



UNIVERZITET U NOVOM SADU

FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA



**PRIMENA NOVIH
NANOSTRUKTURNIH
FOTOKATALIZATORA U
RAZGRADNJI AKTIVNIH
SUPSTANCI ODABRANIH
FARMACEUTIKA U AKVATIČNOM
MATRIKSU**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
vanr.prof. dr Ivana Mihajlović
vanr.prof. dr Goran Štrbac

Kandidat:
Mladenka Novaković

Novi Sad, 2021.

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Младенка Новаковић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Ивана Михајловић, ванредни професор, Факултет техничких наука, Нови Сад др Горан Штрбац, ванредни професор, Природно-математички факултет, Нови Сад
Наслов рада:	Примена нових наноструктурних фотокатализатора у разградњи активних супстанци одабраних фармацеутика у акватичном матриксу
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 237 Поглавља 13 Референци 460 Табела 48 Слика 66 Графикона 107 Прилога 0
Научна област:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду
Ужа научна област (научна дисциплина):	Инжењерство заштите животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	фотокатализа, комуналне отпадне воде, наноструктурне мешавине, фармацеутска активна једињења
Резиме на језику рада:	У оквиру докторске дисертације је испитивана могућност имплементације новосинтетисаних наноматеријала (ZnO/SnO_2 , ZnO/In_2O_3 , ZnO/TiO_2) за фотокаталитичку декомпозицију селектованих нестереоидних антиинфламаторних лекова.

¹ Аутор докторске дисертације 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.

	<p>Синтеза нових наноматеријала је спроведена механохемијском <i>solid-state</i> методом. Низ лабораторијских поступака је спроведено са циљем утврђивања најоптималнијих услова фотокаталитичког процеса при којим се постиже задовољавајућу проценат елиминације кетопрофена, напроксена, диклофенака и ибупрофена. Најинтезивнији процес разградње је постигнут у случају кетопрофена, док је ибупрофен представљао најрезистентнији фармацеутик чија комплетна деградација није постигнута након једночасовног фотокаталитичког третмана. Додатком неорганских конституената у акватични раствор фармацеутских једињења, промена деградационе константе варира од пораста до пада у вредности. Инхибиторски утицај на фотокаталитичку декомпозицију фармацеутика су показали нитратни јони, док побољшање процеса је постигнуто додатком хлоридних јона. Компетитивним фотокаталитичким реакцијама нестероидних антиинфламаторних лекова је показана задовољавајућа стабилност и ефикасност наноструктурних материјала. Цитотоксични тестови су спроведени са циљем утврђивања биокомпатибилност анализираног напредног оксидационог процеса. Економска анализа указује да је примена нових наноматеријала у фотокаталитичком процесу исплатљив процес са могућношћу примене у реалним индустријским постројењима.</p>
<p>Датум прихватања теме од стране надлежног већа:</p>	<p>12.07.2018.</p>
<p>Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)</p>	
<p>Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)</p>	<p>Председник: др Јелена Радонић, редовни професор, Факултет техничких наука, Нови Сад</p> <p>Члан: др Срђан Ковачевић, научни сарадник, Факултет техничких наука, Нови Сад</p> <p>Члан: др Савка Адамовић, доцент, Факултет техничких наука, Нови Сад</p> <p>Члан: др Тања Брдарић, научни сарадник, Институт за нуклеарне науке Винча – Институт од националног значаја за Републику Србију, Београд</p> <p>Члан: др Ивана Михајловић, ванредни професор, Факултет техничких наука, Нови Сад</p> <p>Члан: др Горан Штрбац, ванредни професор, Природно-математички факултет, Нови Сад</p>
<p>Напомена:</p>	

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Mladenka Novaković
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	PhD Ivana Mihajlović, Associate professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad PhD Goran Štrbac, Associate professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Thesis title:	Application of new nanostructured photocatalysts in the decomposition of active substances of selected pharmaceuticals in the aquatic matrix
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 237 Chapters 13 References 460 Tables 48 Illustrations 66 Graphs 107 Appendices 0
Scientific field:	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental Engineering
Subject, Key words:	photocatalysis, municipal wastewater, nanostructured mixtures, pharmaceutically active compounds
Abstract in English language:	The possibility of implementation of newly synthesized nanomaterials (ZnO/SnO ₂ , ZnO/In ₂ O ₃ , ZnO/TiO ₂) for photocatalytic decomposition of selected non - steroidal anti - inflammatory drugs was investigated within the doctoral dissertation. The synthesis of new nanomaterials was carried out by the mechanochemical solid-state method.

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

5б – Statement on the authority,

5в – 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 he faculty and are not included into the printed thesis.

	<p>A number of laboratory procedures were performed with the aim of determining the most optimal conditions of the photocatalytic process in which a satisfactory percentage of elimination of ketoprofen, naproxen, diclofenac and ibuprofen is achieved. The most intensive degradation process was achieved in the case of ketoprofen, while ibuprofen was the most resistant pharmaceutical whose complete degradation was not achieved after a one-hour photocatalytic treatment. By adding inorganic constituents to an aquatic solution of pharmaceutical compounds, the change in degradation constant varies from increase to decrease in value. Nitrate ions showed an inhibitory effect on the photocatalytic decomposition of pharmaceuticals, while the improvement of the process was achieved by the addition of chloride ions. Competitive photocatalytic reactions of nonsteroidal anti-inflammatory drugs have shown satisfactory stability and efficiency of nanostructured materials. Cytotoxicity tests were performed to determine the biocompatibility of the analyzed advanced oxidation process. Economic analysis indicates that the application of new nanomaterials in the photocatalytic process is a cost-effective process with the possibility of application in real industrial plants.</p>
Accepted on Scientific Board on:	12.07.2018.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: PhD Jelena Radonić, full professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad</p> <p>Member: PhD Srđan Kovačević, research associate, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad</p> <p>Member: PhD Savka Adamović, assistant professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad</p> <p>Member: PhD Tanja Brdarić, research associate, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Beograd</p> <p>Member: PhD Ivana Mihajlović, associate professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad</p> <p>Member: PhD Goran Štrbac, associate professor, Faculty of Sciences, Novi Sad</p>
Note:	

REZIME

Cilj doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti implementacije novih nanostrukturnih mešavina cink oksida sa indijum oksidom, kalaj oksidom i titanijum dioksidom ($\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$, ZnO/SnO_2 , ZnO/TiO_2) u odnosu 2:1 za fotokatalitičku razgradnju selektovanih farmaceutskih jedinjenja. Selektovana farmaceutska jedinjenja predstavljaju ketoprofen, naproksen, ibuprofen i diklofenak koji pripadaju grupi nesteroidnih antinflatornih lekova koja je najfrekventnije detekovana u komunalnim otpadnim vodama. Sinteza nanomaterijala je sprovedena primenom mehanohemijske *solid-state* metode. U okviru teze prikazana je detaljna fizička karakterizacija analiziranih fotokatalizatora. Morfološka i kristalografska struktura novosintetisanih nanomaterijala je analizirana primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i XRD difrakcije, respektivno. Niz eksperimentalnih procedura je sprovedeno sa ciljem optimizacije fotokatalitičkog tretmana koja uključuje ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije nanomaterijala, inicijalne pH vrednosti, inicijalne koncentracije farmaceutskih polutanta i inicijalnog vremena tretmana.

Poseban istraživački zadatak u okviru teze je bio usmeren ka analizi efikasnosti u razgradnji farmaceutskih jedinjenja u kompetitivnom fotokatalitičkom tretmanu. Efekti neorganskih konstituenata koji su prisutni u realnim akvatičnim medijuma su ispitivani kako bi se procenila sveukupna efikasnost ispitivanog tretmana. Dobijeni rezultati ukazuju na kompletnu degradaciju naproksena, ketoprofen i diklofenaka nakon kratkog vremena izloženosti UV zračenju.

Ibuprofen predstavlja najrezistentniju farmaceutsku komponentu čija kompletna dekompozicija nije postignuta pri analiziranom vremenu fotokatalitičkog tretmana. Rezultati ukazuju da se kompetitivnom reakcijom četiri odabrana farmaceutika postiže visoka efikasnost analiziranog naprednog oksidacionog tretmana i analiziranih nanostrukturnih mešavina. U okviru disertacije posebni istraživački tok je baziran na sprovođenju citotoksičnih testova primenom humanih HepG2 ćelija sa ciljem analize pogodnosti izabranog fotokatalitičkog procesa koji uključuje utvrđivanje biokompatibilnosti nanomaterijala, farmaceutskih komponenata i degradacionih produkata. Umereno citotoksičan uticaj je ispoljavao diklofenak pri višim koncentracijama, dok naproksen, ketoprofen i ibuprofen nisu imali značajan uticaj.

Prema ekonomskoj i SWOT analizi, fotokatalitički tretman sa selektovanim nanomaterijalima predstavlja ekonomski isplativ proces i može predstavljati potencijalnu alternativu za efikasnu eliminaciju farmaceutskih mikrokontaminanata u realnim postrojenjima za tretman komunalnih otpadnih voda.

Ključne reči: fotokataliza, komunalne otpadne vode, nanostrukturne mešavine, farmaceutska aktivna jedinjenja

ABSTRACT

The aim of the doctoral dissertation is to investigate the possibility of implementing new nanostructured mixtures of zinc oxide with indium oxide, tin oxide and titanium dioxide ($\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$, ZnO/SnO_2 , ZnO/TiO_2) in a 2: 1 ratio for photocatalytic degradation of selected pharmaceuticals. The selected pharmaceutical compounds are ketoprofen, naproxen, ibuprofen and diclofenac, which belong to the group of non-steroidal anti-inflammatory drugs that are most frequently detected in municipal wastewater. The synthesis of nanomaterials was carried out using the mechanochemical solid-state method. Within the thesis, a detailed physical characterization of the analyzed photocatalysts is presented. The morphological and crystallographic structure of the newly synthesized nanomaterials was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and XRD diffraction, respectively. A series of experimental procedures were performed with the aim of optimizing photocatalytic treatment, which includes examining the effects of initial nanomaterial concentration, initial pH value, initial concentration of pharmaceutical pollutants and initial treatment time.

A special research task within the thesis was focused on the analysis of the efficacy in the degradation of pharmaceutical compounds in competitive photocatalytic treatment. The effects of inorganic constituents present in real aquatic media were examined to assess the overall efficacy of the study treatment. The obtained results indicate complete degradation of naproxen, ketoprofen and diclofenac after a short time of exposure to UV radiation.

Ibuprofen is the most resistant pharmaceutical component whose complete decomposition was not achieved during the analyzed time of photocatalytic treatment. The results indicate that the competitive reaction of the four selected pharmaceuticals shows the high efficiency of the analyzed advanced oxidation treatment and the analyzed nanostructured mixtures. Within the dissertation, a special research course was based on conducting cytotoxic tests using human HepG2 cells with the aim of analyzing the suitability of the selected photocatalytic process, which includes determining the biocompatibility of nanomaterials, pharmaceutical components and degradation products. Diclofenac had a moderate cytotoxic effect at higher concentrations, while naproxen, ketoprofen and ibuprofen had no significant effect.

According to economic and SWOT analysis, photocatalytic treatment with selected nanomaterials is an economically viable process and can represent a potential alternative for efficient elimination of pharmaceutical microcontaminants in real municipal wastewater treatment plants.

Keywords: photocatalysis, municipal wastewater, nanostructured mixtures, pharmaceutically active compounds

ZAHVALNOST

Prvenstveno bih htela da se zahvalim mentorki, vanr.prof. dr Ivani Mihajlović, na nesebičnoj pomoći i savetima u svakom koraku moje profesionalne karijere, kao i zbog pružanja znanja i iskustva tokom izrade doktorske disertacije. Veliko hvala na pomoći da svaku zamisao u okviru doktorske disertacije sprovedem do samog kraja. Draga moja profesorice radujem se našim budućim izazovima i saradnji!

Neizmernu zahvalnost dugujem mentoru, vanr.prof. dr Goranu Štrbcu, na ogromnom strpljenju, podršci i nesebično podeljenom znanju. Veliko hvala na svesrdnoj pomoći tokom svih faza istraživanja u okviru teze. Takođe bih se zahvalila na pomoći prilikom tumačenja eksperimentalnih podataka predstavljenih u disertaciji.

Posebno želim da se zahvalim dr Tamari Ivetić, koja me je uvela u svet fotokatalitičkog procesa i nanomaterijala, i sa kojom sam učinila prve korake u okviru istraživanja, kao i na sintezi nanostrukturnih materijala (ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂, ZnO/In₂O₃).

Posebno hvala kolegama dr Spiros N. Iannopoulos i dr Christos A. Aggelopoulos iz Fondacije za istraživanje i tehnologije, Helas (FORTH/ICE-HT), Instituta za hemijsko inženjerstvo u Patri, Grčka, za učešće u karakterizaciji nanomaterijala i ispitivanje aktivnosti fotokatalizatora.

Najiskrenije se zahvalujem vanr.prof. dr Dragani Štrbac, što mi je omogućila da sprovedim istraživanjima iz polja fotokatalize i nanomaterijala. Ogromno hvala na pomoći oko realizacije fizičke karakterizacije nanomaterijala i tumačenju rezultata, kao i na ukazanom poverenju.

Posebno se zahvaljujem dr Bojani Stanić i doc. dr Nebojši Andriću, što su mi omogućili sprovođenje eksperimentalnih ispitivanja toksičnosti analiziranih farmaceutskih jedinjenja i nanomaterijala, kao i u pomoći prilikom tumačenja dobijenih rezultata i time doprineli da disertacija dobije poseban pečat i značaj.

Ogromnu zahvalnost dugujem doc. dr Maji Petrović, koja me je tokom doktorskih studija sa zadovoljstvom uključila u rad Laboratorije za monitoring životne i radne sredine, na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu i time omogućila da steknem bogato iskustvo. Veliko hvala za pruženu mogućnost da eksperimentalna istraživanja sprovedem u našoj laboratoriji. Posebno sam zahvalna na svakoj izgovorenoj reči podrške i motivaciji da nastavim da se dalje usavršavam u polju inženjerstva zaštite životne sredine i zaštite na radu.

Veliku zahvalnost dugujem dragim koleginicama, dr Zorici Mirosavljević i dr Neveni Živančev koje su me dobronamernim savetima i pruženom podrškom motivisale i ohrabrile da finalizujem doktorsku disertaciju.

Hvala svim članovima komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije koji su sa korisnim i konciznim savetima doprineli konačnom izgledu doktorske disertacije.

Posebno hvala mom budućem životnom saputniku Veselinu Bežanoviću što me je sa velikim strpljenjem u svakom momentu tokom istraživanja podržavao i verovao u mene.

Na kraju najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici, roditeljima Radi i Iliji, sestri Aleksandri i zetu Aleksandru, kao i sestrićima Emi i Aleksi koji su mi bili podrška i oslonac tokom svih godina doktorskih studija. Hvala vam na strpljenju i veri u ono što radim!

Doktorsku disertaciju posvećujem mojoj porodici.

Mladenka Novaković

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. FARMACEUTSKA JEDINJENJA U ŽIVOTNOJ SREDINI	4
2.1. Izvori emisija farmaceutskih jedinjenja u životnoj sredini	4
2.2. Fizičko-hemijske karakteristike farmaceutskih rezidua.....	6
2.2.1. Polimorfizam	6
2.2.2. Metabolizam	6
2.2.3. Molekularna struktura	7
2.2.4. Jonizacija.....	7
2.2.5. Konstanta disocijacije	7
2.2.6. Koeficijent distribucije oktanol/voda	8
2.2.7. Sorpcija/desorpcija u mulju.....	8
2.3. Prisutnost nesteroidnih antiinflamatornih lekova u vodnim telima	10
2.4. Zakonska regulativa o farmaceutskim komponentama u akvatičnim medijumima.....	12
2.5. Diklofenak u životnoj sredini.....	13
2.6. Naproksen u životnoj sredini.....	15
2.7. Ibuprofen u životnoj sredini.....	18
2.8. Ketoprofen u životnoj sredini.....	21
2.9. Koktel efekat farmaceutskih aktivnih komponenata	25
3. KONVEKIONALNE TEHNOLOGIJE ZA TRETMAN OTPADNIH VODA	27
3.1. Tretman otpadne vode opterećene farmaceutskim jedinjenjima.....	27
4. NAPREDNI OKSIDACIONI PROCESI	31
4.1. Teorijska osnova naprednih oksidacionih procesa	32
4.2. Heterogena fotokataliza	34
4.3. Nanomaterijali	35
4.4. Fotokatalitička aktivnost	39
4.5. Kinetika heterogene fotokatalize	40
4.5.1. Langmuir–Hinshelwood model.....	42
4.6. Termodinamička analiza fotokatalitičkog procesa.....	44
4.7. Fotokatalitičke karakteristike nanočestica titanijum dioksid (TiO ₂)	46
4.7.1. Mehanizam fotokatalize sa titanijum dioksidom.....	49
4.7.2. Vremenski okviri za procese koji se odvijaju u fotokatalizi	52
4.7.3. Pristupi za efikasnu separaciju naelektrisanja	53
4.7.4. Kombinacija poluprovodnika.....	54
4.7.5 Heterostrukturalni nanokompoziti metal/poluprovodnik.....	54
4.7.6. „Hvatanje“ elektrona i šupljina	56
4.7.7. „Hvatanje“ nosilaca naelektrisanja na nepravilnostima	57
4.8. Cink oksid (ZnO).....	57
4.8.1. Mehanizam cink oksid nanostrukturnog katalizatora	58

4.9. Kalaj dioksid (SnO_2).....	62
4.9.1. Aplikacija nedopiranog kalaj oksida u fotokatalitičkoj razgradnji organskih polutanata.....	63
4.9.2. Poboljšanje efikasnosti SnO_2	64
4.10. Indijum oksid (In_2O_3).....	64
5. PARAMETRI KOJI UTIČU NA FOTOKATALITIČKI PROCES.....	66
5.1. Kristalna struktura, oblik, veličina i površina fotokatalizatora.....	67
5.2. Uticaj temperature.....	67
5.3. Uticaj vrednosti pH.....	68
5.4. Izvor svetlosti.....	71
5.4.1. Vrsta lampe.....	71
5.4.2. UV živine lampe.....	71
5.4.3. UV LED lampe.....	72
5.5. Uticaj intenziteta svetlosti.....	72
5.6. Uticaj koncentracije fotokatalizatora.....	74
5.7. Koncentracija mikropolutanta u otpadnoj vodi.....	74
5.8. Elektron akseptori.....	75
5.9. Prirodni sastav otpadnih voda.....	76
5.10. Prednosti i nedostaci fotokatalitičkih procesa.....	78
5.11. Deaktivacija i regeneracija fotokatalizatora.....	79
6. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE DIKLOFENAKA.....	80
6.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje diklofenaka.....	86
7. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE IBUPROFENA.....	88
7.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje ibuprofena.....	93
8. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE NAPROKSENA.....	94
8.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje naproksena.....	97
9. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE KETOPROFENA.....	98
9.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje ketoprofena.....	99
10. MATERIJAL I METODE.....	101
10.1. Hemikalije.....	101
10.2. Sinteza nanostrukturnih nanomaterijala.....	102
10.3. Karakterizacija sintetisanih nanostrukturnih nanomešavina.....	102
10.3.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	102
10.3.2. BET analiza.....	105
10.3.3. Rendgenska difrakciona analiza (XRD).....	106
10.3.4. Ramanova spektroskopija.....	109
10.3.5. UV-Vis-NIR spektrometrija.....	110
10.4. Fotokatalitički eksperiment.....	111
10.5. Analitičko određivanje farmaceutskih rezidua nakon fotokatalitičke razgradnje.....	113
10.6. Detekcija formiranih intermedijera fotokatalitičke razgradnje NSAIL.....	114
10.7. GC-MS metoda za formirane produkte ketoprofena, ibuprofena i naproksena.....	114
10.8. Određivanje stepena mineralizacije.....	116

