang, D., Jeong, S., Tung Do, H., Kim, J.H. 2020. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye by TiO_2 and gold nanoparticles supported on a floating porous polydimethylsiloxane sponge under ultraviolet and visible light irradiation. *ACS Omega* 5, 4233–4241.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93, 671–698.
- Lente, G. 2018. Facts and alternative facts in chemical kinetics: Remarks about the kinetic use of activities, termolecular processes, and linearization techniques. *Current Opinion in Chemical Engineering* 21, 76–83.
- Leung, M.C.K., Silva, M.H., Palumbo, A.J., Lohstroh, P.N., Koshlukova, S.E., DuTeaux, S.B. 2019. Adverse outcome pathway of developmental neurotoxicity resulting from prenatal exposures to cannabis contaminated with organophosphate pesticide residues. *Reproductive Toxicology* 85, 12–18.
- Li, X.Z., Fan, C.M., Sun, Y.P. 2002. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO_2 suspensions by increasing cation strength. *Chemosphere* 48, 453–460.
- Li, X., Wang, D., Cheng, G., Luo, Q., An, J., Wang, Y. 2008. Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* 81, 267–273.

- Li, F., Dong, Y., Kang, W., Cheng, B., Cui, G. 2017. Enhanced removal of azo dye using modified PAN nanofibrous membrane Fe complexes with adsorption/visible-driven photocatalysis bifunctional roles. *Applied Surface Science* 404, 206–215.
- Li, J., Xia, Z., Ma, D., Liu, G., Song, N., Xiang, D., Xin, Y., Zhang, G., Chen, Q. 2021. Improving photocatalytic activity by construction of immobilized Z-scheme CdS/Au/TiO₂ nanobelt photocatalyst for eliminating norfloxacin from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 586, 243–256.
- Lim, J., Monllor-Satoca, D., Janga, J.S., Lee, S., Choi, W. 2014. Visible light photocatalysis of fullerol-complexed TiO₂ enhanced by Nb doping. *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153, 233–240.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* 95, 735–758.
- Lin, Y., Li, D., Hu, J., Xiao, G., Wang, J., Li, W., Fu, X. 2012. Highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by PANI-modified TiO₂ composite. *The Journal of Physical Chemistry* 116, 5764–5772.
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., Nakata, K. 2014. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 8751–8760.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, A.C. 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54, 1005–1010.
- Lovaković, B.T., Kašuba, V., Katić, A., Kopjar, N., Marjanović Čermak, A.M., Micek, V., Milić, M., Pavičić, I., Pizent, A., Žunec, Želježić, D. 2020. Evaluation of oxidative stress responses and primary DNA damage in blood and brain of rats exposed to low levels of tembotrione. *Chemosphere* 253, 126643.
- Lu, F., Xiao, S., Li, Y., Song, Y., Liu, H., Li, H., Zhuang, J., Liu, Y., Gan, L., Zhu, D. 2004. Fullerene-functionalized gold core-shell nanoparticles: preparation and optical limiting properties. *Inorganic Chemistry Communications* 7, 960–962.
- Luenloi, T., Chalermisinsuwan, B., Sreethawong, T., Hinchiranan, N. 2011. Photodegradation of phenol catalyzed by TiO₂ coated on acrylic sheets: kinetics and factorial design analysis. *Desalination* 274, 192–199.
- Mageshwari, K., Mali, S.S., Sathyamoorthy, R., Patil, P.S. 2013. Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. *Powder Technology* 249, 456–462.
- Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials* 143, 240–245.
- Mahboob, S., Nivetha, R., Gopinath, K., Balalakshmi, C., Al-Ghanim, K.A., Al-Misned, F., Ahmed, Z., Govindarajan, M. 2021. Facile synthesis of gold and platinum doped titanium oxide nanoparticles for antibacterial and photocatalytic activity: A photodynamic approach. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 33, 102148.
- Malato, S., Fernández-Ibánñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1–59.
- Mantilaka, M.M.M.G.P.G., De Silva, R.T., Ratnayake, S.P., Amaratunga, G., de Silva, K.M.N. 2018. Photocatalytic activity of electrospun MgO nanofibres: Synthesis, characterization and applications. *Materials Research Bulletin* 99, 204–210.
- Matthews, R.W. 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research* 20, 569–578.

- McConnell, W.P., Novak, J.P., Brousseau III, L.C., Fuierer, R.R., Tenent, R.C., Feldheim, D.L. 2000. Electronic and optical properties of chemically modified metal nanoparticles and molecularly bridged nanoparticle arrays. *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 8925–8930.
- Meksi, M., Hamandi, M., Berhault, G., Guillard, C., Kochkar, H. 2015. Design of LaC₆₀/TiO₂ nanocomposites: study of the effect of lanthanum and fullerene addition order onto TiO₂ application for the photocatalytic degradation of formic acid. *Chemistry Letters* 44, 1774–1776.
- Mezioud, N., Bouziane, N., Malouki, M.A., Zertal, A., Mailhot, G. 2014. Methabenzthiazuron degradation with illuminated TiO₂ aqueous suspensions. Kinetic and reactional pathway investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 288, 13–22.
- Miki, N., Abdelmoula, K., Nihoul, G., Marlière, C., Renard, D. 1993. Expansion of ultrathin cobalt films in (Au/Co) multilayers measured by diffraction methods. *Thin Solid Films*, 224, 14–21.
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research* 139, 118–131.
- Miljevic, M., Geiseler, B., Bergfeldt, T., Bockstaller, P., Fruk, L. 2013. Enhanced photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite prepared using bifunctional bridging linker. *Advanced Functional Materials* 24, 907–915.
- Miller, J.N., Miller, J., C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, sixth edition. Pearson, Edinburgh 2010.
- Mills, A., Le Hunte, S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1–35.
- Miraji, H., Othman, O.C., Ngassapa, F.N., Mureithi, E. W. 2016. Research trends in emerging contaminants on the aquatic environments of Tanzania. *Scientifica* 3769690.
- Mirkov, S.M., Djordjevic, A.N., Andric, N.L., Andric, S.A., Kostic, T.S., Bogdanovic, G.M., Vojinovic-Miloradov, M.B., Kovacevic, R.Z. 2004. Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fullerene, C₆₀(OH)₂₄. *Nitric Oxide* 11, 201–207.
- Mitchell, G., Bartlett, D.W., Fraser, T.E.M., Hawkes, T.R., Holt, D.C., Townson, J.K., Wichert, R.A. 2001. Mesotrione: a new selective herbicide for use in maize. *Pest Management Science* 57, 120–128.
- Mohsenzadeh, M., Mirbagheri, S.A., Sabbaghi, S. 2019. Degradation of 1,2-dichloroethane by photocatalysis using immobilized PAni-TiO₂ nano-photocatalyst. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 31328–31343.
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C., Hollender, J. 2014. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *Environmental Science and Technology* 48, 5423–5432.
- Muneer, M., Qamar, M., Saquib, M., Bahnemann, D.W. 2005. Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, prothion, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Chemosphere* 61, 457–468.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2006. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments* 68, 133–142.