10.9. Određivanje tačke nultog naelektrisanja nanostrukturnih mešavina.....	117
10.10. Određivanje uticaja neorganskih anjona tokom fotokatalitičkog procesa.....	118
10.10.1. Nitrati	118
10.10.2. Fosfati	118
10.10.3. Sulfati.....	118
10.10.4. Hloridi	118
10.11. Testovi toksičnosti odabranih farmaceutika, produkata fotokatalize i nanomaterijala ..	119
10.12. Ekonomska i SWOT analiza	120
11. REZULTATI I DISKUSIJA.....	122
11.1. Morfološka karakterizacija analiziranih nanostrukturnih materijala.....	122
11.2. Kristalna struktura selektovanih nanomaterijala	125
11.3. Optičke karakteristike nanostrukturnog materijala	131
11.4. Uticaj koncentracije nanostrukturnih fotokatalizatora.....	133
11.5. Uticaj početne koncentracije selektovanih farmaceutika	144
11.6. Uticaj pH vrednosti	153
11.7. Stepen mineralizacije selektovanih farmaceutskih jedinjenja	162
11.8. Identifikacija produkata fotokatalize	164
11.8.1. Fotokatalitički produkti diklofenaka.....	164
11.8.2. Fotokatalitički produkti naproksena.....	166
11.8.3. Fotokatalitički produkti ketoprofena	169
11.8.4. Fotokatalitički produkti ibuprofena	170
11.9. Ekonomska razmatranja i SWOT analiza.....	172
11.10. Rezultati toksičnosti selektovanih nanomaterijala i farmaceutskih aktivnih jedinjenja .	176
11.11. Uticaj početne koncentracije nanomaterijala na fotokatalitičku razgradnju mešavine farmaceutskih komponenata	181
11.12. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju mešavine farmaceutskih komponenata	190
11.13. Uticaj početne koncentracije selektovanih farmaceutskih jedinjenja u kompetitivnom sistemu fotokatalitičke razgradnje	196
11.14. Uticaj neorganskih konstituenta na fotokatalitičku dekompoziciju farmaceutika	206
11.14.1. Uticaj nitratnih jona.....	206
11.14.2. Uticaj sulfatnih jona	208
11.14.3. Uticaj fosfatnih jona	209
11.14.4. Uticaj hloridnih jona	212
11.14.5. Sveukupni uticaj različitih vrsta jona.....	214
12. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	215
13. LITERATURA.....	218

SPISAK SLIKA

Slika 2.1. Mogući izvori i putevi emisije farmaceutika u životnu sredinu	5
Slika 4.1. Klasifikacija naprednih oksidacionih metoda	32
Slika 4.2. Jednostavna šema generisanja elektron-šupljina parova.....	35
Slika 4.3. Spektar energije sunčevog zračenja posmatran na zemlji	38
Slika 4.4. Razlika u konceptima katalitičkih i fotokatalitičkih reakcija	39
Slika 4.5. Promena Gibsove energije ΔG u fotokatalitičkim reakcijama.....	39
Slika 4.6. Određivanje kinetike brzine reakcije prvog reda baziranog na Langmuir-Hinshelwood modelu (a), i fotokatalitički faze u procesu vezani za energetske nivoe poluprovodnika.....	40
Slika 4.7. Redoks potencijal u zavisnosti od pH vrednosti (a) i energetske pozicije za ZnO i TiO ₂ anatas pri pH 7 (b).....	41
Slika 4.8. Dijagram kontinualnog VB-CB prenos iz valentne zone u provodnu zonu i površinski transfer elektrona (a); dijagram Gibsove slobodne energije poluprovodnika u mraku i pod svetlosnom eksitacijom (b).....	45
Slika 4.9. Kristalne strukture polimorfa TiO ₂ : anatas, rutil i brukit.....	48
Slika 4.10. Mehanizmi heterogenog fotokatalitičkog procesa	49
Slika 4.11. Oblici cink oksida: a) roksalt b) cinkblend c) vurcit	57
Slika 4.12. Kristalna struktura stabilnog kubičnog bixbyite i metastabilnog romboedarskog polimorfnog oblika indijum oksida	65
Slika 5.1. Uticaj različitih parametara na brzinu fotokatalitičke degradacije	66
Slika 5.2. Spektralne distribucije različitih lampi	71
Slika 6.1. Mogući mehanizmi fotokatalitičke dekompozicije diklofenaka.....	87
Slika 7.1. Fotokatalitički mehanizam degradacije ibuprofena sa UV-LED/TiO ₂	93
Slika 8.1. Fotokatalitička degradacija naproksena pomoću TiO ₂ hibridnog sistema.....	97
Slika 9.1. Pretpostavljeni mehanizam fotokatalitičke degradacije primenom Bi ₂ S ₃ /TiO ₂ -Mt	100
Slika 10.1. Procedura sinteze analiziranih nanomaterijala.....	102
Slika 10.2. Efekti produkovani bombardovanjem elektrona uzorka.....	103
Slika 10.3. Princip rada SEM uređaja i FE-SEM uređaja	104
Slika 10.4. Šema uređaja za BET analizu	106
Slika 10.5. Bragov zakon.....	107
Slika 10.6. "Jablonski" dijagram energetske prelaza uključenih u Ramanovo zračenje.	109
Slika 10.7. Šema Ramanovog spektroskopskog sistema	110

Slika 10.8. Šema fotokatalitičkog procesa.....	112
Slika 11.1. SEM i EDX snimak ZnO/In ₂ O ₃ (uvećanje 10 000x).....	122
Slika 11.2. SEM i EDX snimak ZnO/SnO ₂ (uvećanje od 10 000x).....	123
Slika 11.3. Reprezentativni FE-SEM snimci nanomaterijala TiO ₂ , ZnO i 2ZnO-TiO ₂ nanostrukturne mešavine.....	124
Slika 11.4. XRD snimak mešanih nanočestica 2ZnO-In ₂ O ₃	127
Slika 11.5. Procenjene srednje vrednosti kristalita ZnO i In ₂ O ₃	128
Slika 11.6. XRD snimci čistog (ZnO i TiO ₂) i nanostrukturne mešavine 2ZnO-TiO ₂ . Tri faze na poslednjem snimku su prikazane odgovarajućim simbolima.....	129
Slika 11.7. W-H analiza za ZnO, Zn ₂ TiO ₄ i TiO ₂ pikove.....	130
Slika 11.8. Ramanov spektar TiO ₂ i 2ZnO-TiO ₂ nanostrukturne mešavine. Umetnuta slika prikazuje Ramanov spektar za ZnO.....	130
Slika 11.9. Difuzno refleksioni spektri(leva kolona) i [F(R)hv] ² (desna kolona) u odnosu na energiju fotona za TiO ₂ , ZnO i 2ZnO-TiO ₂ nanomešavine.....	132
Slika 11.10. Fotokatalitička degradacija ketoprofena, diklofenaka, naproksena i ibuprofena sa ZnO, TiO ₂ , ZnO/TiO ₂ , ZnO/SnO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	133
Slika 11.11. Uticaj koncentracije ZnO/In ₂ O ₃ , ZnO/SnO ₂ i ZnO/TiO ₂ na fotokatalitičku dekompoziciju diklofenaka.....	135
Slika 11.12. Uticaj koncentracije fotokatalizatora na dekompoziciju ketoprofena	137
Slika 11.13. Uticaj koncentracije ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃ na fotokatalitičku dekompoziciju naproksena	139
Slika 11.14. Uticaj koncentracije ZnO/In ₂ O ₃ , ZnO/SnO ₂ i ZnO/TiO ₂ na fotokatalitičku dekompoziciju ibuprofena.....	141
Slika 11.15. Uticaj početne koncentracije diklofenaka na fotokatalitičku razgradnju	145
Slika 11.16. Uticaj početne koncentracije ketoprofena na fotokatalitičku razgradnju ...	147
Slika 11.17. Uticaj početne koncentracije naproksena na fotokatalitičku razgradnju	149
Slika 11.18. Uticaj početne koncentracije ibuprofena na fotokatalitičku razgradnju.....	151
Slika 11.19. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka primenom ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	155
Slika 11.20. Tačke nultog naelektrisanja selektovanih nanostrukturnih fotokatalizatora (pH ₀ – početna pH vrednost, pH _f – finalna pH vrednost).....	156
Slika 11.21. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku dekompoziciju ketoprofena	158
Slika 11.22. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju naproksena primenom ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	160
Slika 11.23. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju ibuprofena primenom ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	161
Slika 11.24. Efikasnost uklanjanja ukupnog organskog ugljenika (TOC) tokom fotokatalize	164

Slika 11.25. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon (a) 24 h i (b) 48 h izloženosti nanočesticama pre i posle fotokatalize.	176
Slika 11.26. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama diklofenaka (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d). ...	177
Slika 11.27. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24h i 48h izloženosti niskim koncentracijama diklofenaka (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d)	178
Slika 11.28. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama naproksena (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d)	179
Slika 11.29. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama ketoprofena (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d) ...	180
Slika 11.30. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama ibuprofena (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d).....	181
Slika 11.31. Uticaj početne koncentracije ZnO/In ₂ O ₃ za kompetitivni fotokatalitički sistem	182
Slika 11.32. Uticaj početne koncentracije ZnO/SnO ₂ za kompetitivni fotokatalitički sistem	185
Slika 11.33. Uticaj početne koncentracije ZnO/TiO ₂ za kompetitivni fotokatalitički sistem	188
Slika 11.34. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/In ₂ O ₃	190
Slika 11.35. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/SnO ₂	193
Slika 11.36. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/TiO ₂	195
Slika 11.37. Uticaj početne koncentracije farmaceutskih mešavina na fotokatalitički proces primenom ZnO/In ₂ O ₃	198
Slika 11.38. Uticaj početne koncentracije farmaceutskih mešavina na fotokatalitički proces primenom ZnO/SnO ₂	201
Slika 11.39. Uticaj početne koncentracije farmaceutskih mešavina na fotokatalitički proces primenom ZnO/TiO ₂	204

SPISAK TABELA

Tabela 2.1. Fizičko-hembezijske karakteristike odabranih nesteroidnih antiinflamatornih farmaceutika.....	10
Tabela 2.2. Detektovane koncentracije selektovanih farmaceutika u efluentima u Evropi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12
Tabela 3.1. Kriterijum biodegradibilnosti farmaceutskih jedinjenja	29
Tabela 4.1. Oksidacioni potencijal pojedinih reaktivnih vrsta u naprednim oksidacionim tretmanima otpadnih voda	33
Tabela 4.2. Energije procepa i talasne dužine određenih poluprovodnika	38
Tabela 4.3. Primarni mehanizmi i vremenski period mehanizama u fotokataličkom procesu sa TiO_2).....	53
Tabela 4.4. Komparacija između suspendovanog i imobilisanog sistema fotokataličke razgradnje	60
Tabela 6.1. Pregled fotokatalitičkih studija diklofenaka	85
Tabela 7.1. Pregled fotokatalitičkih studija ibuprofena	92
Tabela 8.1. Pregled fotokatalitičkih studija naproksena.....	96
Tabela 9.1. Pregled studija o fotokatalitičkoj razgradnji ketoprofena.....	99
Tabela 10.1. Pregled organizacije eksperimentalnih istraživanja u okviru doktorske disertacije	101
Tabela 10.2. Hromatografski uslovi za detekciju nesteroidnih antiinflamatornih lekova individualno i u mešavini	114
Tabela 10.3. Hromatografski uslovi za detekciju produkata fotokatalitičke razgradnje.....	116
Tabela 11.1. BET specifična površina za ZnO , TiO_2 and 2ZnO-TiO_2 fotokatalizatore	123
Tabela 11.2. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju diklofenaka	136
Tabela 11.3. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju ketoprofena	138
Tabela 11.4. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju naproksena	140
Tabela 11.5. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju ibuprofena	142
Tabela 11.6. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije diklofenaka	145
Tabela 11.7. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije ketoprofena.....	148
Tabela 11.8. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije naproksena.....	150
Tabela 11.9. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije ibuprofena	153
Tabela 11.10. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju diklofenaka.....	157

Tabela 11.11. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju ketoprofena.....	158
Tabela 11.12. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju naproksena	160
Tabela 11.13. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju ibuprofena	162
Tabela 11.14. Detektovani degradacioni produkti diklofenaka nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/In ₂ O ₃ i ZnO/TiO ₂	165
Tabela 11.15. Detektovani degradacioni produkti naproksena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/In ₂ O ₃ i ZnO/TiO ₂	168
Tabela 11.16. Detektovani degradacioni produkti ketoprofena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/In ₂ O ₃ i ZnO/TiO ₂	169
Tabela 11.17. Detektovani degradacioni produkti ibuprofena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/In ₂ O ₃ i ZnO/TiO ₂	171
Tabela 11.18. Osnovni operativni parametri u fotokatalitičkom procesu	173
Tabela 11.19. Procena troškova fotokatalitičke razgradnje diklofenaka	173
Tabela 11.20. SWOT analiza fotokatalitičkog procesa farmaceutskih jedinjenja.....	174
Tabela 11.21. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim procesima i kompetitivnih procesa (ZnO/In ₂ O ₃).....	184
Tabela 11.22. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim i kompetitivnim fotokatalitičkim procesima (ZnO/SnO ₂).....	187
Tabela 11.23. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/TiO ₂).....	189
Tabela 11.24. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/In ₂ O ₃).....	192
Tabela 11.25. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/SnO ₂).....	194
Tabela 11.26. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/TiO ₂).....	196
Tabela 11.27. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima za različite početne koncentracije farmaceutskih jedinjenja (ZnO/In ₂ O ₃)	199
Tabela 11.28. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima za različite početne koncentracije farmaceutskih jedinjenja (ZnO/SnO ₂)	202
Tabela 11.29. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima za različite početne koncentracije farmaceutskih jedinjenja (ZnO/TiO ₂)	205
Tabela 11.30. Uticaj nitratnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	207

Tabela 11.31. Uticaj sulfatnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	209
Tabela 11.32. Uticaj fosfatnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ , ZnO/In ₂ O ₃	211
Tabela 11.33. Uticaj hloridnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO ₂ , ZnO/TiO ₂ i ZnO/In ₂ O ₃	213
Tabela 11.34. Ispitivani parametri i njihov uticaj na fotokatalitičku efikasnost NSAIL..	214

1. UVOD

Problematika ispuštanja otpadnih voda, posebno netretiranih, u recipijente predstavlja ekološki problem u celoj Srbiji. Netretirane, odnosno neprečišćene komunalne i industrijske otpadne vode predstavljaju ključne izvore zagađivanja površinskih i podzemnih voda. U Srbiji se svega 13 % otpadnih voda prečišćava (SEPA, 2021). Zbog nezadovoljavajućeg udela prečišćavanja otpadnih voda, ekološki status krajnjih recipijenata je narušen. Mnoga istraživanja su sprovedena u cilju dobijanja adekvatnih podataka o prisutnosti osnovnih fizičko-hemijskih parametara (nitrata, sulfata i drugih) u vodenim matriksima.

Zbog svakodnevne upotrebe u medicinske svrhe, farmaceutici se konstantno unose u vodene matrikse. Konvencionalna postrojenja za preradu i prečišćavanje otpadnih voda se sastoje iz dva stupnja. Prvi stupanj obuhvata proces taloženja čvrstih čestica, dok je drugi stupanj baziran na primeni bioloških tretmana poput aerobne i anaerobne biodegradacije na aktivnom mulju. Procesi poput koagulacije, flokulacije i taloženja su se pokazali neefikasnim u uklanjanju organskih zagađujućih supstanci. Zbog svojih jedinstvenih fizičko-hemijskih karakteristika, emergentni mikropolutanti poput lekova su rezistentni u procesu biodegradacije. Prema svetskim istraživanjima, uklanjanje farmaceutskih rezidua u gradskim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda predstavlja izazov u redukciji emisije mikropolutanta u vodenoj sredini.

Razvojem naprednih analitičkih tehnika, širok spektar sintetičkih, organskih supstanci je detektovan u komunalnoj otpadnoj, površinskoj, podzemnoj i pijaćoj vodi. Usled intenzivne upotrebe u humane i veterinarske svrhe, lekovi kao i njihovi metaboliti se kontinuirano unose u akvatične sisteme. Aktivne farmaceutske komponente su detektovane u niskim koncentracionim nivoima (mikrogramskim, $\mu\text{g L}^{-1}$ ili nanogramskim, ng L^{-1}). Dugoročno izlaganje niskim koncentracijama farmaceutskih polutanata, može dovesti do negativnih efekata po prirodne ekosisteme. Iako je veliki broj aktivnih farmaceutskih komponenta prisutan na tržištu, najveći negativni uticaj na ekološki i hemijski status prirodnih recipijenata predstavljaju grupe: nesteroidni antiinflamatorni lekovi, antibiotici, beta blokatori, lekovi protiv epilepsije i drugi.

Aktivne komponente lekova (eng. *Active pharmaceutical ingredients, APIs*) predstavljaju kompleksne molekule sa različitom primenom, fizičko-hemijskim i biološkim svojstvima. Uglavnom poseduju bazne ili kisele funkcionalne grupe, nekada i obe u okviru istog molekula. Pri uslovima koji vladaju u životnoj sredini molekuli lekova mogu biti u formi neutralnih, katjonskih, anjonskih ili cviter jona. Sve navedeno čini ponašanje lekova u životnoj sredini izuzetno kompleksnim.

Niski procenat uklanjanja farmaceutskih komponenta primenom konvencionalnih tretmana zahteva primenu efikasnijih savremenih tehnologija, kao što su napredne oksidacione tehnike. Napredne oksidacione tehnike su zasnovane na primeni visoko aktivnih oksidacionih vrsta kao što su hidrosil radikali, superoksidni joni i

hiperperoksil radikali. Visoka oksidaciona i neselektivna moć radikala omogućuje razgradnju širokog spektra organskih polutanata. Cilj naprednih oksidacionih tehnika je konverzija u manje molekule kao što su ugljen dioksid i voda čime se postiže potpuna mineralizacija zagađujuće materije.

Farmaceutske komponente su klasifikovane kao emergentne supstance iz više razloga. Široka primena i kontinualni porast upotrebe farmaceutskih komponenti uzrokuje konstantnu emisiju u akvatičnu sredinu što dovodi do pojave fenomena pseudo perzistencije odnosno ukazuje na to da je brzina unosa emergentnog polutanta u životnu sredinu znatno veća nego brzina razgradnje. Farmaceutske komponente mogu da prouzrokuju potencijalne toksične efekte na vodene i kopnene organizme imajući u vidu da su dizajnirane da budu biološki aktivne čak i u niskim koncentracijama i mogu da se bioakumuliraju u bioti (Kümmerer, 2007; Reif et al., 2008).

Proces fotokatalitičke razgradnje odabranih farmaceutika u doktorskoj disertaciji je ispitivan primenom novih, sintetisanih nanomaterijala koji uključuju mešavine cink oksida i kalaj dioksida (ZnO/SnO_2), cink oksida i titanijum dioksida (ZnO/TiO_2) i cink oksida i indijum oksida (ZnO/In_2O_3). Dok je mešavina ZnO/TiO_2 potpuno novosintetisana odabranim mehanohemijским postupkom, mešavine ZnO/SnO_2 i ZnO/In_2O_3 su već sintetisane analognim postupkom, ali njihova fotokatalitička aktivnost u razgradnji aktivnih komponenti odabranih farmaceutika nije analizirana.

Cilj doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti implementacije mešanih nanostrukturnih oksidnih materijala sintetisanih posebnim postupkom u eliminaciji dominantne grupe farmaceutsko emergentnih mikrokontaminanata prisutnih u komunalnim otpadnim vodama. Hemijska kompleksnost farmaceutika uslovljava potrebu za analizom uticaja različitih fotokatalizatora na efikasnost njihove razgradnje, te se mešavine oksida javljaju kao potencijalno dobri kandidati. Sa druge strane, odabrani režim sinteze otvara mogućnost da i eventualno ostvarene reakcije između komponenti mešavine ispolje svoj uticaj na efikasnost razgradnje.

Istraživanja su sprovedena na laboratorijskom nivou sa nizom eksperimentalnih procedura kako bi se optimizovao proces za individualne organske komponente, a isto tako da se na osnovu dobijenih rezultata utvrdi mogućnost izbora najefikasnije nanostrukturne oksidne mešavine za detektovane uslove. Poseban istraživački zadatak je usmeren ka primeni heterogenog fotokatalitičkog procesa u razgradnji farmaceutske mešavine u vodenom rastvoru uz prisustvo različitih grupa anjona kako bi se dobila realna slika kompetitivnih reakcija koje su prisutne u otpadnoj vodi.

Kako bi se potvrdila postavljena hipoteza, sledeći istraživački zadaci su sprovedeni:

- *Izbor grupe farmaceutskih komponenata kao tipičnih predstavnika organskih zagađujućih supstanci u vodi;*
- *Pregled naučne literature iz oblasti unapređenih oksidacionih procesa i njihova primena za tretman komunalnih otpadnih voda opterećenih farmaceutskim reziduama;*
- *Razvoj analitičkih metoda sa kojima će se sprovesti identifikacija izabranih ksenobiotika (tačna hromatografija visokih performansi sa diodnim detektorom);*
- *Sinteza mešanih oksidnih nanostrukturnih fotokatalizatora mehanohemijomskom metodom i fizička karakterizacija sintetisanih nanomaterijala (SEM, XRD, BET analiza);*
- *Ispitivanje efikasnosti izabranih nanostrukturnih materijala pri degradaciji odabranih organskih polutanata prisutnih u vodenim matriksima;*
- *Optimizacija osnovnih parametara heterogene fotokatalize (inicijalna masa nanomaterijala, inicijalna pH vrednost, inicijalna koncentracija polutanta i inicijalno vreme tretmana) radi postizanja maksimalne degradacije polutanata;*
- *Ispitivanje međusobnog uticaja i kompetitivnih reakcija četiri odabrana farmaceutika u procesu fotokatalitičke degradacije;*
- *Obrada dobijenih rezultata, koja uključuje kinetičko modelovanje primenom Langmuir-Hinshelwood kinetičkog modela;*
- *Ispitivanje uticaja neorganskih konstituenata otpadnih voda kao što su anjoni, kao i utvrđivanje stepena mineralizacije koji obuhvata određivanje vrednosti ukupnog organskog ugljenika u tretiranim vodenim rastvorima;*
- *Identifikacija degradacionih produkata fotokatalize primenom tačne hromatografije sa tandem masenom spektrometrijom (LC-MS/MS) i gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom (GC-MS) i predlozi mogućih mehanizama degradacije;*
- *Primena citotoksičnih testova sa ciljem procene biokompatibilnosti selektovanih mešavina nanomaterijala, farmaceutskih aktivnih komponenata i dobijenih produkata formiranih fotokatalitičkom razgradnjom na vijabilnost humanih HepG2 ćelija;*
- *Ekonomska i SWOT analiza analiziranog naprednog oksidacionog procesa i*
- *Analiza dobijenih rezultata i donošenje zaključaka o mogućnosti primene ispitivanih inovativnih nanomaterijala u razgradnji organskih mikrokontaminanata u realnim sistemima postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.*

2. FARMACEUTSKA JEDINJENJA U ŽIVOTNOJ SREDINI

2.1. Izvori emisija farmaceutskih jedinjenja u životnoj sredini

Farmaceutska jedinjenja, kao i njihovi biološki aktivni metaboliti, kontinuirano dospevaju u akvatičnu sredinu raznim putevima, a primarno preko netretiranih ili neadekvatno tretiranih otpadnih voda. Nakon primene, farmaceutici podležu reakcijama transformacije u metabolite koji su često polarniji od polaznih jedinjenja.

Unos farmaceutskih jedinjenja u akvatični medijum zavisi od načina upotrebe, u humane ili u veterinarske svrhe. Najdominantniji put unosa podrazumeva upotrebu lekova u humane svrhe, gde se farmaceutici u svojoj prvobitnoj ili metaboličkoj formi unose u kanalizacione sisteme, potom se direktno ispuštaju u recipijent kroz efluente.

Značajan izvor farmaceutskih jedinjenja predstavlja primena u veterinarske svrhe kao što su različite vrste antibiotika za lečenje stoke i živine. Ispuštanje farmaceutskih jedinjenja u prvobitnom stanju, ali i u obliku metabolita od strane životinja može biti direktnim izlučivanjem na poljoprivredno zemljište ili upotrebom kao stajsko đubrivo. Veterinarske rezidue se mogu pronaći u gornjim slojevima zemljišta pri čemu se mogu dalje akumulirati u slojevima zemljišta i samim tim prodirati do podzemnih voda.

Pored farmaceutika koji nakon oralne upotrebe dospevaju u vodene ekosisteme, poseban tok predstavljaju farmaceutici kojima je istekao rok trajanja. Takvi farmaceutici se odlažu na komunalne deponije i mogu dospeti usled spiranja zemljišta i u podzemne vode. Farmaceutske rezidue imaju sposobnost akumulacije u muljevima otpadnih voda što dovodi do njihove emisije u akvatičnu sredinu ukoliko se mulj koristi kao poljoprivredno đubrivo. Kontaminacija podzemne vode farmaceutskim mikropolutantima moguća je i navodnjavanjem obradivog zemljišta s obzirom na to da se pojedini farmaceutici ne uklanjaju prirodnim procesima sorpcije i degradacije u zemljištu.

Bolnice predstavljaju poseban izvor farmaceutskih jedinjenja. Kako većina bolnica ne poseduje zaseban sistem za prečišćavanje otpadnih voda, veliki udeo hemikalija koje potiču od implementacije različitih grupa farmaceutskih aktivnih jedinjenja u zdravstvene svrhe se direktno emituju u komunalne otpadne vode i samim tim otpadna voda koja potiče od bolnica sadrži visoke koncentracije farmaceutskih jedinjenja (Aus der Beek et al., 2016).

Zbog varijabilnosti u fizičko-hemijskim karakteristikama farmaceutskih jedinjenja i prirodi postojećih tretmana u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda, efikasnost uklanjanja lekova može da varira.

Glavni putevi dospevanja farmaceutika u akvatične medijume su neadekvatna postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, ispuštanje otpadnih voda iz industrija i bolnica, poljoprivreda, uzgoj životinja i spiranje zemljišta. Većim delom konfiguracija

Iako su istraživanja pokazala da akutna toksičnost farmaceutika u vodnim telima nije značajna zbog njihove niske koncentracije u $\sim \text{ng L}^{-1}$ hronična toksičnost ovih mikropolutanata može uticati na *non-target* vrste u budućnosti. Farmaceutske rezidue koje nisu podložne biološkoj degradaciji u životnoj sredini, mogu se akumulirati ili uticati na akvatične organizme duži vremenski period i na taj način izazvati neželjene efekte na funkcionisanje prirodnog i akvatičnog ekosistema (Kümmerer, 2009). Pojedini farmaceutski mikropolutanti poput diklofenaka, propanola i fluoksetina su dostigli koncentracione nivoe koji mogu prouzrokovati hronične i akutne posledice po akvatične organizme (Fent et al., 2006). Mnogi ekotoksikološki testovi su pokazali da diklofenak ima negativan uticaj na različite životinjske vrste (Lonappan et al., 2016; Naidoo et al., 2010).

2.2. Fizičko-hemijske karakteristike farmaceutskih rezidua

Sudbina i perzistentnost izlučenih farmaceutika i metabolita u akvatičnoj sredini zavisi od fizičko hemijskih osobina farmaceutika i hemijskih i bioloških karakteristika recipijenata. Najvažnije hemijske osobine farmaceutskih komponenata su konstanta disocijacije kiseline (*pKa*), particioni koeficijent oktanol voda ($\log K_{ow}$), odnos oktanol-voda ($\log D_{ow}$), particioni koeficijent organski ugljenik voda ($\log K_{oc}$) i rastvorljivost. Ove karakteristike pokazuju jonizaciono stanje komponenata, hidrofobnost i particiju u vodi, u čvrstoj materiji, sedimentu i biološkom medijumu (Pereira et al., 2020).

2.2.1. Polimorfizam

Farmaceutske komponente postoje u čvrstom stanju, često kao soli i formiraju polimorfe. Polimorfizam se javlja kada su molekuli komponente u čvrstom stanju. Dodatno, čvrste materije mogu formirati solvate i hidrate koji se nazivaju pseudomorfi. Polimorfi i pseudomorfi se razlikuju u bioraspodivnosti, rastvorljivosti, brzini rastvorljivosti, hemijskoj i fizičkoj stabilnosti, tački topljenja, boji, gustini i drugim osobinama. Varijabilnost u rastvorljivosti u vodi različitih polimorfnih oblika farmaceutika je jedna od karakteristika koju je neophodno uzeti u obzir. Ove činjenice utiču na sudbinu i transport farmaceutika, ali i procenu uticaja farmaceutskih komponenata na životnu sredinu (Cunningham, 2004; Despo Fatta-Kassinis et al., 2011).

2.2.2. Metabolizam

Farmaceutici se metabolišu na različite načine. Aktivne farmaceutske komponente se metabolišu i formiraju derivate koji su polarniji i rastvorljivi u vodi čime se smanjuje farmakološka aktivnost u poređenju sa prvobitnom komponentom i brzo se izlučuju. Farmaceutske komponente mogu da sadrže grupe kao što su -OH, -COOH, -NH₂, -SH koje su pogodne za kombinovanje sa prirodnim komponentama prisutnim u telu i za formiranje rastvorljivih polarnih metabolita. Zbog prisutnosti glukoze u biološkom

sistemu, formiranje glukuronida je jedan od najčešćih puteva metabolizma farmaceutika. Nekoliko vrsta farmaceutskih aktivnih komponenata teži formiranju glukuronida, uključujući alkohole, fenole, karboksilne kiseline, amine i određene tione. Konjugati mogu biti formirani sa sulfatima. Komponenta u prvobitnom stanju može biti izlučena: u neizmenjenom obliku, kao glukuronid ili konjugat sulfata, glavni metabolit ili kao kompleksna mešavina različitih metabolita. Dokazano je da glukuronid može biti dekonjugiran do prvobitne farmaceutske komponente tokom tretmana komunalnih otpadnih voda (Cunningham, 2004; Despo Fatta-Kassinis et al., 2011).

2.2.3. Molekularna struktura

Farmaceutici nisu homogena grupa jedinjenja. Njihove osobine variraju u odnosu na molekulska masa, strukturu, funkcionalnost, formu soli, polimorfa i slično (Vazquez-Roig et al., 2012). Molekulske mase hemijskih komponenata su u opsegu od 200 do 500/1000 Da. Supstance sa ovom molekulskom masom se trenutno istražuju u životnoj sredini. Naziv za ove komponente je mikropolutant, jer se najčešće detektuju u opsezima od nekoliko mg L⁻¹ do ng L⁻¹ u akvatičnim sredinama (Kümmerer, 2009). Kompleksna hemijska struktura različitih grupa farmaceutskih jedinjenja (farmaceutici koji u svojoj strukturi imaju aromatične prstenove ili halogene grupe) može uticati na procenat uklanjanja primenom različitih tretmana.

2.2.4. Jonizacija

Hemijski kompleksni karakter molekula i multifunkcionalna kompozicija farmaceutskih komponenata čine ih polarnim, jonizujućim molekulima i ove karakteristike zavise od pH vrednosti rastvora. Koeficijent distribucije oktanol/voda (D_{ow}) i koeficijent particije oktanol/voda (K_{ow}) je neophodno pažljivo odrediti kako bi se odredilo više mesta jonizacije (Cunningham, 2004; Despo Fatta-Kassinis et al., 2011).

2.2.5. Konstanta disocijacije

Konstanta disocijacije je ravnotežna konstanta koja opisuje stepen jonizacije komponente na poznatoj pH vrednosti.



$$H_{\alpha} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2.2)$$

Ukoliko farmaceutska komponenta sadrži više od jedne jonizacione funkcionalne grupe, onda se nekoliko ravnotežnih konstanti može izraziti za definisani farmaceutik i svaka konstanta se može uzeti u obzir posebno. Stepen jonizacije je kontrolisan od

strane pH vrednosti rastvora koji sadrži komponentu, i jonizaciona i nejonizaciona mesta mogu imati različite karakteristike. Konstanta disocijacije predstavlja važnu fizičko-hemijsku karakteristiku koja utiče na rasprostiranje u životnoj sredini. Stepem jonizacije farmaceutске komponente na određenoj pH vrednosti utiče na njihovu dostupnost biološkim organizmima, hemijsku i fizičku reaktivnost i finalnu sudbinu u životnoj sredini (Cunningham, 2004; Despo Fatta-Kassinis et al., 2011).

2.2.6. Koeficijent distribucije oktanol/voda

Koeficijent distribucije oktanol/voda (D_{ow}) se definiše kao odnos između koncentracije polutanta između dve faze, n-oktanol i voda kada su faze u ravnoteži jedna sa drugom. Koeficijent distribucije oktanol/voda ukazuje na tendenciju organskih polutanata ka:

- Particiji na lipide
- Sorpciji na čvrste čestice kao što su zemljište ili sediment
- Sorpciji na biomasu i mulj
- Distribuciji između različitih medijuma životne sredine.

Koeficijent distribucije n oktanol/voda se definiše kao:

$$D_{ow} = \frac{\text{koncentracija polutanta u n-oktanolu}}{\text{koncentracija polutanta u vodi}} \quad (2.3)$$

Takođe, na osnovu D_{ow} se može predvideti biokoncentracioni potencijal u akvatičnim i terestrijalnim organizmima i količinu adsorpcije u zemljištu, sedimentu, biomasu i mulju. Jako je važan parametar za praćenje kretanja hemijskih komponenti u biosferi (Cunningham, 2004; Despo Fatta-Kassinis et al., 2011).

2.2.7. Sorpcija/desorpcija u mulju

Sposobnost da se proceni sorpcija farmaceutika za čvrste materije u različitim medijumima je neophodna kako bi se bolje razumela sudbina farmaceutskih komponenata u životnoj sredini. Koeficijent distribucije između bioloških čvrstih materija i vode, K_p , je odnos koncentracija komponente između dve faze, bioloških čestica i vode, gde je čvrsta faza biomasa i faze su u ravnoteži jedna sa drugom.

Stoga, neophodno je definisati farmaceutске komponente kao posebne polutante sa jedinstvenim i raznovrsnim karakteristikama.

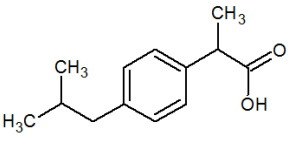
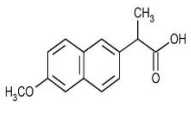
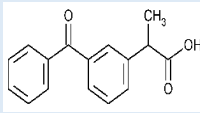
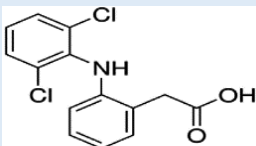
Neki od autora smatraju da su $\log K_{ow}$ i $\log K_{oc}$ restriktivni modeli za distribuciju farmaceutika u životnoj sredini (Huerta et al., 2016; Jones-Lepp et al., 2012; Petrie et al., 2014). U kompleksnim prirodnim i otpadnim uzorcima vode, particija na osnovu hidrofobnosti/lipofilnosti ne dešava se zbog fizičko-hemijskih sila privlačnosti između molekula. Smatra se da je uticaj pH vodenog medijuma značajan u interakciji organske

materije i pH zavisnih farmaceutskih jedinjenja zbog njihove varijabilnost u odnosu na pKa (4,0–18,3) (Mompelat et al., 2011). Sa vrednošću $\log Dow$ većom od 1, verovatnoća preovladavanja polutanta u vodenoj fazi se logaritamski smanjuje, dok sa vrednostima manjim od -1, verovatnoća dominacije polutanta u vodenoj fazi logaritamski raste. Stoga, komponente sa vrednošću $\log Dow$ između -1 do +1, mogu se rasprostirati u vodi i organskoj fazi (Jones-Lepp et al., 2012). Vrednost $\log Dow$ za farmaceutike može da se kreće od -2,23 do 4,6, $\log Koc$ varira od 0 – 3,88 i rastvorljivost se kreće od 0,1 do 101,2 mg L⁻¹. Ove varijacije nisu samo prisutne između terapijskih grupa, već i unutar samih grupa i mogu se primetiti kod antibiotika, regulatora lipida i antiinflamatornih lekova (Cunningham et al., 2009).

Nesteroidni antiinflamatorni lekovi (NSAIL) su slabe, organske kiseline koje sadrže karboksilne grupe u svojoj strukturi. Njihove vrednosti konstante disocijacije kiselina (pKa) se kreću u opsegu od 4,00 do 4,91, dok vrednost oktanol-voda koeficijenta particije (Kow) iznosi između 1,10 i 3,97. Njihova visoka rastvorljivost u vodi i polarna priroda mogu dovesti do neefikasnog uklanjanja u postrojenjima za otpadne vode (Mlunguza et al., 2019).

NSAIL predstavljaju najfrekventniju detektovanu klasu farmaceutika koji se koriste za akutne svrhe i za upale. Prekomerna upotreba i način upotrebe nesteroidnih antiinflamatornih farmaceutika je prouzrokovala njihovu pojavu u efluentima (Jelic et al., 2011). U tabeli 2.1 su predstavljane osnovne fizičko-hemijske osobine analiziranih nesteroidnih antiinflamatornih farmaceutika.

Tabela 2.1. Fizičko-hemijske karakteristike odabranih nesteroidnih antiinflamatornih farmaceutika (Thalla and Vannarath, 2020)

Farmaceutik	IBUPROFEN	NAPROKSEN	KETOPROFEN	DIKLOFENAK
Hemijska struktura				
Molekulska formula	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ NO ₄
Molarna masa (g mol ⁻¹)	206,3	230,3	254,3	296,2
Napon pare (mmHg)	1,86X10 ⁻⁴	1,27X10 ⁻⁶	3,72x10 ⁻⁷	6,14X10 ⁻⁸
Rastvorljivost u vodi (mg L ⁻¹)	21	15,9	51	2,37
pKa (20°C)	3,5-4,9	4,2-4,9	4,45	4,1-4,5
logK _{ow}	3,84	3	3,12	4,27
Henrijeva konstanta (atm m ³ mol ⁻¹)	1,5x10 ⁻⁷	3,4x10 ⁻¹⁰	2,12x10 ⁻¹¹	3,13x10 ⁻¹⁴
Vreme poluživota u vodi (h)	360	360	360	900
Biokoncentracioni faktor	1	1	1	1,31
Log D (pH 5,5)	2,60	2,14	-	3,21

2.3. Prisutnost nesteroidnih antiinflamatornih lekova u vodnim telima

NSAIL su definisani kao emergentni mikropolutanti i predstavljaju grupu farmaceutskih jedinjenja koji su najfrekventnije detekovani u akvatičnim ekosistemima. Napretkom u razvoju analitičkih metoda za detekciju organskih jedinjenja u niskim koncentracionim nivoima, doprineo je detekciji NSAIL i u vodi za piće. Smatra se da je prisutnost ove grupe farmaceutskih komponenata u vodi za piće prouzrokovana spiranjem zemljišta i preko efluenata iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. U

Španiji, prosečne koncentracije detektovane u vodi za piće za naproksen, ibuprofen i diklofenak su iznosile 11, 39 i 18 ng L⁻¹, respektivno (Mlunguza et al., 2019).

Analgetici predstavljaju najfrekventiju detektovanu klasu farmaceutika zbog njihove visoke upotrebe i prisutnosti u influentima (Tran et al., 2018). Paracetamol, ibuprofen i diklofenak su najfrekventije detektovane farmaceutske komponente u influentima. Paracetamol je detektovan u influentima postrojenja za prečišćavanja otpadnih voda u Portugalu i Kanadi u koncentracijama većim od 60 µg L⁻¹ i 50 µg L⁻¹, respektivno. (Guerra et al., 2014; Paíga et al., 2016). Maksimalno detektovane koncentracije ibuprofena, naproksena i diklofenaka u Singapuru, Kanadi i Južnoj Africi su 55,975 µg L⁻¹, 25 µg L⁻¹ i 22,628 µg L⁻¹, respektivno (Guerra et al., 2014; Matongo et al., 2015a; Tran et al., 2018). Prosečna koncentracija analgetika detekovanih u influentima postrojenja za prečišćavanja otpadnih voda u Aziji i Severnoj Americi su niže (4 µg L⁻¹ i 5,7 µg L⁻¹) u odnosu na Afriku i Evropu gde su procenjene koncentracije od 39 µg L⁻¹ i 43 µg L⁻¹ (Majumder et al., 2019a). Maksimalna upotreba analgetika je zapažena u Švedskoj i Francuskoj. Sličan trend u koncentracionim nivoima je zapažen i za efluente iz bolnica. Najfrekventnije detektovane NSAIL u efluentima bolnica su paracetamol, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen i naproksen. Maksimalne srednje koncentracije analgetika u bolničkim efluentima u Severnoj Americi iznose 60 µg L⁻¹, dok je u Evropi detektovana 17,7 µg L⁻¹. U Evropi, najviša koncentracija konzumiranog paracetamola je detektovana u Norveškoj 325 µg L⁻¹ i u Portugalu 58 µg L⁻¹ (Langford and Thomas, 2009; Santos et al., 2013). Ketoprofen je detekovan u koncentraciji od 9,8 µg L⁻¹ u bolničkom efluentu u Italiji (Verlicchi et al., 2012b).

U površinskim vodama, maksimalna srednja koncentracija analgetika je zabeležena u Africi od 16,7 µg L⁻¹ i u Severnoj Americi 4 µg L⁻¹. Koncentracije od 84,6 µg L⁻¹ i 106,9 µg L⁻¹ su pronađene u rekama Južne Afrike i Kenije, respektivno. (K'oreje et al., 2016; Matongo et al., 2015a, 2015b). Salicilna kiselina koja predstavlja metabolit aspirina je detekovana u koncentraciji od 17 µg L⁻¹ u površinskim vodama Sjedinjenih Američkih država (Peng et al., 2014). Paracetamol, ibuprofen i diklofenak su najčešće detektovani nesteroidni antiinflamatorni lekovi u površinskim vodama Azije, Evrope i Severne Amerike sa koncentracijama od 13 ng L⁻¹ do 6,4 µg L⁻¹ (Tixier et al., 2003). Iako su koncentracioni nivoi različitih klasa farmaceutskih aktivnih komponenata niski, njihov kontinualan unos može dovesti do štetnih posledica za akvatične sisteme. U tabeli 2.2 su predstavljene detektovane koncentracije selektovanih farmaceutika u pojedinim zemljama Evrope.