- Naeem, K., Feng, O. 2009. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences* 21, 527–533.
- Nair, V.R., Kodialbail, V.S. 2020. Floating bed reactor for visible light induced photocatalytic degradation of Acid Yellow 17 using polyaniline-TiO₂ nanocomposites immobilized on polystyrene cubes. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 14441–14453.
- Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., Navarro, G. 2009. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1303–1310.
- Nunes, O.C., Lopes, A.R., Manaia, C.M. 2013. Microbial degradation of the herbicide molinate by defined cultures and in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97, 10275–10291.
- Oh, W.-C., Jung, A.-R., Ko, W.-B. 2009. Characterization and relative photonic efficiencies of a new nanocarbon/TiO₂ composite photocatalyst designed for organic dye decomposition and bactericidal activity. *Materials Science and Engineering C* 29, 1338–1347.
- Oh, W.-C., Zhang, F.-J., Chen, M.-L. 2010. Synthesis and characterization of V-C₆₀/TiO₂ photocatalysts designed for degradation of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16, 299–304.
- Oluwole, A.O., Omotola E.O., Olatunji, O.S. 2020. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chemistry* 14, 62.
- Ong, C.B., Yong Ng, L., Mohammad, A.W. 2018. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 536–551.
- Orlov, A., Jefferson, D.A., Macleod, N., Lambert, R.M. 2004. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Catalysis Letters* 92, 1–2.
- Orlov, A., Jefferson, D.A., Tikhov, M., Lambert, R.M. 2007. Enhancement of MTBE photocatalytic degradation by modification of TiO₂ with gold nanoparticles. *Catalysis Communications* 8, 821–824.
- Ozawa, K., Yamamoto, S., Yukawa, R., Akikubo, K., Emori, M., Sakama, H., Matsuda, I. 2016. Capturing transiently charged states at the C₆₀/TiO₂(110) interface by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. *Organic Electronics* 31, 98–103.
- Padovini, D.S.S., Magdalena, A.G., Capeli, R.G., Longo, E., Dalmaschio, C.J., Chiquito, A.J., Pontes, F.M. 2019. Synthesis and characterization of ZrO₂@SiO₂ core-shell nanostructure as nanocatalyst: Application for environmental remediation of rhodamine B dye aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics* 233, 1–8.
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., Gin, K.Y.H. 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International* 71, 46–62.
- Park, Y., Singh, N.J., Kim, K.S., Tachikawa, T., Majima, T., Choi, W. 2009. Fullerol–titania charge-transfer-mediated photocatalysis working under visible light. *Chemistry–A European Journal* 15, 10843–10850.
- Perron, H., Domain, C., Roques, J., Drot, R., Simoni, E., Catalette, H. 2007. Optimisation of accurate rutile TiO₂ (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic

- DFT calculations. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling*, Springer Verlag, 117, pp. 565–574.
- Piancini, L.D.S., Guiloski, I.C., Silva de Assis, H.C., Cestari, M.M. 2015. Mesotrione herbicide promotes biochemical changes and DNA damage in two fish species. *Toxicology Reports* 2, 1157–1163.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology* 36, 1–84.
- Pinke, G., Tóth, K., Kovács, A.J., Milicsa, G., Varga, Z., Blazsek, K., Gál, K.E., Botta-Dukát, Z. 2014. Use of mesotrione and tembotrione herbicides for post-emergence weed control in alkaloid poppy (*Papaver somniferum*). *International Journal of Pest Management* 60, 187–195.
- Piranshahi, Z.A., Behbahani, M., Zeraatpisheh, F. 2017. Synthesis, characterization and photocatalytic application of TiO₂/magnetic graphene for efficient photodegradation of crystal violet. *Applied Organometallic Chemistry* 32, e3985.
- Poulios, I., Kositzi, M., Kouras, A. 1998. Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115, 175–183.
- Pouran, S.R., Aziz, A.A.R., Wan Daud, W.M.A. 2015. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 53–69.
- Pourata, R., Khataee, A.R., Aber, S., Daneshvar, N. 2009. Removal of the herbicide bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. *Desalination* 249, 301–307.
- Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Ferro-garcía, M. 2011. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. *Water Research* 45, 393–403.
- Pruden, A.L., Ollis, D.F. 1983. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis* 82, 404–417.
- Qamar, M., Muneer, M. 2005. Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials B120*, 219–227.
- Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D. 2006. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 80, 99–106.
- Radoičić, M., Ćirić-Marjanović, G., Šaponjić, Z.V., Mitrić, M., Konstantinović, Z., Stoilković, M., Nedeljković, J.M. 2013. Structural and magnetic properties of nanocomposites based on nanostructured polyaniline and titania nanotubes. *Journal of Materials Science* 48, 5776–5787.
- Rahman, M.A., Muneer, M. 2005. Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination* 181, 161–172.
- Rahman, M.A., Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D. 2006. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of a pesticide derivative, acephate in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 9, 103–109.