Tabela 2.2. Detektovane koncentracije selektovanih farmaceutika u efluentima u Evropi ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Majumder et al., 2019a; Petrović et al., 2014)

	Srbija	Španija	Ujedinjeno Kraljevstvo	Grčka	Portugal
Diklofenak	1,34	1,5	1,5	4,869	0,972
Ibuprofen	20,13	39,8	33,76	8,89	19,118
Naproksen	0,208	7,2	1,457	5,899	3,245
Ketoprofen	0,247	0,801	0,119	-	-

2.4. Zakonska regulativa o farmaceutskim komponentama u akvatičnim medijumima

Dozvoljene koncentracije za ispuštanje farmaceutika u akvatične sisteme nisu još uvek zakonski regulisane. Iako je udeo farmaceutika koji se unosi u životnu sredinu značajan, postoji značajan nedostatak u zakonskoj regulativi (Luo et al., 2014; Oller et al., 2011; Santos et al., 2010). Razlog za neformirane zakonske regulative predstavlja odsustvo dobrog izbora i odluke koje supstance bi trebale biti regulisane i do kog nivoa. Trenutno, Svetska zdravstvena organizacija (WHO) smatra da farmaceutici pronađeni u niskim koncentracijama ne predstavljaju opasnost po ljudsko zdravlje. Međutim, ova činjenica se može promeniti ukoliko se prikupi dovoljan broj podataka koji se tiču dugoročnog izlaganja farmaceutskim polutantima. Trenutno simultani uticaj više farmaceutskih jedinjenja na akvatične organizme još nije u potpunosti istražen. Ne postoje formirani pravilnici kojima su definisane maksimalne dozvoljene koncentracije za ispuštanje farmaceutika u akvatične matrikse, stoga je efikasnost postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda procenjena kao procenat uklanjanja polutanata na ulazu i izlazu postrojenja. Neophodno je utvrditi konačne koncentracije u efluentu postrojenja i porediti predviđene koncentracije bez efekta (eng. *Predicted No Effect Concentration*) sa koncentracijama polutanata kvantifikovanim u recipijentima.

Evropska regulativa vezana za zaštitu akvatičnih medijuma je većinom zasnovana na *Okvirnoj direktivi o vodama* (2008/105/EC) iz 2008. godine u kojoj je definisana lista prioriternih zagađujućih supstanci. U direktivi iz 2013. godine, u spisak prioriternih supstanci su se po prvi put našla tri farmaceutika, 17 α -etinilestradiol (EE2), 17 β

estradiol (E2) i diklofenak, dok je lista proširena 2015. godine sa tri antibiotika eritromicin, klaritomicin i azitromicin.

Cilj liste je da se procene mogući negativni efekti na akvatičnu sredinu. Tokom 2018. godine Evropska komisija je sprovedla detaljan pregled prikupljenih podataka o potencijalnim zagađujućim materijama i njihovom uticaju na akvatične organizme i donela odluku da se iz prve liste izbací diklofenak za kojeg su prikupljene dovoljne informacije, a u novu listu uključe beta laktamski antibiotik amoksicilin i fluorohinolonski antibiotik ciprofloksacin (Loos et al., 2018).

Prema istraživanjima, u svetu postoji par regulacionih tela koji su definisali farmaceutske aktivne komponente kao potencijalnu pretnju za životnu sredinu. Jedna od najznačajnijih konvencija vezanih za zaštitu morske sredine je Konvencija o zaštiti morske sredine u Severoistočnom Atlantiku (*OSPAR* konvencija) u kojoj je definisana lista polutanata koja je neophodna da se prati, a među kojima su uključeni farmaceutici klotrimazol i diosgenin. Drugo regulaciono telo u svetu predstavlja Globalna koalicija za vodu (eng. *Global Water Research Coalition*) koja se bavi problemima snabdevanja vodom, pitanjima otpadnih voda i obnovljivim vodnim resursima. Organizacija je definisala kao prioritetne supstance različite grupe farmaceutika među kojim su: karbamazepin, sulfametaksazol, diklofenak, naproksen, bezafibrat, atenolol, ciprofloksacin, eritromicin i gemfibrozil. U Ujedinjenom Kraljevstvu, u grupu ciljanih polutanata za koje je neophodno formirati i sprovesti monitoring programe uključeno je 12 farmaceutika iz različitih terapijskih grupa, iako su u životnoj sredini prisutni u niskim koncentracijama, ali zbog svojih ostalih osobina kao što perzistentnost, bioakumulacija i toksičnim osobinama neophodno je da budu uključeni. Američka agencija za zaštitu životne sredine (USEPA) je uključila tri farmaceutika u listu kontaminanata od važnosti (*CCL-3*) zajedno sa osam sintetičkih hormona i drugim dezinfikacionim produktima i pesticidima (Kanakaraju et al., 2018; Richardson and Ternes, 2011).

2.5. Diklofenak u životnoj sredini

Godišnja konzumacija diklofenaka je dostupna za pojedine države. Prema nekim podacima, najveća upotreba diklofenaka je u Nemačkoj sa predviđenom količinom od 86 tona godišnje za 2001. godinu (Huschek et al., 2004). U ostalim evropskim državama kao što su Engleska, Austrija i Francuska, upotreba diklofenaka je procenjena na 26,13, 6,14 i 16 tona po godini, respektivno (Ferrari et al., 2003; Jones et al., 2002; Strenn et al., 2004). Ukupna konzumacija diklofenaka za evropsko područje iznosi 179,8 tona godišnje (Lonappan et al., 2016).

Na osnovu sprovedenih detaljnih studija, diklofenak je definisan kao polutant koji prouzrokuje ozbiljne negativne efekte za akvatične i druge organizme.

Za diklofenak, prema dokumentu Evropske unije, godišnja srednja vrednost standarda kvaliteta životne sredine (eng. *Environmental Quality Standards (EQS)*) iznosi

0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. U 2013. godini, diklofenak je bio predložen kao target farmaceutska komponenta koja bi trebalo da bude uključena u takozvanu *Watch* listu u okviru Evropske direktive o vodama (eng. *EU Water Framework Directive*).

Cilj liste je da se sprovedu odgovarajući monitoring programi kako bi se prikupili relevantni podaci o mikropolutantima i predložile moguće mere redukcije emisije u akvatične sisteme. Prema dokumentu, maksimalna dozvoljena koncentracija diklofenaka je 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ u površinskoj i morskoj vodi, respektivno. Diklofenak je u Velikoj Britaniji definisan kao prioritarna supstanca. Tokom 2017., Evropska komisija je analizirala prikupljene informacije za prvu godinu sprovedenog monitoringa selektovanih polutanta. Na osnovu prikupljenih podataka, komisija je zaključila da podaci o diklofenaku nisu dovoljno relevantni i iz tog razloga je isključen iz *Watch* liste.

U površinskim vodnim telima, koncentracija diklofenaka je kvantifikovana od nanogramskih do mikrogramskih redova veličine. Nakon emisije u krajnje recipijente, koncentracija diklofenaka se smanjuje zbog prirodnih procesa kao što su biološka degradacija i fototransformacija.

Koncentracije diklofenaka detekovane u podzemnim vodama su jako niske ili ispod limita detekcije (Lin et al., 2005; Loos et al., 2010; López-Serna et al., 2013; Rabiet et al., 2006). Koncentracija diklofenaka u podzemnoj vodi u Barseloni je iznosila 380 ng L^{-1} . (López-Serna et al., 2013). Takođe, koncentracija metabolita 4-OH diklofenaka je iznosila 147 ng L^{-1} . Sličan trend u koncentraciji je obeležen i u podzemnoj vodi u Nemačkoj (Heberer, 2002). U vodi za piće diklofenak je detektovan ispod ili malo iznad limita detekcije od 1 do 7 ng L^{-1} (Vieno and Sillanpää, 2014; Vulliet et al., 2011).

Pored navedenih akvatičnih medijuma, postoji i par studija u kojima su detektovane koncentracije diklofenaka i u morskoj vodi. Prema preglednim radovima (Arpin-Pont et al., 2016) i (Gaw et al., 2014) diklofenak je detekovan u morskoj vodi širom sveta, uključujući i Severno atlantski i Tihi okean. Koncentracioni nivo detektovanog diklofenaka u morskoj vodi je iznosio od nekoliko ng L^{-1} do 100 ng L^{-1} uz izuzetke u pojedinim slučajevima gde je detekovan u višim koncentracijama. Visoke koncentracije diklofenaka su detektovane u ušćima do 460 ng L^{-1} niz obalu Severno atlantskog okeana i 843 ng L^{-1} u Tihom okeanu ili blizu ispuštanja otpadnih voda. Koncentracija diklofenaka je iznosila iznad 3000 ng L^{-1} u Crvenom moru za region Srednjeg istoka (Ali et al., 2017) i oko 1500 ng L^{-1} u evropskoj morskoj vodi gde je mesto uzorkovanja <500 m od ispuštanja otpadnih voda bez sekundarnog tretmana (Bonfille et al., 2018; Togola and Budzinski, 2007).

U radu (Haap et al., 2008), dat je detaljan pregled literature vezan za ekotoksikologiju diklofenaka. Zaključeno je da u zavisnosti od vrste i vremena izlaganja, koncentracije koje imaju negativan efekat su varirale između 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 80 mg L^{-1} . Prema istraživanjima (Triebkorn et al., 2004), najniža koncentracija test supstance koji izaziva statistički značajan efekat (engl. *lowest observed effect concentration* (LOEC)) je iznosila 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ pri kojoj su zabeležene promene u ultra strukturi jetre, glikogen jetre i protein bubrega kod kalifornijske pastrmke (*Oncorhynchus mykiss*).

U narednim istraživanjima, zaključeno je da diklofenak na definisanoj vrednosti *LOEC-a* od $1 \mu\text{g L}^{-1}$ utiče na pojavu značajnih anomalija kod jetre, bubrega i škrگا kod riba u odnosu na karbamazepin, klofibrinsku kiselinu i metoprolol.

Druge studije su pokazale da ekstremno niske koncentracije do 10 ng L^{-1} utiču i na funkcionisanje vrste kraba *Carcinus maenas* (Eades and Waring, 2010).

Druga istraživanja su pokazala da izloženost diklofenaku od $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ tokom 90 minuta utiče na redukciju lipidne peroksidacije kod *zebrafish* embriona (Feito et al., 2012). Pored uticaja na akvatične organizme, neke studije su pokazale da određene koncentracije diklofenaka imaju fitotoksikološke efekte. Porast mitohondrijske aktivnosti je zabeležen kod paprati vrste *Polystichum setiferum* nakon 48h ekspozicije koncentraciji diklofenaka od $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, kao uticaj i na DNK paprati. Pored svega navedenog, diklofenak je pokazao tendenciju ka biokoncentraciji u ribama i školjkama. (Ericson et al., 2010) su sprovedi analizu u kojoj su za koncentraciju diklofenaka od $1 \mu\text{g L}^{-1}$ i izlaganju od 8 dana, obeležili vrednost biokoncentracionog faktora od $175 \mu\text{g g}^{-1}$. Biokoncentracioni faktor detektovan u škrگama, jetri i mišićnom tkivu riba prilikom izloženosti koncentraciji diklofenaka od $1 \mu\text{g L}^{-1}$ je iznosio 2732, 971, 763 i $69 \mu\text{g g}^{-1}$, respektivno (Schwaiger et al., 2004). U kasnijim istraživanjima (Brozinski et al., 2013), diklofenak je detektovan u žuči riba vrste bodorike i deverike koje su se nalazile u jezeru u koje se ulivaju efluenti iz postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda. Koncentracija diklofenaka koja je detekovana u jezeru je iznosila od 22 do 302 ng L^{-1} , dok je koncentracija detekovana u žuči analiziranih riba od 95 i $148 \mu\text{g L}^{-1}$, oko 1000 puta veća nego u akvatičnoj sredini.

Može se zaključiti da se diklofenak u prvobitnoj formi ili u obliku konjugata i metabolita izlučuje u postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Brojnim studijama je dokazano da je diklofenak perzistentan na konvencionalnim tretmanima za prečišćavanje otpadnih voda (Carballa et al., 2004; Falas et al., 2012; Graaff et al., 2010; Lonappan et al., 2016). Mnogobrojna istraživanja su pokazala da može da izaziva štetne efekte na organizme i da pokazuje visoku tendenciju ka bioakumulaciji u ribama i školjkama i na niskim koncentracionim nivoima (Balbi et al., 2018; Emmert et al., 2013; Kallio and Lahti, 2010; McRae et al., 2017).

Stoga je neophodno pronaći adekvatne tehnologije remedijacije otpadne vode koje sadrže diklofenak i samim tim umanjiti emisiju diklofenaka u akvatične matrikse (Vieno and Sillanpää, 2014).

2.6. Naproksen u životnoj sredini

Naproksen, (6-metoksi- α -metil-2-naftalen sirćetna kiselina), predstavlja farmaceutsku aktivnu komponentu koja se koristi za uklanjanje bolova, lečenje osteoporoze, reumatoidnog artritisa i glavobolje. Naproksen se takođe koristi i u veterinarske svrhe. Biološki testovi su pokazali da je hronična toksičnost naproksena znatno viša od akutne toksičnosti.

Koncentracija naproksena u životnoj sredini zavisi od njegovih fizičko-hemijskih karakteristika kao što su rastvorljivost i hemijska stabilnost, dok je mobilnost naproksena povezana sa hemijskim karakteristikama kao što su konstanta disocijacije i koeficijent raspodele oktanol-voda ($\log K_{ow}$), (Amos Sibeko et al., 2019; Kim and Zoh, 2016).

Vrednost koeficijenta raspodele oktanol-voda za naproksen iznosi 3,2 što znači da je naproksen hidrofobna komponenta (Vulava et al., 2016). Iako je prisutan u niskim koncentracionim nivoima, povećana toksičnost naproksena je povezana sa sinergetskim efektom sa drugim prisutnim kontaminantima (Wojcieszewska and Guzik, 2020).

Sudbina naproksena u životnoj sredini je okarakterisana sa dva fenomena: sorpcija i degradacija (Liu et al., 2019; Martínez-Hernández et al., 2016).

Proces sorpcije zavisi od pH vrednosti. S obzirom na to da naproksen ima karboksilnu grupu koja je deprotonovana na pH vrednostima koja odgovara uslovima životne sredine pH 5-8, naproksen se javlja u anjonskom obliku. Sa druge strane, elektrostatičke interakcije naproksena sa negativno naelektrisanim prirodnim organskim materijama i mineralima gline su teške (Liu et al., 2019). Naproksen u površinskoj vodi podleže direktnoj i indirektnoj fotohemijskoj degradaciji (Packer et al., 2003; Vulava et al., 2016). Intenzitet fotodegradacije zavisi od intenziteta svetlosti i prisutnosti neorganskih jona kao što su karbonati, joni gvožđa kao i organske materije kao što su huminske kiseline. Direktna fotohemijska degradacija naproksena je moguća ukoliko se UV apsorpcioni spektar poklapa sa solarnim spektrom > 290 nm (Sokół et al., 2017; Vulava et al., 2016). Indirektno fotohemijska degradacija se javlja kada rastvorena organska materija apsorbuje sunčevu svetlost i produkuju se reaktivne vrste kiseonika kao što su hidroksilni ili superoksidni radikali i druge reaktivne vrste (Aguilar et al., 2019; Packer et al., 2003; Sokół et al., 2017; Topp et al., 2008; Vulava et al., 2016). Međutim, ovi procesi dovode do formiranja produkata koji mogu biti perzistentiji i toksičniji od prvobitne forme naproksena (Vulava et al., 2016).

Naproksen je jedan od najfrekventnije detektovanih farmaceutičkih komponenata u akvatičnoj sredini. Rezidualna koncentracija naproksena je detektovana u površinskoj vodi do $32 \mu\text{g L}^{-1}$ u Pakistanu i $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$ u Kini (Kwak et al., 2018; Zhao et al., 2010). Visoka vrednost biokoncentracionog faktora (BCF) naproksena je detektovana u ribama kroz stalnu njegovu akumulaciju u akvatične ekosisteme (Brown et al., 2007; Brozinski et al., 2013, 2011). Prethodne studije su ukazale na to da naproksen ima negativne efekte na ponašanje, razvoj i ekspresiju gena kod riba. Dosadašnji podaci o hroničnom ekotoksikološkom ponašanju naproksena su nedovoljni, tako da dugoročni efekti naproksena u niskim koncentracijama u životnoj sredini nisu još uvek dovoljno istraženi, pogotovo na neciljane (*non-target*) organizme (Straub and Stewart, 2007).

Naproksen može uticati na organizme u vodenim ekosistemima bilo kroz toksičnost za organizam ili kroz toksičnost njegovih metabolita. Produkti mogu nastati tokom fizičko-hemijskih i bioloških procesa (Jallouli et al., 2016; Rodriguez-Rodriguez et al., 2011). Fotoderivati naproksena su pokazani kao toksičniji nego prvobitna

komponenta za organizme kao što su *Brachionus calyciflorus*, *Thamnocephalus platyurus*, *Ceriodaphnia dubia*, *Vibrio fischeri* i *Daphnia magna* (DellaGreca et al., 2003; Jallouli et al., 2016). (DellaGreca et al., 2003) su pokazali da fotoderivati naproksena sa manjom molekulskom masom kao što su etil, karbonil, keton i olefin derivati su mnogo aktivniji protiv bakterija nego dimerni fotoprodukti.

Mnoge studije su pokazale negativne efekte naproksena na akvatične beskičmenjake i kičmenjake. Pokazano je da naproksen može da se akumulira u žuči riba gde je koncentracija hiljadu puta veća nego što je detektovana u uzorcima jezera (Brozinski et al., 2011). Jedno od objašnjenja bioakumulacije naproksena može biti suzbijanje aktivnosti enzima koji metabolizuju (Xu et al., 2019).

Druge studije su pokazale da naproksen u koncentracijama kvantifikovanim u životnoj sredini utiče na ekspresiju informacionog RNK uzrokujući gastrointestinalne i bubrežne efekte kod *Zebrafish* (Ding et al., 2017). Nakon 14 dana izloženosti koncentraciji naproksena od 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ rezultirala izmenom ekspresija gena u tkivu škrge *Zebrafish* (Li et al., 2016). (Li et al., 2016) su zaključili da su embrioni *Zebrafish* ($\text{LC}_{50} = 115,2 \text{ mg L}^{-1}$) više osetljivi na naproksen nego larve ($\text{LC}_{50} = 147,6 \text{ mg L}^{-1}$). Takođe je dokazano da je jetra larvi *Zebrafish* posebno senzitivna na naproksen. Koncentracija od 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ naproksena je uticala na smanjenje oplodnje jaja kod ribe vrste *Jordanella floridae* nakon izloženosti od 121 dana. Pri malim koncentracijama naproksena dolazi i do inhibicije rasta rakova kao što su *Ceriodaphnia dubia* nakon 7 dana izloženosti (Li et al., 2016).

Iako su kvantifikovani niski koncentracioni nivoi naproksena u životnoj sredini, porast toksičnih efekata može biti objašnjen sinergetskim delovanjem naproksena sa drugim mikrokontaminantima. (Zdarta et al., 2019) su ispitivali toksičnost netretiranog i enzimatskog tretiranog rastvora naproksena i diklofenaka protiv *Artemia salina*. Nakon obzervacije od 24 h, vrednost EC30 (koncentracija leka na kojoj 30 % mikroorganizama je pokazalo pozitivan odgovor nakon vremena izloženosti) za netretirane rastvore naproksena i diklofenaka je iznosila 20 % i 25 %, respektivno. Enzimatskim tretmanom smanjenje vrednosti EC30 je iznosilo oko 80 % i 85 % za diklofenak i naproksen, respektivno (Zdarta et al., 2019). Smanjenje u toksičnosti je objavljeno i u studijama (Marco-Urrea et al., 2010) i (Rodriguez-Rodriguez et al., 2011) tretiranjem efluenta koji sadrži naproksen korišćenjem *Trametes versicolor*. Standardni test toksičnosti korišćenjem *Vibrio fischeri* je pokazao značajan nivo toksičnosti naproksena pri koncentraciji od 10 mg L^{-1} jedino za neinokuliranu kontrolu (vrednost EC50 je iznosila 33 % nakon izloženosti od 15 minuta) (Marco-Urrea et al., 2010). Toksičnost mešavine različitih farmaceutskih jedinjenja je neophodno ispitati, imajući u vidu da se farmaceutici ne javljaju kao samostalne zagađujuće materije u akvatičnim medijumima (Cleavers, 2004). Ukoliko se uporede koncentracije nesteroidnih antiinflamatornih lekova u mešavini sa NOEC, (eng. *no observable effect concentrations* (NOEC)) pojedinačnih komponenata pokazano je da se efekti nesteroidnih antiinflamatornih lekova mogu ispoljavati ukoliko se supstance primenjuju u koncentracijama nižim od NOEC vrednosti (Cleavers, 2004).

Konstatcija je takođe potvrđena u studiji (Melvin et al., 2014) koji su istraživali toksičnost na vrstu *Limnodynastes peronei*. U studiji je utvrđen efekat naproksena, karbamazepina i sulfametoksazola na rast i razvoj vodozemaca pri koncentracijama prisutnim u životnoj sredini.

U drugoj studiji (Jiang et al., 2017), mešavina naproksena, diklofenaka i ibuprofena je dovela do bakterijske raznolikosti u šaržnom reaktoru što je dovelo do smanjenja bakterijske vrste *Micropruina* i *Nakamurella* i do oštećenja zidova ćelija mikroorganizama (Jiang et al., 2017).

2.7. Ibuprofen u životnoj sredini

Ibuprofen, (2-(4-izobutilfenil) propionska kiselina, predstavlja farmaceutsku komponentu koja se koristi za lečenje reumatskih bolesti, bolova u mišićima i gripe. Nakon oralne upotrebe, izlučuje se u vidu različitih konjugata, kao što su 2-hidroksi ibuprofen, 2-karboksi ibuprofen i karboksihidratropska kiselina, koji imaju visoku toksičnost i endokrino disruptorske efekte na humanu i životinjsku vrstu (Ziylan and Ince, 2011).

Ibuprofen je trenutno jedan od najčešće primenjivanih nesteroidnih antiinflamatornih lekova širom sveta. Godišnja konzumacija ibuprofena u selektovanim evropskim zemljama je oko 300 tona u Nemačkoj, 162 tona u Ujedinjenom Kravljestvu i 58 tona u Poljskoj (Marchlewicz et al., 2017), dok je konzumacija ibuprofena u Norveškoj i Danskoj znatno niža (Hudec et al., 2012). Visoka rasprostranjenost ibuprofena i metabolita u životnim medijumima je posledica dnevne terapijske doze koja iznosi od 600 do 1200 mg dan⁻¹. U ljudskom telu, oko 15 % ibuprofena se izlučuje u prvobitnoj formi ili u obliku konjugata ili metabolita kao što su hidroksiibuprofen (2-OH i 3-OH) i karboksiibuprofen. Konjugati ibuprofena sa glukoronidom mogu da hidrolizuju u životnoj sredini (Marchlewicz et al., 2017; Murdoch and Hay, 2015).

Ibuprofen je detektovan u različitim koncentracionim nivoima u vodenim medijumima. U radu (Luo et al., 2014), ibuprofen je detekovan u influentima postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u Kini, Grčkoj, Koreji, Švedskoj, i balkanskom regionu u opsegu od 0,004 od 603 µg L⁻¹. Pored detekcije u vodenim matriksima, ibuprofen je detektovan u zemljištu u opsegu od 321 do 610 µg kg⁻¹ (Ashfaq et al., 2017) i koncentraciji od 0,213 µg L⁻¹ u zemljištu koje je navodnjavano otpadnom vodom koja sadrži ovaj farmaceutik (Vazquez-Roig et al., 2012). Prosečna koncentracija ibuprofena u podzemnoj vodi u Evropi je 3 ng L⁻¹ sa detektovanom maksimalnom koncentracijom od 395 ng L⁻¹ (Luo et al., 2014).

Koncentracija rezidua ibuprofena u otpadnoj vodi u Kanadi je iznosila 45 µg L⁻¹ (Guerra et al., 2014), u Pakistanu je bila u opsegu 703–1673 µg L⁻¹, dok je 1,38 µg L⁻¹ detektovano u Južnoj Africi i 5,78 µg L⁻¹ u Belgiji (Ashfaq et al., 2017; K'oreje et al., 2016). Detektovane koncentracije ibuprofena u mulju su iznosile 0,009 µg kg⁻¹ u Južnoj

Africi, a opseg od 2053 do 6064 $\mu\text{g kg}^{-1}$ je kvantifikovan u Pakistanu (Matongo et al., 2015b).

U površinskoj vodi, ibuprofen je detekovan u koncentracijama od 0,98 $\mu\text{g L}^{-1}$ u Kanadi, 0–67 $\mu\text{g L}^{-1}$ u Grčkoj, < 15–414 $\mu\text{g L}^{-1}$ u Koreji, 5,0–280 $\mu\text{g L}^{-1}$ u Tajvanu, N.R. (*not registered*)–8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ u Francuskoj i N.R.– 1417 $\mu\text{g L}^{-1}$ u Kini (Almeida et al., 2013; Luo et al., 2014).

(Aymerich et al., 2016) su objavili da su koncentracije karboksiibuprofena, 1-hidroksiibuprofena i 2-hidroksiibuprofena u influentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda iznosile $20(7), 1,1(8) \cdot 10^3$ i $7,8(27)$ ng L^{-1} , respektivno.

Literaturni podaci o toksičnosti i uticaju ibuprofena na akvatične organizme su još uvek limitirajući. Zabeležene su promene nakon akutne izloženosti ibuprofenu u koncentracijama značajno većim nego što su realne u životnoj sredini, a letalni efekti su vrlo mogući. Iako su akutne toksičnosti nesteroidnih antiinflamatornih lekova na osnovu vrednosti EC_{50} , u opsegu od 10 do 100 mg L^{-1} niske, promene koje se dešavaju nakon produžene izloženosti analgeticima mogu izazvati cito- i geno-toksične efekte i neuravnoteženi oksidativni status ćelije (Parolini and Binelli, 2012). (Parolini et al., 2011) su pretpostavili da organizmi imaju sposobnost transformacije prvobitne komponente u toksičnije intermedijere. Takva činjenica je izučavana od strane (Kayani et al., 2010) za ibuprofen konjugovan sa diacilglicerolom. (Parolini et al., 2011) su pokazali da je hronična izloženost koncentracijama ibuprofena u životnoj sredini (0,2, 2,0 i 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) prouzrokovala umerena genetska i ćelijska oštećenja u zebraznoj školjki, *Dreissena polymorpha*, referentnom biološkom modelu koji je osetljiv na različite grupe farmaceutskih jedinjenja, uključujući i antibiotike.

(Han et al., 2010) su ispitivali hroničnu toksičnost ibuprofena za tri sveže vrste, *Oryzias latipes*, *Daphnia magna* i *Moina macrocopa* i njihov uticaj na balans hormona u *in-vitro* uslovima koristeći *H295R* ćeliju. Analizirajući rezultate, ibuprofen je izazvao povećanu produkciju 17β -estradiola i aktivnost aromataze i smanjio produkciju testosterona. Dodatno, ibuprofen sa koncentracijama od 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ uzrokovao je kašnjenje izbacivanja jaja kod vrste riba *Oryzias latipes*. (De Lange et al., 2006) ukazuju na to da ibuprofen u koncentracijama od 1 do 100 ng L^{-1} smanjuje aktivnost kod rakova vrste *Gammarus pulex*. (Wang et al., 2016) su ispitivali uticaj koncentracije ibuprofena detektovane u životnoj sredini na *D. Magna*. Ukupan broj jaja i ukupan broj legla kod ženki, kao i dužina tela su značajno smanjene nakon izloženosti ibuprofenu. Pokazano je da se u niskim koncentracijama ibuprofena (0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) inhibira ekspresija analiziranih gena, dok su veće koncentracije (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) indukovale njihovu ekspresiju. Treća ekspresija gena je inhibirana tokom kraćeg vremena ekspozicije (6 h) i indukovana tokom dužeg vremena ekspozicije (48 h). Toksičnost ibuprofena je široko ispitivana korišćenjem *Microtox* testa koji omogućava evaluaciju toksičnih komponenata kod biolumiscentnih organizama, *Allivibrio fischeri*. (Di Nica et al., 2015) su pokazali dve različite vrednosti IC_{50} nakon 15 minuta ekspozicije ibuprofenu, 19,1 i 37,5 mg L^{-1} . Negativni uticaji ibuprofena na različite vrste akvatičnih organizama uslovljavaju

primenu monitoring programa za kvantifikaciju ibuprofena u vodenim medijumima i određivanje ukupne upotrebe ibuprofena, kao i potrebe za sprovođenjem detaljnih toksikoloških testova.

2.8. Ketoprofen u životnoj sredini

Ketoprofen, (2-(3-benzil-fenil)-propionska kiselina, je nesteroidni antiinflamatorni lek koji se koristi zbog svojih analgetskih i antipiretskih efekata. Klasifikovan je kao kiseli lek zbog prisutnosti karboksilne kiseline u hemijskoj strukturi. Ketoprofen se nakon primene javlja u obliku konjugata sa glukuronskom kiselinom i izlučuje se urinom (Ziylan and Ince, 2011).

Pored diklofenaka, ketoprofen predstavlja još jedan NSAIL sa većom globalnom upotrebom u humane i veterinarske svrhe (J. Wang et al., 2018). Godišnja primena ketoprofena i diklofenaka u Tajvanu je oko 7,9 i 6,4 tone u 2006. godini, respektivno (Fang et al., 2012). Ketoprofen je moćan i dugotrajan antiinflamatorni, analgetski i antipiretski lek koji pripada grupi derivata propionske kiseline. Do sada, ketoprofen je široko korišćen nesteroidni antiinflamatorni lek u svetu koji se koristi za lečenje reumatoidnog artritisa, osteoartritisa i drugih poremećaja zapaljenja, koji ima bolje kliničke ishode od ostalih uobičajenih NSAIL-a kao što su naproksen, ibuprofen ili diklofenak (Sarzi-Puttini et al., 2013). Pored toga, brza apsorpcija, jednostavan metabolizam i brži prelaz preko barijere u krvi takođe su odlike odgovorne za veliku upotrebu i popularnost ketoprofena (J. Wang et al., 2018). Različite forme primene ketoprofena postoje kao što su kapsule, tablete i kao preparati za kožu. Široka primena ketoprofena dovodi do dominantnog unosa u prirodne ekosisteme. Ketoprofen se pokazao kao ekotoksičan samim tim što utiče na oštećenje bubrega kod raznih vrsta organizama kao što su kopitari (Mozaffari et al., 2010; Palviainen et al., 2015). Toksične efekte po lešinare supova ispoljava i ketoprofen (Naidoo et al., 2010). Klinički znaci toksičnosti ketoprofena su uključivali stepen depresije, trbušni giht i spuštenu glavu (Fourie et al., 2015; Naidoo et al., 2010). Rezidue ketoprofena u akvatičnim medijumima predstavljaju rizik za neciljane vrste (Prášková et al., 2013). Pod eksperimentalnim uslovima, subhronično izlaganje ketoprofenu na koncentracionom nivou od 0,003 mg L⁻¹ koja je izabrana na osnovu koncentracija kvantifikovanih u rekama, može imati negativne efekte na rast i razvoj embriona šarana i larvi (Prášková et al., 2013). Upoređujući sa kontrolnom grupom, usporavanje rasta je primećeno kod grupe koja je izložena uticaju ketoprofena nakon šest dana. Nakon 60 dana izlaganja ketoprofenu, značajan uticaj je primećen kod riba manjih dimenzija i težine u odnosu na kontrolne ribe.

Prema istraživanjima (Prášková et al., 2012), ketoprofen je pokazao visoku akutnu toksičnost za embrionalne faze kod *Zebrafish* (*Danio rerio*). Ketoprofen se definiše kao fotolabilna farmaceutska komponenta, koja se direktnim izlaganjem sunčevoj svetlosti u akvatičnom medijumu transformiše u fotoprodukte kao što su 3-etilbenzofenon (Hanamoto et al., 2016). Toksičnost ketoprofena raste 12 puta nakon ekspozicije sunčevoj svetlosti što uzrokuje pojavu toksičnosti fotoprodukata ketoprofena (Hanamoto et al., 2014).

Ketoprofen zbog široke primene u svetu je često detektovan u visokim koncentracijama u influentima. Najviša detektovana koncentracija je iznosila do 16,2 mg L⁻¹ u gradskoj otpadnoj vodi u gradovima severne Indije (Singh et al., 2014). U drugim studijama iz Italije (Verlicchi et al., 2012b), Portugala (Salgado et al., 2010) Španije (Camacho-Muñoz et al., 2014; Gracia-Lor et al., 2012; Jelic et al., 2011; Martín et al., 2012; Mendoza et al., 2015), Singapura (Tran et al., 2013) i Južne Afrike (Agunbiade and Moodley, 2016; Madikizela et al., 2014), je detektovan u otpadnoj vodi u koncentracijama višim od 1 mg L⁻¹. Imajući u vidu da se u bolnicama upotrebljavaju velike količine farmaceutika na dnevnom nivou, mogu se očekivati visoke koncentracije farmaceutika u efluentima bolnica, koje potiču od izlučivanja od strane pacijenata (Mendoza et al., 2015; Santos et al., 2013; Verlicchi et al., 2012b).

Otpadne vode iz bolnice značajno doprinose emisiji farmaceutskih rezidua u vodene ekosisteme i uticaju na životnu sredinu. Procenjeno je da su efluenti iz bolnica pet do petnaest puta više toksični nego klasične gradske otpadne vode (Mendoza et al., 2015). Efluenti iz bolnica se direktno ispuštaju u kanalizacione mreže, bez prethodnog tretmana (Mendoza et al., 2015; Santos et al., 2013; Verlicchi et al., 2012a). (Mendoza et al., 2015) su detektovali ketoprofen u koncentracionim nivoima od 1455 do 4233 ng L⁻¹ u Španskoj bolnici srednjeg kapaciteta. (Santos et al., 2013) su detektovali ketoprofen u influentu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u opsegu 289-589 ng L⁻¹ (srednja vrednost 458 ng L⁻¹), dok je detektovan u koncentracijama do 3250 ng L⁻¹ (srednja vrednost 1107 ng L⁻¹) u bolnicama u Portugalu. U Italiji (Verlicchi et al., 2012a) ketoprofen je detektovan u višim koncentracijama u bolnici 0,83-9,8 mg L⁻¹ nego u gradskoj otpadnoj vodi od 0,13 – 0,19 mg L⁻¹.

Kao što je navedeno, konvencionalna postrojenja za tretman otpadnih voda su većinom projektovana za eliminaciju polutanata kao što su azot i fosfor, suspendovane materije, patogeni, katjoni metala i organske materije. Stoga farmaceutske rezidue kao jedinstvena grupa organskih polutanata sa specifičnim karakteristikama (D. Fatta-Kassinis et al., 2011), su generalno slabo uklonjene i nakon toga ispuštene u vodene medijume (Tewari et al., 2013). Neki tretmani za prečišćavanje otpadnih voda kao što su biološki tretmani sa aktivnim muljem, biodegradacija sa bakterijama, mogu delimično da uklone farmaceutska jedinjenja iz akvatične faze (D. Fatta-Kassinis et al., 2011; Sun et al., 2014). Step en uklanjanja zavisi od hemijskih osobina pojedinih farmaceutika, veličine, tehnologije koja je korišćena, operativnih uslova kao što su *hidraulično* retenciono vreme, pH vrednost, temperatura, intenzitet svetlosti, starost aktivnog mulja, kompozicija mikrobiološke kulture, kao i kompozicija i poreklo otpadne vode (komunalna, industrijska, iz bolnice i slično) (D. Fatta-Kassinis et al., 2011; Paíga and Delerue-Matos, 2016; Sun et al., 2014). Ketoprofen je uklonjen na srednjem nivou (oko 50-70 %) iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (D. Fatta-Kassinis et al., 2011; Verlicchi et al., 2013). Biološki tretmani (Sim et al., 2010) i mikrobiološka degradacija (Singer et al., 2010) mogu smanjiti nivo ketoprofena u otpadnoj vodi. Međutim,

ketoprofen se može pojaviti kao jon u neutralnoj i baznoj sredini, i u takvom stanju se slabo adsorbuje na čvrstoj fazi i ostaje u akvatičnoj fazi (Lolić et al., 2015).

Mnogobrojne studije su pokazale da su koncentracioni nivoi ketoprofena u tretiranoj otpadnoj vodi značajno niži u odnosu na nivoe detektovane u influentima koji su u nanogramskim nivoima. Međutim, sumirajući rezultate pojedinih studija (Dasenaki and Thomaidis, 2015; Gracia-Lor et al., 2012; Lacina et al., 2013; Madikizela et al., 2014; Rosal et al., 2010; Sousa et al., 2011; Stasinakis et al., 2012) može se zaključiti da je ketoprofen detektovan u tretiranim komunalnim vodama, dok je prema drugim studijama (Camacho-Muñoz et al., 2014, 2010; Kermia et al., 2016; Loos et al., 2013) u najvišim koncentracijama detektovan u efluentima koje dostižu do nekoliko mg L⁻¹ u efluentima što ukazuje na neadekvatnost postrojenja da ih u potpunosti uklone.

U mnogim istraživanjima je ukazano na pristustvo ketoprofena u površinskim vodama. Najviši nivo ketoprofena u svetu u površinskoj vodi je kvantifikovan u površinskoj vodi Kostarike u koncentraciji od 10 mg L⁻¹ (Spongberg et al., 2011).

Srednja koncentracija od 2,71 mg L⁻¹ ketoprofena je detektovana u reci Ljobregat u Španiji (Ginebreda et al., 2010). U drugim studijama ketoprofen je detektovan u nanogramskim koncentracijama, a razlog je razblaženje tokom emisije u recipijent, sorpcija na sedimente i čvrste faze, biodegradacija i fotodegradacija (Paíga and Delerue-Matos, 2016).

U panevropskoj regiji (Loos et al., 2013), ketoprofen je detektovan u maksimalnoj koncentraciji od 2,9 mg L⁻¹ u podzemnoj vodi. U Španiji (López-Serna et al., 2013) i u Švarcajskoj (Morasch, 2013) ketoprofen je takođe detektovan u uzorcima podzemne vode. Mnogi farmaceutici su detekovani u vodi za piće. Za ketoprofen postoji nekoliko studija koje potvrđuju prisustvo u vodi za piće (Kermia et al., 2016; Paíga et al., 2016; Petrović et al., 2014). U studiji (Petrović et al., 2014) analizirano je prisustvo određenih NSAID (ibuprofen, paracetamol, diklofenak, naproksen, ketoprofen i salicilna kiselina) u vodi za piće od kojih su samo ketoprofen i salicilna kiselina detekovani. U Alžiru (Kermia et al., 2016) ketoprofen je detektovan u koncentraciji od 273 ng L⁻¹ u vodi za piće. U Portugalu (Paíga and Delerue-Matos, 2016) frekvencija detektovanja ketoprofena je iznosila 100 % u prikupljenim uzorcima vode za piće.

Konvencionalni tretmani za prečišćavanje otpadnih voda se baziraju na primeni sistema sa aktivnim muljem, gde je sorpcija na čvrste čestice glavni mehanizam za uklanjanje farmaceutika (Li et al., 2012). Neki polutanti mogu biti transportovani iz akvatične faze na mulj. Primenom mulja iz komunalnog sistema za poljoprivredne svrhe kao dodaci za zemljište ili đubriva, farmaceutske rezidue iz mulja se šire u terestrijalnu sredinu, zagađujući lanac ishrane ili snabdevanje vode (Chen et al., 2013). Hidrofobne polarne hemijske supstance teže da se sorbuju na mulj. Neke polarne supstance sa specifičnim sorpcionim karakteristikama se mogu pojaviti u mulju iz postrojenja u visokim koncentracijama zbog interakcije njihovih polarnih funkcionalnih grupa (amini i aldehidi) sa suspendovanim organskim materijalom.

Neki istraživači (Lolić et al., 2015; Martín et al., 2012; Mendoza et al., 2015) su definisali ketoprofen kao farmaceutik sa niskom vrednošću konstante disocijacije kiselina (pK_a) u vrednosti od 4,5 do 5,7 i visokom vrednošću $\log K_{ow}$ od 3,1 do 4,0, i zbog toga smatraju da se može pojaviti kao jon u baznoj ili neutralnoj vrednosti pH i nije adsorbovan na čestičnoj fazi. Prema istraživanjima (Jelic et al., 2011; Martín et al., 2012; Subedi et al., 2014), ketoprofen je detektovan u otpadnoj vodi umesto u mulju. U sistemu sa aktivnim muljem, procenat distribucije ketoprofena između tečne faze i mulja je bio između 100 i 0 % (Jelic et al., 2011). Studije u Portugalu (Salgado et al., 2013), Kini (Chen et al., 2013) i Koreji (Subedi et al., 2014), respektivno su pokazale da je ketoprofen dominantan kontaminant u mulju u visokoj koncentraciji (do 21989 ng g⁻¹) i frekventnost detekcije je bila do 100 %. U studiji (Verlicchi and Zambello, 2015) detektovane su različite koncentracije ketoprofena u različitim vrstama svežeg i tretiranog mulja kao što su: primarni, sekundarni, digestovan, mešani, suvi, kondicionirani mulj. Varijacije u rezidualnim nivoima ketoprofena u mulju se pojavljuju zbog različitih tretmana u otpadnim vodama. Detaljnije studije bi trebalo da budu sprovedene u cilju obrazloženja distribucije ketoprofena kao farmaceutskog kontaminanta u sistemu čvrsto/tečno.

Sedimenti se smatraju izvorima emisije pojedinih farmaceutskih polutanata u površinskim vodama. Ketoprofen se može transportovati do sedimenta mehanizmom adsorpcije, ali u mnogo manjim koncentracijama nego u mulju iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. U studijama sprovedenim u Španiji (Osorio et al., 2016) i Kini (Duan et al., 2013), ketoprofen je detektovan u sedimentu. Maksimalna koncentracija ketoprofena je iznosila do 12,54 ng g⁻¹ i frekventnost detektovanja je iznosila 90,9 %. Pored sedimenta i zemljište se smatra finalnim izvorom farmaceutskih rezidua u životnoj sredini (Vulava et al., 2016).