- Rajabi, H.R., Farsi, M. 2016. Study of capping agent effect on the structural, optical and photocatalytic properties of zinc sulfide quantum dots. *Materials Science in Semiconductor Processing* 48, 14–22.
- Rajamanickam, D., Shanthi, M. 2016. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. *Arabian Journal of Chemistry* 9, S1858–S1868.
- Rauti, R., Musto, M., Bosi, S., Prato, M., Ballerini, L. 2019. Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come?. *Carbon* 143, 430–446.
- Reddy Yadav, L.S., Lingaraju, K., Manjunath, K., Raghu, G.K., Sudheer Kumar, K.H., Nagaraju, G. 2017. Synergistic effect of MgO nanoparticles for electrochemical sensing, photocatalytic-dye degradation and antibacterial activity. *Materials Research Express* 4, 025028.
- Rincón, A.-G., Pulgarin, C. 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 283–302.
- Rosi, N.L., Mirkin, C.A. 2005. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews* 105, 1547–1562.
- Ruzycki, N., Herman, G.S., Boatner, L.A., Diebold, U. 2003. Scanning tunneling microscopy study of the anatase (1 0 0) surface. *Surface Science* 529, L239–L244.
- Sahoo, C., Gupta, A.K., Pal, A. 2005. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. *Dyes and Pigments* 66, 189–196.
- Saien, J., Khezrianjoo, S. 2008. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials* 157, 269–276.
- Salehifar, N., Zarghami, Z., Ramezani, M. 2016. A facile, novel and low-temperature synthesis of MgO nanorods via thermal decomposition using new starting reagent and its photocatalytic activity evaluation. *Materials Letters* 167, 226–229.
- Santos, M.S.F., Alves, A., Madeira, L.M. 2011. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal* 175, 279–290.
- Saqib, M., Muneer, M. 2003. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments* 56, 37–49.
- Schmelling, D.C., Gray, K.A., Kamat, P.V. 1997. The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries. *Water Research* 31, 1439–1447.
- Schnitzler, D.C., Zarbin, A.J.G. 2004. Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 15, 378–384.
- Senthilnathan, J., Philip, L. 2010. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂. *Chemical Engineering Journal* 161, 83–92.
- Shao, G.-S., Liu, L., Ma, T.-Y., Wang, F.-Y., Ren, T.-Z., Yuan, Z.-Y. 2010. Synthesis and characterization of carbon-modified titania photocatalysts with a hierarchical meso-/macroporous structure. *Chemical Engineering Journal* 160, 370–377.
- Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S.J.S. 2018. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research* 167, 223–233.

- Shi, J., Chen, J., Li, G., An, T., Yamashita, H. 2017. Fabrication of Au/TiO₂ nanowires@carbon fiber paper ternary composite for visible-light photocatalytic degradation of gaseous styrene. *Catalysis Today* 281, 621–629.
- Shibu, E.S., Pradeep, T. 2011. Quantum clusters in cavities: trapped Au₁₅ in cyclodextrins. *Chemistry of Materials* 23, 989–999.
- Shibu, E.S., Habeeb Muhammed, M.A., Tsukuda, T., Pradeep, T. 2008. Ligand exchange of Au₂₅SG₁₈ leading to functionalized gold clusters: spectroscopy, kinetics, and luminescence. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 12168–12176.
- Shifu, C., Gengyu, C. 2005. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂ SiO₂/beads by sunlight. *Solar Energy* 79, 1–9.
- Shih, S.-M., Su, W.-F., Lin, Y.-J., Wu, C.-S., Chen, C.-D. 2002. Two-dimensional arrays of self-assembled gold and sulfur-containing fullerene nanoparticles. *Langmuir* 18, 3332–3335.
- Shojaei Saadi, H., Abdollahi, M. 2012. The importance of pesticides effects on human reproduction in farmers. *International Journal of Pharmacology* 8, 467–469.
- Shon, Y.-S., Choo, H. 2002. [60]Fullerene-linked gold nanoparticles: synthesis and layer-by-layer growth on a solid surface. *Chemical Communication* 21, 2560–2561.
- Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M.M., Muneer, M., Bahnemann, D.W. 2007. Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264, 66–72.
- Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., Warren, J.T., Bokesch, H., Kenney, S., Boyd, M.R., 1990. New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. *Journal of the National Cancer Institute* 82, 1107–1112.
- Šojić, D. Fotokatalitička aktivnost dopovanog titan(IV)-oksida u razgradnji nekih pesticida. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad 2009.
- Šojić, D.V., Anderluh, V.B., Orčić, D.Z., Abramović, B.F. 2009. Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* 168, 94–101.
- Šojić, D.V., Orčić, D.Z., Četojević-Simin, D.D., Despotović, V.N., Abramović, B.F. 2014. Kinetics and the mechanism of the photocatalytic degradation of mesotrione in aqueous suspension and toxicity of its degradation mixtures. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392, 67–75.
- Šojić, D.V., Orčić, D.Z., Četojević-Simin, D.D., Banić, N.D., Abramović, B.F. 2015. Efficient removal of sulcotrione and its formulated compound Tangenta in aqueous TiO₂ suspension: Stability, photoproducts assessment and toxicity. *Chemosphere* 138, 988–994.
- Šojić Merkulov, D.V., Lazarević, M.J., Despotović, V.N., Banić, N.D., Finčur, N.L., Maletić, S.P., Abramović, B.F. 2017. The effects of inorganic anions and organic matter on mesotrione (Callisto®) removal from environmental waters. *Journal of the Serbian Chemical Society* 82, 343–355.
- Šojić Merkulov, D.V., Despotović, V.N., Banić, N.D., Armaković, S.J., Finčur, N.L., Lazarević, M.J., Četojević-Simin, D.D., Orčić, D.Z., Radoičić, M.B., Šaponjić, Z.V., Čomor, M.I., Abramović, B.F. 2018. Photocatalytic decomposition of selected biologically active compounds in environmental waters using TiO₂/polyaniline nanocomposites: Kinetics, toxicity and intermediates assessment. *Environmental Pollution* 239, 457–465.