Perzistentni farmaceutici u zemljištu migriraju i dospevaju do podzemnih voda i na kraju zagađuju izvore vode i lanac ishrane (Sui et al., 2010). Podaci o prisutnosti ketoprofena u zemljištu su nedovoljni kako bi se mogli proizvesti zaključci o distribuciji i akumulaciji ove komponente između vode i čvrstog medijuma u životnoj sredini, verovatno zbog nedovoljno pouzdanih metoda analiziranja čvrste faze za razliku od uzoraka u tečnoj fazi (Gibson et al., 2010). Ponovna upotreba tretiranih otpadnih efluenta je široko primenjivana za poljoprivredno navodnjavanje (Calderón-Preciado et al., 2011; Chen et al., 2011; Li et al., 2015).

Nekoliko studija je potvrdilo postojanje ketoprofena u recikliranoj vodi. Najviša koncentracija je iznosila 211 ng L⁻¹ sa srednjom detekcijom od 24 %. U studiji (Lu et al., 2016) je sprovedeno istraživanje distribucije rezidua ketoprofena u procednim vodama deponija komunalnog otpada. Kao što je navedeno prisutnost lekova u procednim vodama deponija je objašnjena odlaganjem farmaceutika sa istekom roka ili neželjenih proizvoda, čime se povećava opasnost od degradacije podzemnih voda i zemljišta. U

studiji nije navedena efikasnost uklanjanja ketoprofena u tretmanu procednih voda, tako da je ova komponenta detekovana u procednoj vodi od 32,9 do 159,6 ng L⁻¹.

2.9. Koktel efekat farmaceutskih aktivnih komponenata

Procena efekta pojedinačnih farmaceutskih komponenata je veoma kompleksna u prisustvu drugih farmaceutskih jedinjenja. Organski kontaminanti su uvek prisutni u mešavini u akvatičnim recipijentima. Kompleksna priroda i dinamičko ponašanje farmaceutika, predstavlja opasnost po akvatične organizme. Istraživanja su pokazala da mešavina farmaceutika u koncentracijama kvantifikovanim u životnoj sredini (u ng L⁻¹) izaziva redukciju u ćelijama odnosno smanjenje proliferacije ćelija *in vitro* (Pomati et al., 2006). Farmaceutske aktivne komponente zbog svoje perzistentnosti u akvatičnom medijumu, mogu ozbiljno uticati na mikroorganizme i druge akvatične organizme (Bhatia et al., 2017).

U pogledu kvaliteta vode za piće, adekvatne smernice za farmaceutska jedinjenja nisu jasno definisane. Ekvivalentna granica vode za piće (eng. *Drinking water equivalent limit*) za pojedina farmaceutska aktivna jedinjenja je izračunata prema određenim parametrima prikazanim u jednačini 2.4. (Benson et al., 2017; de Jesus Gaffney et al., 2015).

$$DWEL = \frac{ADI \cdot BW}{DWI} \quad (2.4)$$

gde je:

ADI - dozvoljena dnevna doza unosa ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dan}^{-1}$)

BW - 50 % od telesne mase odrasle osobe (kg)

DWI - prosečni dnevni limit unosa vode (L dan^{-1})

Namera toksikološke procene je da se definišu maksimalne koncentracije na kojima se neće ispoljavati negativni efekti. Referentna doza za svaki farmaceutik je definisana u mg dan^{-1} ili $\mu\text{g dan}^{-1}$. Prihvatljivi dnevni unos (eng. *Acceptable Daily Intake*) je definisan preko pretpostavljene telesne mase pacijenta i dnevnog unosa vode (Majumder et al., 2019a).

Dugoročno izlaganje farmaceutskim aktivnim komponentama može dovesti do različitih vrsta anomalija za neciljane (eng. *non-target*) vrste. Prisustvo farmaceutika u akvatičnoj sredini u koncentracijama višim od predviđenih koncentracija bez efekta (eng. *Predicted No Effect Concentration*) može izazvati negativne uticaje po akvatični svet, dok dugoročno korišćenje farmaceutika u koncentracijama koje su veće od dnevnog dozvoljenog ekvivalenta limita vode (eng. *Daily Water Equivalent Limit*, DWEL) može imati štetne efekte na zdravlje ljudi. Farmaceutske aktivne komponente su dizajnirane da budu biološki aktivne u niskim dozama i mogu uticati na metaboličke i enzimske

mehanizme akvatičnih mikroorganizama. Lekovi imaju štetan uticaj na reprodukciju, kretanje i metabolizam školjki (Majumder et al., 2019a).

Kompleksne mešavine farmaceutskih jedinjenja i drugih kontaminanata mogu imati sinergetske toksične efekte. Mešavina estradiola i 4-tert-nonilfenola dovodi do sinergetskih reakcija i do indukovane proizvodnje *vitellogenina* kod kalifornijske pastrmke. Mešavina karbamazepina i klofibrinske kiseline prema istraživanjima ima više štetnih efekata na *Daphnia Magna* nego kao individualne komponente (Ebele et al., 2017). Dugoročno izlaganje antibioticima ima za posledicu napad na tkiva organizama i izmenu metabolita produkovanih tokom metabolizma. Ovi izmenjeni metaboliti učestvuju u formiranju rezistentnih bakterija i utiču na imuni sistem.

3. KONVEKIONALNE TEHNOLOGIJE ZA TRETMAN OTPADNIH VODA

Konvencionalne metode za tretman otpadnih voda se mogu podeliti u tri kategorije: biološke, hemijske i fizičke. Konvencionalne metode za tretman efluenta nisu efikasne zbog nemogućnosti potpunog uklanjanja boje iz vode, kao i polutanata koji imaju nisku ili nikakvu tendenciju ka procesima adsorpcije ili isparavanja. Još jedan od nedostataka navedenih tretmana je transfer polutanata iz jedne faze u drugu čime se stvara problem odlaganja nastalog otpada. Biološki tretmani zahtevaju veliki operativni prostor i primenu hemikalija koje su toksične, poseduju manju fleksibilnost u dizajnu i operativnosti. Iako se mnogi organski polutanti degradiraju na ovaj način, mnogi drugi polutantni su otporni ka biološkoj razgradnji zbog kompleksne hemijske strukture i sintetičkog organskog porekla. Sa druge strane, hemijske metode podrazumevaju primenu velike količine hemikalija i proizvode veliku zapreminu mulja koji zahteva dodatni tretman. Različite fizičke metode kao što su procesi bazirani na membranskoj filtraciji (nanofiltracija, reverzna osmoza, elektrodijaliza) i adsorpcione tehnike se koriste širom sveta. Najvažniji nedostatak membranskih procesa je njihovo vreme trajanja i problem periodičnog menjanja membrana, kao i potrošnja energije koja se koristi za postizanje visokih pritisaka vode koja prolazi kroz membrane, čiji troškovi moraju biti uključeni u bilo kakvu ekonomsku analizu. Adsorpcija je takođe jedna od popularnih metoda koja se istražuje. Aktivni ugljen je široko primenjivan kao adsorbent u tretmanu otpadnih voda. Međutim, operativni troškovi upotrebe aktivnog uglja su visoki. Problemi regeneracije i problemi razdvajanja iz otpadnih voda nakon primene su dva najvažnija izazova u primeni ove vrste materijala (Uddin, 2014).

3.1. Tretman otpadne vode opterećene farmaceutskim jedinjenjima

Primarni tretmani otpadnih voda nisu projektovani za zadovoljavajući procenat uklanjanja farmaceutskih kontaminanata, stoga je neophodno primeniti naprednije tretmane (Carballa et al., 2004). Rastvoreni organski kontaminanti mogu biti oksidovani biološkim tretmanom. Biološki tretmani uključuju primenu mikroorganizama koji konzumiraju organske komponente (Kaur et al., 2016). Proces sa aktivnim muljem su najčešće primenjivane biološke metode za degradaciju farmaceutika iz otpadnih voda zbog dugog retencionog vremena (*eng hydraulic retention time (HRT)*). Različiti faktori utiču na efikasnost procesa sa aktivnim muljem kao što su: temperatura, rastvoreni kiseonik, pH, retenciono vreme, organsko opterećenje, mikroorganizmi i postojanje štetnih supstanci (LaPara et al., 2001). Za razliku od hlorisanja, biološka metoda sa aktivnim muljem se smatra za ekološki prihvatljivu metodu, međutim zahteva visoku potrošnju energije, teško se operativno prati i generiše veliku zapreminu mulja (Sreekanth et al., 2009). Proces sa aktivnim muljem su neefikasni za otpadne vode gde je vrednost hemijske potrošnje kiseonika veća od 400 mg L⁻¹ (Suman Raj and

Anjaneyulu, 2005). Biološki tretmani nisu pogodni za uklanjanje visokih koncentracija polutanata u otpadnoj vodi.

U prethodnim naučnim studijama utvrđeno je da efikasnost uklanjanja diklofenaka sa aktivnim muljem varira između 0 i 75 %, dok je za karbamazepin bila ispod 10 % (Y. Zhang et al., 2008; Ziyilan and Ince, 2011). U prethodnim studijama, primarna tehnika sedimentacije je eliminisala ibuprofen u vrednostima od 12 do 45 %. Koncentracija posle primarnog tretmana je umanjena od 20 do 43 % sa biološkim tretmanom (Tauxe-Wuersch et al., 2005). U radu (Stumpf et al., 1999) je utvrđen procenat uklanjanja za diklofenak (75 %), ibuprofen (75 %), ketoprofen (69 %), naproksen (78 %) i klofibrinsku kiselinu (34 %) u slučaju primene biološkog procesa sa aktivnim muljem. Specifične farmaceutske komponente koje se nalaze posle sekundarnog tretmana se mogu eliminisati tercijarnim tehnikama kao što su adsorpcija sa aktivnim ugljem, membranska separacija, elektrodijaliza. Međutim efikasnost ovih metoda varira značajno. Stoga je neophodno ispitati primenu novih metoda i novih materijala u uklanjanju farmaceutskih rezidua iz akvatičnih otpadnih matriksa (Kaur et al., 2016).

Najznačajniji mehanizmi za uklanjanje farmaceutskih komponenata tokom primene konvencionalnih tretmana otpadnih voda su bazirani na biotransformaciji/biodegradaciji i abiotskom uklanjanju adsorpcijom na mulju. Imajući u vidu niske vrednosti Henrijeve konstante većine farmaceutskih jedinjenja detektovanih u otpadnoj vodi, proces volatilizacije se može zanemariti (Joss et al., 2005). Efikasnost uklanjanja farmaceutskih jedinjenja zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika kao što su hidrofobnost i biodegradibilnost i od operativnih parametara (retenciono vreme, vreme zadržavanja aktivnog mulja (eng. *sludge retention time (SRT)*) u sistemu i temperature. Veća vrednost SRT dozvoljava porast sporijih bakterija i time se stiče više raznolika mikrobna biocenoza nego pri manjim vrednostima SRT. (Clara et al., 2005) su u studiji prikazali efikasnost uklanjanja ibuprofena, bezabirata i diklofenaka primenom SRT reaktora. Dok su ibuprofen i bezabirat degradirani u velikoj meri od 80-100 %, diklofenak se pokazao rezistentnim u velikoj meri ka biodegradaciji tokom konvencionalnog tretmana sa aktivnim muljem. Porastom SRT, značajne promene u procesu biodegradacije nisu postignute. U tabeli 3.1 su predstavljeni kriterijumi biodegradibilnosti farmaceutskih komponenata.

Tabela 3.1. Kriterijum biodegradabilnosti farmaceutskih jedinjenja (Verlicchi et al., 2013)

Parametar	Uslovi [$L g_{ss}^{-1} d^{-1}$]*	Uklanjanje biodegradacijom
k_{biol}^*	$<0,01 L g_{ss}^{-1} d^{-1}$	Bez uklanjanja biodegradacijom (<20%)
k_{biol}	$0,1-10 L g_{ss}^{-1} d^{-1}$	Polovična degradacija (20-90%)
k_{biol}	$>10 L g_{ss}^{-1} d^{-1}$	Uklanjanje >90%. Degradacija zavisi od konfiguracije reaktora

* k_{biol} – konstanta biodegradacije

*L - litar

* g_{ss}^{-1} - gram suspendovane materije

* d^{-1} - dan

U nekim studijama (Castiglioni et al., 2006; Radjenović et al., 2009; Ternes, 1998) u postrojenjima za tretman otpadnih voda procenat uklanjanja diklofenaka je dostigao 50-70 %. Međutim, u drugim studijama (Joss et al., 2005; Lindqvist et al., 2005), jako nizak procenat uklanjanja je zabeležen od 10 % do 30 % u konvencionalnim tretmanima. Mnogi autori su u svojim studijama ispitali mogućnost uklanjanja antiepileptičnog leka karbamazepina i niska vrednost eliminacije je postignuta (Clara et al., 2004; Joss et al., 2005; Radjenović et al., 2009). Farmokinetički podaci pokazuju da se samo 1-2 % karbamazepina izlučuje u prvobitnoj formi. Konjugati karbamazepina se emituju u vodene recipijente. Kako je visokoperzistentni polutant, karbamazepin se može definisati kao pokazatelj antropogenog zagađenja akvatične sredine (Jelic et al., 2011).

Tehnologije bazirane na membranskim bioreaktorima (eng. *membrane bioreactor (MBR)*) se smatraju podobnim za uklanjanje različitih organskih mikropolutanata. Međutim, neke organske komponente kao što je karbamazepin prolaze kroz MBR sistem bez redukcije u koncentraciji. U mnogim slučajevima značajno veće koncentracije u efluentima su kvantifikovane, što se može objasniti prisutnošću konjugata karbamazepina koji se transformišu tokom tretmana u prvobitnu formu karbamazepina. U nekim studijama je utvrđeno da su nesteroidni antiinflamatorni lek diklofenak i regulator masnoće klofibrinska kiselina rezistentni primenom MBR sistema. U radu (Kimura et al., 2007) je dokazana perzistentnost diklofenaka u MBR i konvencionalnim sistemima sa aktivnim muljem (eng. *conventional activated sludge (CAS)*) procesima zbog prisustva hlora u strukturi koja ga čini degradabilnim u maloj meri.

U postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda u Španiji, značajna redukcija za ibuprofen, ketoprofen, naproksen, mefenamičnu kiselinu i gemfibrozil nije postignuta (Behera et al., 2011; Carballa et al., 2004).

Nizak procenat uklanjanja se može objasniti kiselom strukturom farmaceutiskih jedinjenja (negativno naelektrisanje molekula na pH 7) što je povezano sa niskim particionim koeficijentom čvrsto-tečna faza K_d , što rezultira njihovom prisutnošću u akvatičnoj fazi. Acetaminofen, ibuprofen, acetilsalicilna kiselina, salicilna kiselina, estron, estriol i estradiol su efikasno uklonjeni konvencionalnim tretmanom sa aktivnim muljem. Diklofenak je uklonjen u malom procentu (<29 %). Nizak procenat uklanjanja se može objasniti kombinacijom degradacije u otpadnoj vodi i oslobađanjem dodatnih molekula diklofenaka dekonjugacijom glukuronidiranog ili sulfatiranog diklofenaka i/ili desorpcijom sa čestica (Zorita et al., 2009).

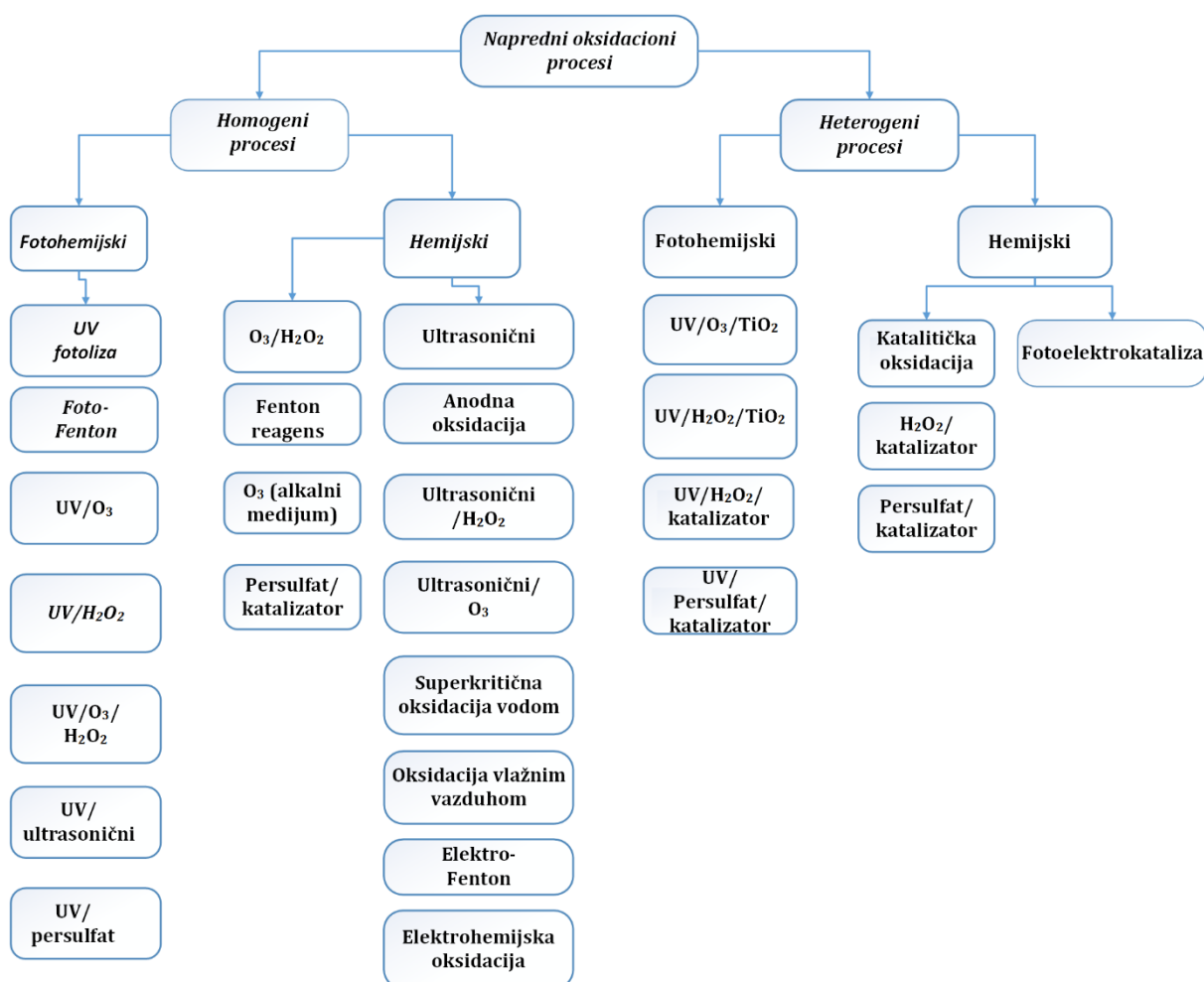
(Suárez et al., 2012) su ispitivali mogućnost primene konvencionalnog tretmana sa aktivnim muljem u pilot postrojenju sa sintetičkom mešavinom izabranih farmaceutika koja je trajala duži vremenski period. Rezultati pokazuju da se procenat uklanjanja naproksena kretao od 27 % do 99 % tokom prvih 30 dana tretmana, kada je koncentracija suspendovanih čestica povećana od 1 g L⁻¹ do 4 g L⁻¹ i ta koncentracija je bila stabilna tokom 300 dana.

U aerobnom pilot reaktoru, procenat uklanjanja diklofenaka je porastao od 0 do 25 % tokom prvih 170 dana, dok je uklanjanje ibuprofena u anoksičnom reaktoru raslo od 16 % (do 200 dana) do 75 % (nakon 340 dana). Navedene studije ukazuju na činjenicu da ponašanje mikropolutanta u biološkim tretmanima zavisi od vrste bakterija koje se koriste u interakciji sa ciljanim polutantom.

(Hatoum et al., 2019) su istraživali mogućnost eliminacije odabranih vrsta farmaceutskih aktivnih komponenti koje pripadaju različitim terapijskim kategorijama u bioreaktoru sa aktivnim muljem sa posebnim fokusom na koncentraciju biomase u reaktoru. Pored koncentracije biomase u toku biološkog tretmana praćeno je i retenciono vreme mulja (SRT) i *hidraulično* retenciono vreme (HRT). Tri različite starosti mulja su ispitivane: tri, deset i dvadeset dana, dok je HRT iznosilo četiri sata. Prema dobijenim rezultatima kofein je visoko biodegradibilna komponenta, sulfametaksazol je srednje biodegradibilna komponenta, dok je diklofenak perzistentna komponenta ka biodegradaciji. Procenat uklanjanja diklofenaka i karbamazepina je bio jako nizak u svim posmatranim sistemima. Ovi procenti su u skladu sa prethodnim naučnim istraživanjima. (Y. Zhang et al., 2008) nisu detektovali promenu koncentracije karbamazepina tokom konvencionalnog tretmana sa aktivnim muljem, čak i sa retencionim zadržavanjem mulja od 100 dana. Procenat uklanjanja diklofenaka je nekonzistentan, što je prikazano u radu (Vieno and Sillanpää, 2014), gde je procenat uklanjanja diklofenaka tokom SRT od 20 do 48 dana iznosio 8–38 %, 59 % za SRT od 62 dana i 53 % za SRT od 322 dana.