- Šojić Merkulov, D., Lazarević, M., Djordjevic, A., Náfrádi, M., Alapi, T., Putnik, P., Rakočević, Z., Novaković, M., Miljević, B., Bognár, S., Abramović, B. 2020. Potential of TiO₂ with various Au nanoparticles for catalyzing mesotrione removal from wastewaters under sunlight. *Nanomaterials* 10, 1591.
- Solís, R.R., Rivas, F.J., Tierno, M. 2016. Monopersulfate photocatalysis under 365 nm radiation. Direct oxidation and monopersulfate promoted photocatalysis of the herbicide tembotrione. *Journal of Environmental Management* 181, 385–194.
- Solís, R.R., Rivas, F.J., Gimeno, O., Pérez-Bote, J.-L. 2017. Synergism between peroxymonosulfate and LaCoO₃-TiO₂ photocatalysis for oxidation of herbicides: Operational variables and catalyst characterization assessment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92, 2159–2170.
- Song, W., Cheng, M., Ma, J., Ma, W., Chen, C., Zhao, J. 2006. Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay. *Environmental Science and Technology* 40, 4782–4787.
- Sta, C., Goujon, E., Ferjani, E., Ledoigt, G. 2014. Toxicity of sulcotrione and grape marc on *Vicia faba* cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62, 11777–11785.
- Stanković, D.M., Mehmeti, E., Svorc, L., Kalcher, K. 2015. Simple, rapid and sensitive electrochemical method for the determination of the triketone herbicide sulcotrione in river water using a glassy carbon electrode. *Electroanalysis* 27, 1587–1593.
- Stejskal, J., Prokeš, J., Sapurina, I. 2009. The reduction of silver ions with polyaniline: The effect of the type of polyaniline and the mole ratio of the reagents. *Materials Letters* 63, 709–711.
- Stoob, K., Singer, H.P., Goetz, C.W., Ruff, M., Mueller, S.R. 2005. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography–tandem mass spectrometry quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography A* 1097, 138–147.
- Subramanian, V., Wolf, E., Kamat, P.V. 2001. Semiconductor-metal composite nanostructures. to what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic Activity of TiO₂ films?. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 11439–11446.
- Subramanian, E., Subbulakshmi, S., Murugan, C. 2014. Inter-relationship between nanostructures of conducting polyaniline and the photocatalytic methylene blue dye degradation efficiencies of its hybrid composites with anatase TiO₂. *Materials Research Bulletin* 51, 128–135.
- Sudeep, P.K., Ipe, B.I., Thomas, K.G., George, M.V. 2002. Fullerene-functionalized gold nanoparticles. a self-assembled photoactive antenna-metal nanocore assembly. *Nano Letters* 2, 29–35.
- Tanaka, A., Sakaguchi, S., Hashimoto, K., Kominami, H. 2012. Preparation of Au/TiO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for photoinduced hydrogen formation from organic and inorganic compounds under irradiation of visible light. *Catalysis Science and Technology* 2, 907–909.
- Tang, K.Y., Chen, J.X., Legaspi, E.D.R., Owh, C., Lin, M., Tee, I.S.Y., Kai, D., Loh, X.J., Li, Z., Regulacio, M.D., Ye, E. 2021. Gold-decorated TiO₂ nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation. *Chemosphere* 265, 129114.
- Tawk, A., Deborde, M., Labanowski, J., Gallard, H. 2015. Chlorination of the b-triketone herbicides tembotrione and sulcotrione: Kinetic and mechanistic study,

- transformation products identification and toxicity. *Water Research* 76, 132–142.
- Tawk, A., Deborde, M., Labanowski, J., Thibaudeau, S., Gallarda, H. 2017. Transformation of the β -triketone pesticides tembotrione and sulcotrione by reactions with ozone: Kinetic study, transformation products, toxicity and biodegradability. *Ozone: Science and Engineering* 39, 3–13.
- Tharani, K., Christy, A.J., Sagadevan, S., Nehru, L.C. 2021. Fabrication of Magnesium oxide nanoparticles using combustion method for a biological and environmental cause. *Chemical Physics Letters* 763, 138216.
- Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R.A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., Maiyalagan, T., Kim, H.-S. 2019. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology* 30, 392001.
- Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Babajide, O.O., Petrik, L.F. 2016. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: A review. *Environmental Chemistry Letters* 14, 27–49.
- Topalov, A., Molnár-Gábor, D., Csanádi J. 1999. Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂. *Water Research* 33, 1371–1376.
- Topalov, A.S., Šojić, D.V., Molnár-Gábor, D.A., Abramović, B.F., Čomor, M.I. 2004. Photocatalytic activity of synthesized nanosized TiO₂ towards the degradation of herbicide mecoprop. *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 125–133.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F. 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* 122, 178–192.
- Umar, M., Aziz, A.H., Yusoff, M.S. 2010. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management* 30, 2113–2121.
- Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Navarro, G., Gambínc, M., Navarro, S. 2015. Photocatalytic mitigation of triazinone herbicide residues using titanium dioxide in slurry photoreactor. *Catalysis Today* 252, 70–77.
- Vinu, R., Madras, G. 2011. Photocatalytic degradation of water pollutants using nano-TiO₂. *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology*, DOI: 10.1007/978-0-85729-638-2_19.
- Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y., Chang, C.-Y. 1999. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 21, 1–8.
- Wang, Y.S., Thomas, P.J., O'Brien, P. 2006. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions. *The Journal of Chemistry B: Letters* 110, 21412–21415.
- Wang, F., Min, S., Han, Y., Feng, L. 2010. Visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO₂ composite photocatalysts. *Superlattices and Microstructures* 48, 170–180.
- Wang, G., Wang, X., Liu, J., Sun, X. 2012a. Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposite microspheres for visible-light photocatalysis. *Chemistry–A European Journal* 18, 5361–5366.
- Wang, C., Zhu, L., Wei, M., Chen, P., Shan, G. 2012b. Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi₂WO₆ in water. *Water Research* 46, 845–853.
- Wardman, P. 1989. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18, 1637–1755.