4. NAPREDNI OKSIDACIONI PROCESI

Napredni oksidacioni procesi se smatraju efikasnim tretmanima za razgradnju organskih i neorganskih polutanata. Formiranje slobodnih radikala kao što su hidroksilni radikali ($\text{OH}\cdot$) predstavlja osnovu ovih procesa. Pored svih dostupnih tehnologija za tretman otpadnih voda, napredni oksidacioni procesi predstavljaju veliki potencijal u destrukciji širokog opsega emergentnih mikropolutanta kao što su farmaceutska jedinjenja. Svi napredni procesi su zasnovani na *in-situ* generisanju kratkotrajnih reaktivnih vrsta sa niskom selektivnošću kao što su hidroksilni radikali ($\text{OH}\cdot$), ozon O_3 i superoksidni anjon radikali ($\text{O}_2\cdot^-$) kojim se organski polutanti mineralizuju do ugljen dioksida CO_2 , vode i neorganskih jona ili kiselina. Primena direktnih i indirektnih fotohemijskih degradacionih procesa farmaceutskih jedinjenja je objavljena u mnogim naučnim istraživanjima (Andreozzi et al., 1999; Esplugas et al., 2007). Podela naprednih oksidacionih metoda je prikazana na slici 4.1 (Amor et al., 2019).



Slika 4.1. *Klasifikacija naprednih oksidacionih metoda (Amor et al., 2019)*

Napredni oksidacioni procesi se mogu klasifikovati u dve grupe:

- Nefotohemijski procesi koji uključuju: kavitaciju, Fenton proces, ozonizaciju, kombinaciju ozona/vodonik peroksida, oksidaciju vlažnim vazduhom (Fujishima et al., 2008; Malato et al., 2009; Nakata and Fujishima, 2012) i
- Fotohemijski i fotohemijski oksidacioni procesi uključuju homogene (UV/vodonik peroksid, UV/ozon, UV/ozon/vodonik peroksid, Fotofenton) i heterogene (fotokatalitičke) procese (Gupta et al., 2012; Parida and Parija, 2006; Rehman et al., 2009).

Cilj svakog naprednog oksidacionog procesa je produkcija i upotreba hidroksilnih slobodnih radikala ($\text{OH}\cdot$) kao jakog oksidanta sa kojim se postiže degradacija polutanata koji se ne mogu razlagati konvencionalnim oksidantima. Hidroksilni radikali su radikali neselektivne prirode čija je konstanta brzine reakcije u opsegu od 10^6 do $10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Rehman et al., 2009).

4.1. Teorijska osnova naprednih oksidacionih procesa

Napredni oksidacioni procesi se posebno istražuju i primenjuju za uklanjanje polutanata koji su visoko hemijski stabilni ili su rezistentni prema kompletnoj mineralizaciji u konvencionalnim tretmanima kao što su biološki tretmani.

Većina naprednih oksidacionih procesa se sprovodi na sobnoj temperaturi i na atmosferskom pritisku. Napredni oksidacioni procesi se mogu klasifikovati po fazi u kojoj se proces odvija (homogeni ili heterogeni) ili načinu na koji se hidroksilni radikali generišu (hemijski, elektrohemijski, fotohemijski i drugi). Neki od naprednih oksidacionih procesa uključuju: heterogenu fotokatalizu sa titanijumom dioksidom ili u kombinaciji sa vodonik peroksidom $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, tehnologije bazirane na primeni ozona ili u kombinaciji sa vodonik peroksidom, sa ili bez UV zračenja ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fenton procese kao što su foto Fenton ili elektro Fenton procesi. Sve navedene tehnike su bazirane na uklanjanju organskih polutanata i na neselektivnoj destrukciji sa slobodnim radikalima, ali se razlikuju u načinu in-situ generisanja. Kako bi se postigla poboljšana efikasnost postojećih sistema za tretman voda, integracija bioloških tretmana sa naprednim oksidacionim procesima je jedno od mogućih rešenja. Aplikacija naprednih oksidacionih procesa zavisi i od organskog opterećenja izraženog preko hemijske potrošnje kiseonika HPK. Jedino kod otpadnih voda sa manjom koncentracijom hemijske potrošnje kiseonika ($\leq 5.0 \text{ g L}^{-1}$) je pogodna primena oksidacionih tehnika. Više vrednosti hemijske potrošnje kiseonika bi zahtevale primene veće koncentracije hemikalija i energije (Villarin Jimenez, 2017).

Različite vrste slobodnih radikala i reaktivnog kiseonika se ponašaju kao moćni i efikasni oksidanti kojima se sprovodi dekompozicija organskih i neorganskih polutanta u netoksične i jednostavnije molekule.

Slobodni radikali sadrže jedan ili više elektrona koji su nespareni kao što su hidroperoksil radikali ($\text{HO}_2\bullet$) ili alkoksil radikali ($\text{RO}\bullet$), superoksidni anjon radikali ($\text{O}_2\bullet^-$), hidorksil radikali ($\text{HO}\bullet$) koji su okarakterisani kao najefikasnija reaktivna vrsta.

Hidroksilni radikali se karakterišu kao visoko reaktivna, neselektivna i moćna oksidaciona vrsta (oksidacioni potencijal, $E^0 = +2,80 \text{ V}$). U tabeli 4.1 su prikazani oksidacioni potencijali pojedinih oksidacionih vrsta. Oni se nalaze po snazi posle fluora i imaju sposobnost da degradiraju veliki deo organskih kontaminanata. Reakcija hidroksil radikala sa molekulom polutanta može biti preko apstrakcije vodonika od C-H, N-H ili O-H veza (4.1), tzv. radikal-radikal interakcija. Dodatkom molekulskog kiseonika O_2 dolazi do formacije peroksil radikala (4.2) ili kroz direktan transfer elektrona (4.3) proizvodeći oksidacione produkte i posle kompletne mineralizacije do CO_2 , H_2O i neorganskih kiselina.



Tabela 4.1. Oksidacioni potencijal pojedinih reaktivnih vrsta u naprednim oksidacionim tretmanima otpadnih voda (Muruganandham et al., 2014)

Reaktivna vrsta	Simbol	Oksidacioni potencijal (V)
Fluor	F_2	3,00
Hidroksil slobodni radikali	$\text{OH}\bullet$	2,80
Ozon	O_3	2,07
Vodonik peroksid	H_2O_2	1,76
Permangantni jon	MnO_4	1,68
Hipohlorasta kiselina	HOCl	1,49
Hlor	Cl_2	1,36
Hipobromasta kiselina	HOBr	1,33
Hipojodasta kiselina	HIO	0,99
Hlor dioksid	ClO_2 (tečna faza)	0,95
Jod	I_2	0,54

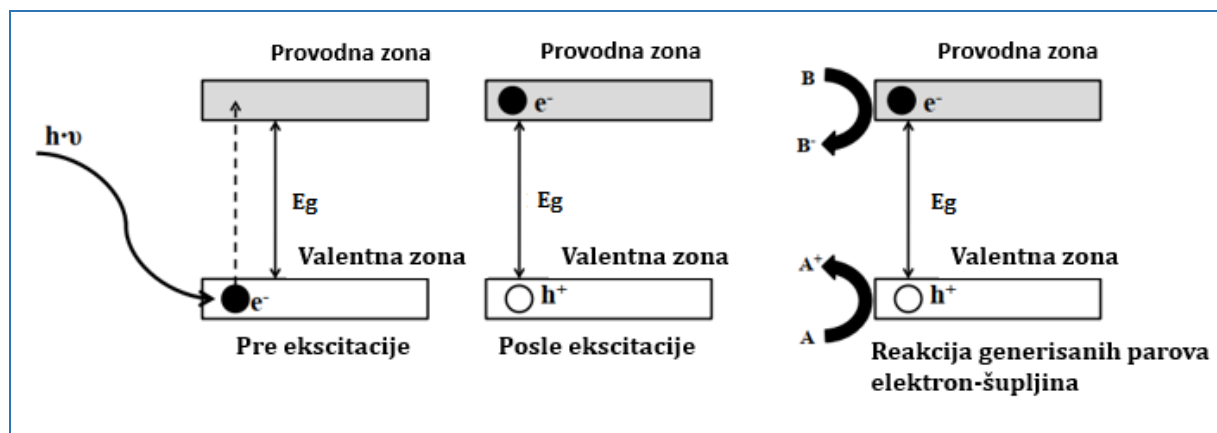
Kiseonik	O ₂	0,40
----------	----------------	------

4.2. Heterogena fotokataliza

Prema IUPAC definiciji fotokataliza predstavlja promenu brzine hemijske reakcije i njenog pokretanja pod dejstvom ultraljubičaste, vidljive ili infracrvene svetlosti uz prisutnost bilo kojeg fotokatalizatora koji apsorbuje svetlost i hemijsku transformaciju učesnika hemijske reakcije (Braslavsky, 2007). Cilj fotokatalitičkog procesa nije samo uklanjanje organskih polutanata, već i njihova kompletna mineralizacija.

Prema zonskoj teoriji materijala poluprovodnici se sastoje od valentne zone (VB) i provodne zone (CB), a koje su razdvojene zabranjenom zonom. Valentni elektroni vezani su u kovalentnim vezama između atoma poluprovodničkog materijala u kristalnoj rešetki (nalaze se u valentnoj zoni). Da bi se elektron otkinuo iz kovalentne veze i postao slobodan nosilac naelektrisanja, odnosno da bi iz valentne zone prešao u provodnu zonu po kojoj može slobodno da se kreće potrebno je utrošiti izvesnu energiju, minimalno jednaku širini zabranjene zone. Dakle, za poluprovodnike, za tranziciju elektrona između valentne i provodne zone neophodna je apsorpcija fotona iz UV/VIS spektra sa energijom koja je jednaka ili veća od energije procepa, E_g (eng. *band gap energy*). Poluprovodnici sa energijom procepa većom od 2 eV se smatraju poluprovodnicima sa širokim energijskim procepom. Mnogi poluprovodnici kao što su CdS, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃ i WO₃ se mogu aktivirati sa minimalnim talasnim dužinama UV ili VIS zračenja (Fukahori and Fujiwara, 2014; Pířková et al., 2015; Prieto-Rodriguez et al., 2012; Sarkar et al., 2015).

Kod poluprovodnika, na mestu sa kojeg se otkinuo valentni elektron ostalo je pozitivno naelektrisanje u višku budući da su atomi električno neutralni. To mesto može biti popunjeno elektronom iz susedne kovalentne veze, što je analogno pomeranju pozitivnog naelektrisanja u suprotnu stranu. Eksperimenti pokazuju da se ova pozitivna mesta ponašaju kao čestice, koje imaju naelektrisanje, masu, pokretljivost i nazivaju se šupljinama. Elektroni mogu biti pobuđeni ili termalno ili fotohemijski. Nedopirani poluprovodnici se definišu kao sopstveni (eng. *intrinsic*) poluprovodnici, dok su dopirani poluprovodnici definisani kao primesni (eng. *extrinsic*) poluprovodnici. Poluprovodnici u kojima su dominantni elektroni ili su veći deo nosilaca naelektrisanja definišu se kao n-tip poluprovodnika, dok se poluprovodnici u kojem su šupljine većinski nosioci naelektrisanja definišu kao p-tip poluprovodnika. Na slici 4.2 je prikazan uprošćen mehanizam formiranja parova elektron-šupljina tokom UV zračenja površine poluprovodnika.



Slika 4.2. Jednostavna šema generisanja elektron-šupljina parova (Pap, 2011)

4.3. Nanomaterijali

Nanomaterijali su veoma široka klasa materijala koja uključuje u sebe mnoge druge, različite klase, pod uslovom da su sačinjeni od strukturnih komponenata nanometarskih dimenzija ili da im je jedna od dimenzija nanometarska. Nanomaterijali poseduju jedinstvene osobine sa mogućnošću pojave novih karakteristika i modifikacije oblika i veličine na nano metarskom nivou. Mogu biti različitih oblika kao što su nanošipke, nanočestice koje se karakterišu po dimenzijama. Na osnovu dimenzija po nanoskali (<100 nm) nanomaterijali se klasifikuju kao:

1. Nultodimenzionalni nanomaterijali (0-D)
2. Jednodimenzionalni nanomaterijali (1-D)
3. Dvodimezionalni nanomaterijali (2-D)
4. Trodimenzionalni ili rasuti nanomaterijali (3-D) (Kolahalam et al., 2019).

Od pre nekoliko decenija, nanostrukturni materijali su bili istraživani širom sveta u mnogim oblastima, između ostalog zbog mogućnosti različitih primene u energetske svrhe, kao i u zaštiti životne sredine. Nanomaterijali se mogu definisati kao materijali u čvrstom agregatnom stanju koji su sastavljeni od strukturnih elemenata – većinom od kristalita sa karakterističnom dimenzijom čestica od nekoliko nanometara (1-100 nm). Nanomaterijali se ističu sa izvanrednim i superiornim fizičkim i hemijskim karakteristikama zbog različitog hemijskog sastava, rasporeda atoma i veličine.

Efekti veličine - razmere su njihova osnovna karakteristika i ogledaju se, pre svega, u izuzetnom odnosu površine prema zapremini, a koji jako zavisi od forme (oblika) i kvantnom efektu veličine koji ukazuje na činjenicu da spuštanjem na nano nivo dolazi do prostornog zarobljavanja elektrona, pri čemu se ne opaža delokalizacija elektrona odnosno njegovo slobodno kretanja. Usled toga, razvoj nanomaterijala u jednoj, dve ili tri dimenzije prouzrokuje pojavu novih interesantnih karakteristika čime se omogućava njihova primena u proizvodnji uređaja u različitim oblastima, uključujući energetske, medicinske, biološke, opto-elektronske, optičke i magnetne. Metalni nanostrukturni oksidi su široko proučavani upravo zbog visokog odnosa specifične površine i zapremine, izraženih kvantnih efekata veličine, činjenice da se svojstva mogu kontrolisati samo prilagođavanjem oblika i veličine i visoke su interfacijalne reaktivnosti (Kolahalam et al., 2019).

Nanomaterijali zbog svojih povoljnih fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika su privukli pažnju u oblastima remedijacije različitih otpadnih medijuma kao što su to otpadna voda ili gas (Qu et al., 2013).

Najnovija istraživanja iz oblasti nanotehnologije su bazirana na razvoju inovativnih nanomaterijala sa poboljšanim afinitetom, selektivnošću i kapacitetom za ukljanjanje katjona teških metala i različitih grupa organskih emergentnih polutantata. Prednosti primena nanomaterijala u različitim tretmanima su njihova izražena reaktivnost na površini, velika aktivna površina i druge važne karakteristike. Primena nanotehnologije u tretmanu kontaminiranih voda podrazumeva:

- Filtracione tehnike na nano nivou (nanofiltracija korišćenjem membrana);
- Nanoadsorbenti (sorbenti, nanogline, zeoliti);
- Nanokataliza (poluprovodnici kao nanodimenzioni katalizatori) i
- Nanokompoziti (mešavina dve ili više vrsta nanočestica sa ciljem povećavanja efikasnosti novoformiranog materijala) (S. Khan et al., 2015).

Veliki broj poluprovodnika poput TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 i CdS su proučavani i dokazana je njihova efikasnost u ukljanjanju i u kompletnoj mineralizaciji polutanata (Ameta et al., 2013; Elamin and Elsanousi, 2013; Mehra et al., 2012; Umar and Abdul Aziz, 2013).

Neki od osnovnih uslova koje efikasan fotokatalizator mora da poseduje su visoka aktivnost, hemijska stabilnost, veoma niska akvatična rastvorljivost, netoksičnost, niska cena i slično.

Fotokatalizatori nanodimenzija imaju veću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na „bulk“ katalizatore iz sledećih razloga:

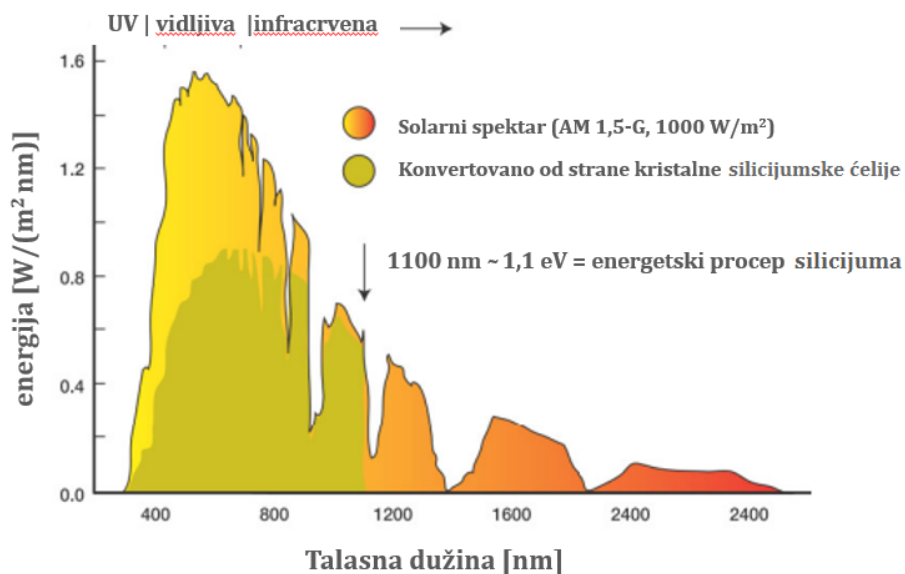
- Kvantnih efekata veličine: kako dijametar čestica nanoskale (1-100 nm) postaje manji, valentna zona i provodna zona se menjaju, energija procepa postaje šira, promena električnog potencijala valentne zone postaje pozitivnija, inače električni potencijal provodne zone postaje više negativan. Tada je oksidaciono-redukciona sposobnost šupljina i elektrona povećana, i aktivnost oksidacije nanokatalizatora je poboljšana.
- Veća aktivna površina: Postoji veći broj atoma na površini, čime se poboljšava adsorpciona sposobnost katalizatora za organske polutante zbog većeg broja aktivnih mesta (Ed, 2015).

Efikasnost heterogene fotokatalize se može definisati i vremenom koje je potrebno da elektroni i šupljine stignu do površine nanočestica (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013). Za nanočestice, dijametar čestice je veoma mali tako da se nosioci naelektrisanja mogu kretati unutar do površine izazivajući oksidacione i redukcionne reakcije. Što je manji dijametar čestice, kraće vreme će biti iskorišćeno za difuziju nosioca naelektrisanja do površine. Stoga, veća separaciona efikasnost se može postići i manja rekombinacija elektrona i šupljina (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013).

Kolika je talasna dužina neophodna za aktivaciju površine fotokatalizatora, može se odrediti ukoliko se zna energija procepa ciljanog fotokatalizatora prema sledećem izrazu:

$$\lambda_{bg}(nm) = \frac{1240}{E_g [eV]} \quad (4.4)$$

Iako je titanijum dioksid širokoprimenjivan fotokatalizator, TiO₂ može samo apsorbovati UV zračenje u nižim talasnim dužinama od 400 nm, što ograničava njegovu upotrebu u vidljivom delu regiona. Slika 4.3 pokazuje spektar sunčevog zračenja posmatran na zemlji. Postoji određeni broj fotokatalizatora koji imaju energiju procepa takvu da mogu da apsorbuju vidljivu svetlost, ali oni nisu stabilni ili pokazuju malu reaktivnost u tom delu spektra (Jinkai, 2007).



Slika 4.3. Spektar energije sunčevog zračenja posmatran na zemlji (Jinkai, 2007)

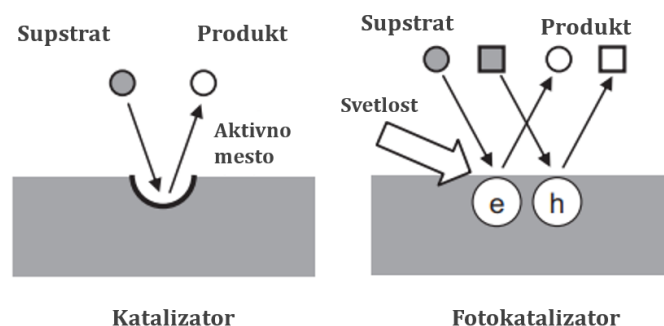
U tabeli 4.2 su prikazani poluprovodnici koji se mogu koristiti u fotokatalitičkom tretmanu otpadnih voda, kao i talasne dužine potrebne za njihovu aktivaciju.