- Watson, S.S., Beydoun, D., Scott, J.A., Amal, R. 2003. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chemical Engineering Journal* 95, 213–220.
- Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z. 2009. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials* 164, 154–160.
- Weldegebrerial, G.K. 2020. Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. *Inorganic Chemistry Communications* 120, 108140.
- Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W. 2009. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. *Advanced Materials* 21, 2233–2239.
- Wohltjen, H., Snow, A.W. 1998. Colloidal metal-insulator-metal ensemble chemiresistor sensor. *Analytical Chemistry* 70, 2856–2859.
- Wu, R.-J., Chen, C.-C., Chen, M.-H., Lu, C.-S. 2009a. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* 162, 945–953.
- Wu, Z., Suhan, J., Jin, R. 2009b. One-pot synthesis of atomically monodisperse, thiol-functionalized Au₂₅ nanoclusters. *Journal of Materials Chemistry* 19, 622–626.
- Wu, T., Shao, Q., Ge, S., Bao, L., Liu, Q. 2016. The facile preparation of novel magnetic zirconia composites with the aid of carboxymethyl chitosan and their efficient removal of dye. *RSC Advances* 6, 58020.
- Wu, W., Shan, G., Xiang, Q., Zhang, Y., Yi, S., Zhu, L. 2017. Effects of humic acids with different polarities on the photocatalytic activity of nano-TiO₂ at environment relevant concentration. *Water Research* 122, 78–85.
- Xia, X.-H., Xu, J.-I., Yun, Y. 2002. Effects of common inorganic anions on the rates of photocatalytic degradation of sodium dodecylbenzenesulfonate over illuminated titanium dioxide. *Journal of Environmental Sciences (China)* 14, 188–194.
- Xiong, S., Wang, Q., Xia, H. 2004. Template synthesis of polyaniline/TiO₂ bilayer microtubes. *Synthetic Metals* 146, 37–42.
- Yadav, S., Kumar, N., Kumari, V., Mittal, A., Sharma, S. 2019. Photocatalytic degradation of Triclopyr, a persistent pesticide by ZnO/SnO₂ nano-composites. *Materials Today: Proceedings* 19, 642–645.
- Yan, X., Chen, X. 2015. Titanium Dioxide Nanomaterials. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2335
- Yan, M., Wu, Y., Liu, X. 2021. Photocatalytic nanocomposite membranes for high-efficiency degradation of tetracycline under visible light: An imitated core-shell Au-TiO₂-based design. *Journal of Alloys and Compounds* 855, 157548.
- Yang, Y., Pignatello, J.J., Ma, J., Mitch, W.A. 2014a. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environmental Science and Technology* 48, 2344–2351.
- Yang, H., Liu, H., Hu, Z., Liang, J., Pang, H., Yi, B. 2014b. Consideration on degradation kinetics and mechanism of thiamethoxam by reactive oxidative species (ROSS) during photocatalytic process. *Chemical Engineering Journal* 245, 24–33.
- Ye, Y., Feng, Y., Bruning, H., Yntema, D., Rijnaarts, H.H.M. 2018. Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water

- constituents, and photo-induced reactive species. *Applied Catalysis B: Environmental* 220, 171–181.
- Yuan, R., Ramjaun, S.N., Wang, Z., Liu, J. 2012. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation. *Chemical Engineering Journal* 192, 171–178.
- Zhang, H., Banfield, J.F. 2000. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 3481–3487.
- Zhang, L., Liu, P., Su, Z. 2006. Preparation of PANI–TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2213–2219.
- Zhang, H., Zong, R., Zhao, J., Zhu, Y. 2008. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI. *Environmental Science and Technology* 42, 3803–3807.
- Zhang, L., Yan, F., Su, M., Han, G., Kang, P. 2009. A study on the degradation of methamidophos in the presence of nano-TiO₂ catalyst doped with Re. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54, 1210–1216.
- Zhang, M.-H., Dong, H., Zhao, L., Wang, D.-X., Meng, D. 2019. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment* 670, 110–121.
- Zheng, N., Stucky, G.D. 2006. A general synthetic strategy for oxide-supported metal nanoparticle catalysts. *Journal of American Chemical Society* 128, 14278–14280.
- Zeng, W., Gao, M., Liu, K., Li, C., Cao, N., Zhao, X., Feng, J., Ren, Y., Wei, T. 2021. Boosting charge separation and surface defects for superb photocatalytic activity of magnesium oxide/graphene nanosheets. *Applied Surface Science* 535, 147658.
- Zhou, M., Zhang, J., Cheng, B., Yu, H. 2012. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO₂ nanocomposites by surface plasmon resonance. *International Journal of Photoenergy* 2012, 532843.
- Zhou, L., Song, W., Chen, Z., Yin, G. 2013. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environmental Science and Technology* 47, 1833–1839.
- Zhu, X., Yuan, C., Bao, Y., Yang, J., Wu, Y. 2005. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229, 95–105.
- Zhu, H., Goswami, N., Yao, Q., Chen, T., Liu, Y., Xu, Q., Chen, D., Lu, J., Xie, J. 2018. Cyclodextrin-gold nanoclusters on TiO₂ enhances photocatalytic decomposition of organic pollutants. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 1102–1108.
- Žerjav, G., Zavašnik, J., Kovač, J., Pintar, A. 2021. The influence of Schottky barrier height onto visible-light triggered photocatalytic activity of TiO₂ + Au composites. *Applied Surface Science* 543, 148799.
- Žunec, S., Kašuba, V., Pavičić, I., Marjanović, A.M., Tariba, B., Milić, M., Kopjar, N., Pizent, A., Vrdoljak, A.L., Rozgaj, R., Želježić, D. 2016. Assessment of oxidative stress responses and the cytotoxic and genotoxic potential of the herbicide tembotrione in HepG2 cells. *Food and Chemical Toxicology* 94, 64–74.
- Žunič, V., Kurtjak, M., Suvorov, D. 2016. Bifunctional bridging linker-assisted synthesis and characterization of TiO₂/Au nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research* 18, 336.

Biografija



Marina J. Lazarević (devojačko prezime David) je rođena 27.10.1989. godine u Pančevu, od majke Dojne David (rođene Motorožesku) i oca Julijana David. Osnovnu školu „Sveti George“ u Uzdinu je završila 2004. godine sa odličnim uspehom. Gimnaziju „Mihajlo Pupin“ opšteg smera u Kovačici završila je takođe sa odličnim uspehom 2008. godine, pri čemu je stekla Vukovu diplomu. Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine – opšti smer upisala je 2008. godine. Više puta je dobila Univerzitetsku i Fakultetsku nagradu za postignut uspeh. Tokom celokupnog studiranja bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, a školske 2010/2011. i 2012/2013. godine bila je stipendista Fonda za mlade talente. Nastavnim planom predviđene ispite za osnovne akademske studije je položila sa prosečnom ocenom 9,76. Diplomski rad pod naslovom „Uticaj TiO_2 nano-katalizatora dopovanih La(III) na fotokatalitičku razgradnju metoprolola u vodenoj suspenziji“ je odbranila 03.10.2012. godine nakon čega je istog meseca upisala master akademske studije hemije, modul analitička hemija. Nastavnim planom predviđene ispite za master akademske studije je položila sa prosečnom ocenom 10,00. Master rad pod naslovom „Simpleksna optimizacija HPLC metode za razdvajanje nikosulfurona i njegovih fotodegradacionih intermedijera“ je odbranila 25.09.2013. godine.

Nakon završenih master studija i odbrane master rada, 2013. godine upisala je doktorske akademske studije hemije pod mentorstvom prof. dr Daniele Šojić Merkulov. Od školske 2013/2014. do 2018/2019. godine je vodila vežbe iz predmeta Informacije u hemiji, od 2013/2014 do 2020/2021. iz predmeta Analitička hemija okoline, od 2014/2015. do 2020/2021. godine iz predmeta Hromatografske metode, a 2018/2019. godine iz predmeta Osnovi instrumentalne analize i školske godine 2020/2021. vežbe iz

predmeta Trendovi u instrumentalnoj analizi. Od 24.01.2014. godine je angažovana kao istraživač-pripravnik za užu naučnu oblast Analitička hemija, a u zvanje istraživač-saradnik je izabrana 17.01.2018. godine. Na Prirodno-matematičkom fakultetu zaposlena je od 01.12.2014. i angažovana na projektu pod nazivom „Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine“ br. ON 172042 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, čiji je rukovodilac bila prof. dr Biljana Abramović. Takođe je bila angažovana na dva projekta Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj, APV, Republika Srbija pod nazivom „Primena polianilin/TiO₂ nanočestičnih fotokatalizatora za uklanjanje organskih polutanata iz vode i procena njihove toksičnosti“ čiji rukovodilac je bila prof. dr Daniela Šojić Merkulov (broj projekta: 114-451-1504/2014-03) i „Poređenje fotokatalitičke efikasnosti Zr/Fe₃O₄ i Si/ZrO₂ nanoprahova u razgradnji biološki aktivnih jedinjenja prisutnih u životnoj sredini primenom simuliranog sunčevog zračenja“, čiji rukovodilac je bila prof. dr Biljana Abramović (broj projekta: 142-451-2727/2017-01/01). Tema za izradu doktorske disertacije pod nazivom „Fotokatalitička aktivnost modifikovanih nanokompozita u razgradnji odabranih herbicida iz grupe triketona“ je prihvaćena od strane Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta 23.11.2017. godine.

Član je Srpskog hemijskog društva–Hemijskog društva Vojvodine (SHD–HDV). Bila je član Organizacionog odbora tokom „52. Savetovanja Srpskog hemijskog društva“ održanog 2015. godine u Novom Sadu. Takođe je učestvovala više puta na promociji fakulteta pod nazivom „Hemijski vikend“.

Autor/koautor je 8 naučnih radova, od kojih je 1 rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti M21a, 4 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima M21 i 3 rada u međunarodnim časopisima kategorije M23. Takođe, autor/koautor je 22 naučna saopštenja prezentovanih na međunarodnim i domaćim skupovima sa jednim predavanjem po pozivu. Ukupan broj citata je 32, dok je broj heterocitata 30.

Novi Sad, 18. 07. 2021.

Marina Lazarević

SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti **M21a**

1. D. Šojić Merkulov, V. Despotović, N. Banić, S. Armaković, N. Finčur, **M. Lazarević**, D. Četojević-Simin, D. Orčić, M. Radoičić, Z. Šaponjić, M. Čomor, B. Abramović, Photocatalytic decomposition of selected biologically active compounds in environmental waters using TiO₂/polyaniline nanocomposites: Kinetics, toxicity and intermediates assessment, *Environmental Pollution* 239 (2018) 457-465. (IF 5,714)

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima **M21**

1. N. Finčur, D. Šojić Merkulov, P. Putnik, V. Despotović, N. Banić, **M. Lazarević**, D. Četojević-Simin, J. Agbaba, B. Abramović, Environmental photocatalytic degradation of antidepressants with solar radiation: Kinetics, mineralization, and toxicity, *Nanomaterials* 11 (2021) Art. No. 632. (IF 4,324)
2. N. Finčur, P. Sfirloagă, P. Putnik, V. Despotović, **M. Lazarević**, M. Uzelac, B. Abramović, P. Vlazan, C. Ianăși, T. Alapi, M. Náfrádi, I. Maksimović, M. Putnik-Delić, D. Šojić Merkulov, Removal of emerging pollutants from water using environmentally friendly processes: photocatalysts preparation, characterization, intermediates identification and toxicity assessment, *Nanomaterials* 11 (2021), Art. No. 215. (IF 4,324)
3. D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, A. Djordjevic, M. Náfrádi, T. Alapi, P. Putnik, Z. Rakočević, M. Novaković, B. Miljević, S. Bognár, B. Abramović, Potential of TiO₂ with various Au nanoparticles for catalyzing mesotrione removal from wastewaters under sunlight, *Nanomaterials* 10 (2020), Art. No. 1591. (IF 4,324)
4. A. Djordjevic, D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, I. Borišev, I. Medić, V. Pavlović, B. Miljević, B. Abramović, Enhancement of nano titanium dioxide coatings by fullerene and polyhydroxy fullerene in the photocatalytic degradation of the herbicide mesotrione, *Chemosphere* 196 (2018) 145-152. (IF 5,108)

Radovi u međunarodnim časopisima **M23**

1. **M. Lazarević**, D. Šojić Merkulov, V. Despotović, A. Djordjevic, N. Finčur, N. Banić, B. Abramović, Reaction kinetics of mesotrione removal catalyzed by TiO₂ in the presence of diferent electron acceptors, Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis 127 (2019) 205-217. (IF 1,520)
2. **M. J. Lazarević**, V. N. Despotović, D. V. Šojić Merkulov, N. D. Banić, N. L. Finčur, D. D. Četojević-Simin, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Photodegradation of selected pesticides: Photocatalytic activity of bare and PANI-modified TiO₂ under simulated solar irradiation, Journal of the Serbian Chemical Society 84 (2019) 1455-1468. (IF 1,097)
3. D. V. Šojić Merkulov, **M. J. Lazarević**, V. N. Despotović, N. D. Banić, N. L. Finčur, S. P. Maletić, B. F. Abramovic, The effect of inorganic anions and organic matter on mesotrione (Callisto®) removal from environmental waters, Journal of the Serbian Chemical Society 82 (2017) 343-355. (IF 0,970)

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini **M33**

1. D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, A. Đorđević, V. Despotović, N. Finčur, N. Banić, B. Abramović, Mineralization and effect of radical and hole scavengers in mesotrione photocatalytic degradation using TiO₂ Hombikat modified with Au nanoparticles, VI International Congress Engineering, Environment and Materials in Processing Industry, Jahorina, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, March 10–13, 2019, pp. 667-671.
2. V. Despotović, D. Šojić Merkulov, N. Finčur, **M. Lazarević**, S. Panić, N. Banić, B. Abramović, Activity of ZnO nanoparticles for removal of the herbicide clomazone from water, VI International Congress Engineering, Environment and Materials in Processing Industry, Jahorina, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, March 10–13, 2019, pp. 685–688.
3. **M. Lazarević**, D. Šojić, I. Borišev, I. Medić, A. Đorđević, V. Despotović, N. Banić, N. Finčur, B. Abramović, Uticaj fulerenola na fotokatalitičku razgradnju mezotriona u vodenoj suspenziji TiO₂ Hombikat, International conference Waste Waters,

- Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Vršac, Serbia, April 13–15, 2016, pp. 116-120.
4. V. Despotović, N. Finčur, D. Šojić, N. Banić, **M. Lazarević**, B. Abramović, Efikasnost adsorpcije amitriptilina iz vodene sredine na TiO₂ Degussa P25 nanoprahu, International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Vršac, Serbia, April 13–15, 2016, pp. 106–110.
 5. N. Banić, M. Vraneš, S. Gadžurić, N. Finčur, V. Despotović, D. Šojić, **M. Lazarević**, B. Abramović, Proučavanje fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje 1-butil-3-metilimidazolijum-salicilata, International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Vršac, Serbia, April 13–15, 2016, pp. 121–125.
 6. N. Finčur, D. Šojić, N. Banić, V. Despotović, **M. Lazarević**, B. Abramović, Kinetika fotokatalitičke razgradnje amitriptilina primenom različitih nanoprahova, International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Vršac, Serbia, April 13–15, 2016, pp. 126–130.
 7. D. Šojić, **M. David**, V. Despotović, N. Finčur, B. Abramović, Effect of water composition on the photocatalytic removal of mesotrione with ZnO, International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, Budva, Montenegro, April 21–23, 2015, pp. 148-151.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu **M34**

1. I. Borišev, I. Medić, D. Šojić, B. Abramović, **M. Lazarević**, M. Delić, D. Jović, V. Srđić, A. Đorđević, Synthesis, Characterisation and Photocatalytic Properties of Two Novel Nanocomposites: TiO₂ Hombikat with Fulleren nC₆₀ and with Fullerenol C₆₀(OH)₂₄ Nanoparticles, Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 2015, Herceg Novi, Montenegro, August 31–September 4, 2015, p. 80.
2. D. V. Šojić, **M. J. David**, M. Radoičić, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Activity of TiO₂/polyaniline nanocomposite powders in photocatalytic degradation of sulcotrione and methyl orange using simulated sunlight, Envirochem 2015, 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection, Palić, Serbia, June 9–12, 2015, pp. 379-380. **M34**
3. D. V. Šojić, **M. J. David**, B. F. Abramović, Optimization by the simplex method of the separation of nicosulfuron and its photodegraded intermediates by

highperformance liquid chromatography, ICOSECS 8, Belgrade, Serbia, June 27– 29, 2013, p. 68.

Predavanje po pozivu sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini **M61**

1. D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, A. Djordjevic, B. Abramović, Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Beograd, Srbija, 16–18. jun, 2021, str. 75-80.

Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u celini **M63**

1. D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, D. Četojević-Simin, A. Đorđević, V. Despotović, N. Finčur, B. Abramović, Uklanjanje mezotriona iz prirodnih voda primenom TiO₂ Hombikat sa fulerenolom i KBrO₃: mineralizacija i procena toksičnosti, Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, Brzeće, Srbija, 27–29. mart, 2018, str. 130-134.

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu M64

1. D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, P. Sfirloaga, B. Abramović, Removal of herbicide tembotrione from water using various newly synthesized photocatalysts, 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, October 7–8, 2019, p. 240.
2. D. Šojić Merkulov, **M. Lazarević**, A. Djordjevic, N. Finčur, V. Despotović, N. Banić, B. Abramović, Photocatalytic degradation of mesotrione in the presence of TiO₂ Hombikat modified with different Au nanoparticles, 24th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, October 8–9, 2018, p. 211.
3. V. Despotović, D. Šojić Merkulov, N. Finčur, **M. Lazarević**, G. Bošković, S. Panić, B. Abramović, Effect of calcination temperature on the photoactivities of ZnO nanoparticles for degradation of the herbicide clomazone, 24th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, October 8–9, 2018, p. 275.

4. **M. J. Lazarević**, D. V. Šojić Merkulov, A. Đorđević, B. F. Abramović, Mesotrione photodegradation catalyzed by TiO₂ and fulleranol in the presence of electron acceptor KBrO₃: Kinetics and factorial design analysis, Šesta konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 27. oktobar, 2018, str. 22.
5. **M. J. Lazarević**, D. V. Šojić Merkulov, A. N. Djordjevic, I. D. Borišev, I. Medić, B. F. Abramović, Uticaj fulerenola na fotokatalitičku razgradnju nikosulfurona primenom TiO₂ Hombikat pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja, 55. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Srbija, 8. i 9. jun, 2018, str. 62.
6. **M. J. Lazarević**, D. V. Šojić Merkulov, A. N. Djordjevic, I. D. Borišev, I. Medić, B. F. Abramović, Uticaj fulerenola i elektron-akceptora na fotokatalitičku razgradnju mezotriona primenom TiO₂ Hombikat pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja, 54. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Srbija, 29. i 30. septembar, 2017, str. 44.
7. D. V. Šojić, V. N. Despotović, N. D. Banić, **M. J. Lazarević**, B. F. Abramović, Aktivnost TiO₂/polianilin nanokompozita u uklanjanju odabranih pesticida iz rečnih i jezerskih voda, Osmi naučno-stručni skup InterRegioSci 2015, Novi Sad, Srbija, 17. decembar, 2015, str. 90.
8. D. V. Šojić, **M. J. David**, M. Radoičić, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Aktivnost TiO₂/polianilin nanokompozitnih katalizatora u fotorazgradnji vodene suspenzije sulkotriona primenom UVA zračenja, 52. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Srbija, 29. i 30. maj, 2015, str. 79.
9. D. V. Šojić, **M. J. David**, M. Radoičić, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Uticaj polianilin/TiO₂ nano-katalizatora na fotokatalitičku razgradnju vodene suspenzije mezotriona u UV i vidljivoj oblasti, 51. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, Srbija, 5–7. jun, 2014, str. 28.
10. S. J. Armaković, N. L. Finčur, **M. J. David**, A. Golubović, M. J. Šćepanović, B. F. Abramović, Uticaj TiO₂ nano-katalizatora dopovanih La(III) na fotokatalitičku razgradnju metoprolola u vodenoj suspenziji, 50. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Srbija, 14. i 15. jun, 2012, str. 91.

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Докторска дисертација: Фотокаталитичка активност модификованих наноконтропозита у разградњи одабраних хербицида из групе трикетона
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Развој метода праћења и уклањања биолошки активних супстанци у циљу унапређења квалитета животне средине, ОН 172042
1. Опис података
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p><u>Докторска дисертација</u></p> <p>1.2 Врсте података</p> <p><input checked="" type="radio"/> а) квантитативни</p> <p><input type="radio"/> б) квалитативни</p> <p>1.3. Начин прикупљања података</p> <p>а) анкете, упитници, тестови</p> <p>б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи</p> <p>в) генотипови: навести врсту _____</p> <p>г) административни подаци: навести врсту _____</p> <p>д) узорци ткива: навести врсту _____</p> <p>ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____</p>

е) текст, навести врсту научни радови

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати лабораторијски експерименти

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx

б) SPSS фајл, датотека _____

в) PDF фајл, датотека .pdf

г) Текст фајл, датотека .doc

д) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff

е) Остало, датотека .opj, .mpj, .dat

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли 5

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) велики број

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мерења је неколико минута или дана

б) варијабле које се више пута мере односе се на поновљене експерименте у којима се мери концентрација испитиване супстанце у току различитог времена озрачивања и мерења везана за токсичност једињења

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као назив експеримента са додатим римским бројевима

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип лабораторијски експеримент

б) корелационо истраживање, навести тип корелациона анализа између промене концентрације почетног једињења са временом озрачивања и корелационе анализе за процену адекватности модела у факторијалном дизајну експеримената

ц) анализа текста, навести тип преглед доступне научне литературе

д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

HPLC-DAD, HPLC-MS, UV/Vis спектрофотометар, ТОС анализатор, ICP-OES, јонски хроматограф, _____

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? _____

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан статистичком обрадом података

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Статистичком контролом добијеног резултата

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Заједнички портал свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS).

3.1.2. URL адреса _____

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- а) Да
- б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____
- в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

Докторска дисертација ће бити депонована у Заједнички портал свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS).

3.2. Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? Неограничено

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
 - b) Подаци су анонимизирани
 - c) Остало, навести шта
-
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

b) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

c) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима: Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Аутоторство- некомерцијално-без прераде

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Марина Лазаревић (marina.lazarevic@dh.uns.ac.rs)

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Марина Лазаревић (marina.lazarevic@dh.uns.ac.rs)

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Марина Лазаревић (marina.lazarevic@dh.uns.ac.rs)