Tabela 4.2. Energije procepa i talasne dužine određenih poluprovodnika (Molinari et al., 2015; Zhou et al., 2011)

Fotokatalizator	Energije procepa (eV)	Talasna dužina (nm)
<i>SnO₂</i>	3,8	318
<i>TiO₂ anatas</i>	3,2	387
<i>TiO₂ rutil</i>	3,0	380
<i>In₂O₃</i>	3,7	335
<i>WO₃</i>	2,8	443
<i>Fe₂O₃</i>	2,2	560
<i>ZnO</i>	3,2	387-390
<i>ZnS</i>	3,7	335-336
<i>CdS</i>	2,5	496-497
<i>CdSe</i>	1,7	729-730
<i>GaAs</i>	1,4	886-887

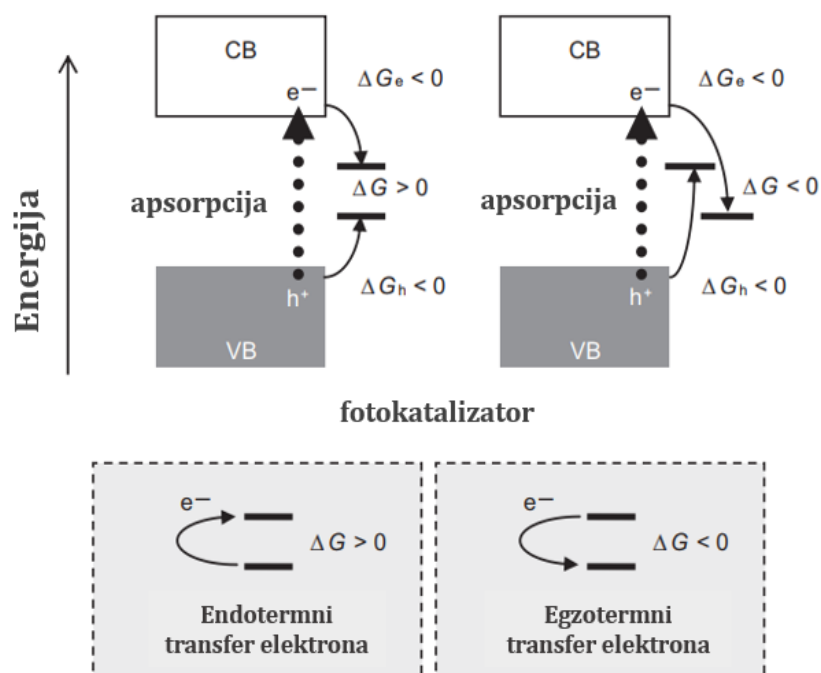
4.4. Fotokatalitička aktivnost

U polju katalize, termin „katalitička aktivnost“ se koristi kako bi se pokazale osobine ili performanse katalizatora, odnosno kako aktivna mesta na katalizatoru učestvuju u katalitičkoj reakciji. Brzina reakcije po aktivnim mestima može se definisati kao katalitička aktivnost. Razlika između katalitičkih i fotokatalitičkih reakcija je prikazana na slici 4.4.



Slika 4.4. Razlika u konceptima katalitičkih i fotokatalitičkih reakcija (Ohtani, 2013)

Sa druge strane, ne postoje aktivna mesta u fotokatalizatoru i na brzinu reakcije utiče veliki broj faktora kao što su intenzitet svetlosti koja inicira fotokatalitičke reakcije. Princip fotokatalize je shematski prikazan na slici 4.5 na kojoj je predstavljena elektronska struktura poluprovodničkih materijala.

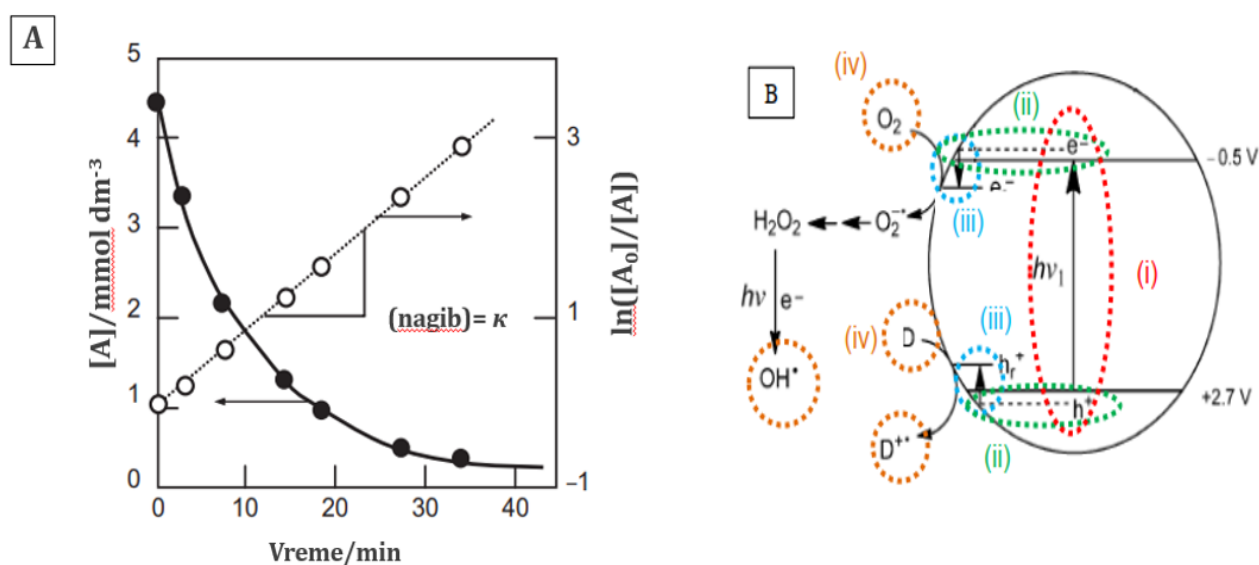


Slika 4.5. Promena Gibsove energije ΔG u fotokatalitičkim reakcijama (Ohtani, 2013)

4.5. Kinetika heterogene fotokatalize

Ukoliko se posmatra hemijska kinetika reakcija, one obično započinju sa kinetikom prvog reda, gde se kinetika prvog reda posmatra za reakcije u homogenim fazama kao što su reakcije u homogenim rastvorima ili u gasnoj fazi. U idealnom slučaju, brzina monomolekularne reakcije podleže izrazu za reakciju prvog reda. Ovaj slučaj se objašnjava proporcijom (brojem) molekula koji imaju kinetičku energiju veću od energije aktivacije i određuju se samo temperaturom reakcije i stvarnim brojem molekula pri čemu je energija za aktiviranje proporcionalna koncentraciji (ili pritisku) molekula.

Termin „Langmuir-Hinshelwood” mehanizam je termin koji se često koristi pri diskusiji o mehanizmu fotokatalitičkih reakcija u suspendovanim sistemima (slika 4.6a) (Ohtani, 2013).

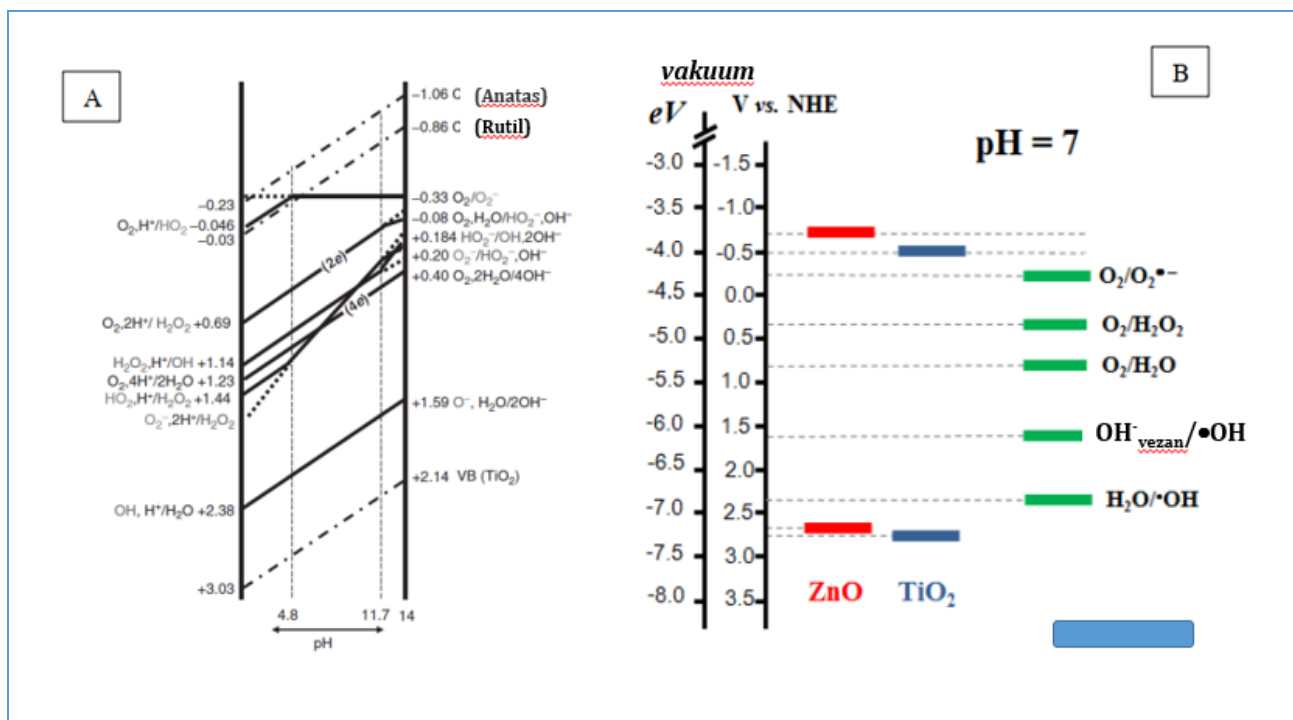


Slika 4.6. Određivanje kinetike brzine reakcije prvog reda baziranog na Langmuir-Hinshelwood modelu (a), i fotokatalitički faze u procesu vezani za energetske nivoe poluprovodnika (Kisch, 2013)

Generalno, svaki heterogeni fotokatalitički proces sa poluprovodnicima se može podeliti u četiri osnovna koraka kao što je prikazano na slici 4.6b:

- i. Apsorpcija svetlosti i separacija nosioca naelektrisanja u poluprovodniku (crveni krugovi);
- ii. Difuzija e^- / h^+ parova do površine fotokatalizatora (zeleni krugovi);
- iii. Transfer naelektrisanja preko fotokatalizatora (akceptor/donor) (plavi krugovi);
- iv. Lančane reakcije transformacije supstrat-proizvod (narandžasti krugovi).

Oksidaciona i redukciona moć radikala nastaje u zavisnosti od njihovog potencijala koji zavisi od pH vrednosti kao što je prikazano na slici 4.7 a, koji postaje negativniji sa porastom pH vrednosti (Kwiatkowski, 2017). Sličan trend je primećen i kod *flat band* potencijala kod poluprovodnika.



Slika 4.7. Redoks potencijal u zavisnosti od pH vrednosti (a) i energetske pozicije za ZnO i TiO₂ anatas pri pH 7 (b) (Kwiatkowski, 2017)

Pozicije provodne zone ZnO i TiO₂ su negativnije u odnosu na potencijal redoks para $O_2/O_2^{\bullet-}$ koji dozvoljava prelazak fotogenerisanih elektrona od blizine provodne zone i od provodne zone do kiseonika O_2 (slika 4.7). Istovremeno fotogenerisane šupljine su u korelaciji sa elektron donorima na primer vodom čiji je redoks potencijal negativniji od pozicija blizine valentne zone ili od valentne zone. Ne učestvuju u reakcijama svi fotogenerisani parovi elektron-šupljina, iako su energetski favorizovani. Razlog je veličina čestica i daljina difuzije naelektrisanja do površine poluprovodnika/centra reakcija pre rekombinacije (Tang et al., 1994).

Za primenu fotokatalitičkog procesa u industrijske svrhe neophodno je proučiti kinetiku i mehanizme kapaciteta fotodegradacije ili fotodezinfekcije kontaminanata prisutnih u otpadnoj vodi. Adekvatna primena kinetičkih modela za objašnjenje eksperimentalnih podataka je neophodna za dizajn i optimizaciju fotoreaktora sa adekvatnim kapacitetom i minimalnom zapreminom koja neće biti ozračena. U većini naučnih studija, početna brzina degradacije polutanta odgovara *Langmuir-Hinshelwood* (L-H) modelu.

Generalno, dva glavna modela reakcije za heterogenu fotokatalizu su *Langmuir–Hinshelwood* i *Eley–Rideal model* (Loddo et al., 2018). L-H model isključivo zavisi od površine fotokatalizatora i sprovodi se na osnovu nekoliko pretpostavki:

- Broj aktivnih mesta na površini je stalan tokom ravnoteže;
- Samo jedna supstanca može da se poveže za jedno aktivno mesto na površini fotokatalizatora;
- Toplota adsorpcije polutanta je ista na svakom mestu i nezavisna;
- Ne postoje interakcije između susednih adsorbovanih molekula;
- Brzina adsorpcije polutanta na površini je veća od brzine svih hemijskih reakcija
- Ne dolazi do blokiranja aktivnih mesta vezivanjem produkata reakcija.

4.5.1. Langmuir–Hinshelwood model

Prema zakonu o dejstvu mase, fotokatalitičke reakcije pripadaju pseudo-prvom redu reakcija, i brzina reakcije je definisana prema jednačini 4.5:

$$r = -\frac{dC(t)}{dt} = k_{obs} \cdot C(t) \quad (4.5)$$

gde je:

r - brzina reakcije i $C(t)$ koncentracija reaktanata koji se adsorbuju na površini poluprovodnika za vreme (t), k_{obs} – konstanta brzine.

Proces adsorpcije organskih polutanata na površini fotokatalizatora je neophodan korak u procesu fotokatalize. Smatra se da adsorpciono-desorpciona ravnoteža prati Langmirovu izotermu. Ukoliko je postignuta adsorpciono-desorpciona ravnoteža tokom fotokatalitičke reakcije, jednačina (4.5) može da se izrazi kao (4.6):

$$r = \frac{k_{obs} K_{an} C}{1 + K_{an} C} \quad (4.6)$$

gde je:

K_{an} adsorpciono-desorpciona ravnotežna konstanta i C koncentracija polutanta u rastvoru tokom vremena (t). Kada je koncentracija organskih polutanata veoma niska, vrednost $K_{an}C$ u jednačini (4.6) je mnogo manja od jedan i jednačina se menja u sledeći oblik:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} K_{an} C = k_{app} C \quad (4.7)$$

gde je:

k_{app} prividna konstanta brzine, koja je proizvod k_{obs} i K_{an} . Integracijom jednačine 4.7 od vremena 0 do t , dobija se logaritamska forma jednačine:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app} t \quad (4.8)$$

gde je:

C_0 početna koncentracija organskog polutanta pre primene procesa fotokatalize, C_t koncentracija organskog polutanta u trenutku t tokom fotokatalitičke reakcije (Liu et al., 2014).

(Ollis, 2005) je u studiji koristio metodu dinamičke ravnoteže (eng. *steady-state*) kako bi preračunao koncentraciju organskog polutanata adsorbovanog na površini poluprovodnika u kome je adsorpcija jednaka desorpciji. Koncentracija $C(t)$ u jednačini 4.5 se izražava kao:

$$C(t) = \frac{k_a [X_s] C}{k_d + k_a C + k_{obs} C} \quad (4.9)$$

gde su:

k_a i k_d adsorpciona i desorpciona konstanta, $[X_s]$ gustina adsorpcionog mesta na površini fotokatalizatora. Ukoliko je fotokatalitička aktivnost niža, uticaj fotokatalitičkih reakcija na adsorpciono-desorpcionu ravnotežu se može zanemariti tako da se jednačina 4.9 može zameniti jednačinom 4.6 (Liu et al., 2014).

Vreme poluživota za svaki polutant se izražava izrazom:

$$t_{1/2} = \frac{0,69314}{k_1} \quad (4.10)$$

gde je k_1 brzina reakcije pseudo prvog reda.

4.6. Termodinamička analiza fotokatalitičkog procesa

Fotoindukovani elektroni u provodnoj zoni i šupljine u valentnoj zoni su delokalizovani i mogu se slobodno kretati unutar titanijum dioksida ili drugog fotokatalizatora i interaguju sa rešetkom poluprovodnika.

Termalizacija vibracije rešetke omogućava im brzu relaksaciju u odgovarajuće kvazi ravnotežne sisteme elektrona i šupljina (e^- sistem i h^+ sistem). Hemijski potencijali ovih sistema predstavljaju kvazi Fermijeve nivoe elektrona i šupljina.

$$F_n = E_c + k_B T \ln \frac{n}{N_C} \quad (4.11)$$

$$F_p = E_v - k_B T \ln \frac{p}{N_V} \quad (4.12)$$

gde su E_c i E_b pozicije energijskih nivoea na dnu provodne zone i na vrhu valentne zone, k_B Bolcmanova konstanta; T apsolutna temperatura; n i p su koncentracije elektrona i šupljina, respektivno; N_c i N_v efektivne gustine stanja na dnu provodne zone i vrhu valentne zone, respektivno. Termalno indukovani elektroni i šupljine podležu Bolcmanovoj distribuciji pri čemu je njihov proizvod konstantan:

$$n_0 p_0 = N_C N_V e^{-E_g/k_B T} \quad (4.13)$$

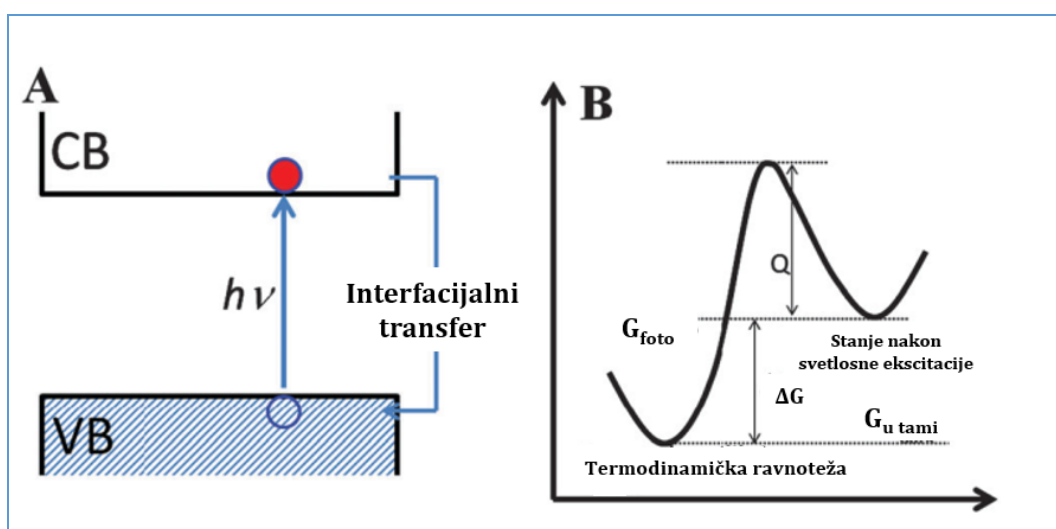
gde je E_g energija procepa, a n_0 i p_0 su koncentracije termalno indukovanih elektrona i šupljina, respektivno. Pod ekscitacijom putem svetlosti sa energijom većom od E_g , maksimalna termodinamička pokretačka snaga za elektrone i šupljine da indukuju fotokataličku reakciju je:

$$\Delta G = G_{u\ tami} - G_{na\ svetlosti} = -|F_n - F_p| = -E_g - k_B T \ln \frac{np}{N_C N_V} \quad (4.14)$$

Zamenom jednačine 4.13 u jednačini 4.14 može se primetiti da je ΔG jednaka nuli pod uslovima termalne ravnoteže, tako da toplota ne može učestvovati u transferima nosilaca naelektrisanja prema površini, odnosno indukovati proces fotokatalize poluprovodnikom iako može generisati elektrone i šupljine u poluprovodniku. Jednačina 4.14 pokazuje da vrednost ΔG može biti manja od nule. U ovom slučaju, hemijski potencijal e^- sistema je viši od h^+ sistema, tako da će osvetljen poluprovodnik proizvesti fotokatalitički efekat. Promena Gibsove energije nakon eksitacije svetlošću izaziva proces fotokatalize budući da se elektroni mogu simultano pomerati nazad ka valentnoj zoni putem površinskog (interfacijalnog) transfera. Kao što je prikazano na slici 4.8a

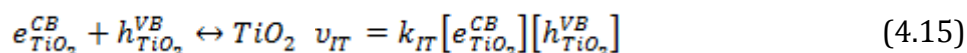
elektroni se u valentnoj zoni transportuju u provodnu zonu, ostavljajući šupljine u valentnoj zoni. Slika 4.8b predstavlja dijagram promene Gibsove energije poluprovodnika u tami i pod svetlosnom ekscitacijom. Promena Gibsove energije pod zračenjem je viša od Gibsove energije u tami, tako da se elektroni u provodnoj zoni mogu spontano transportovati do valentne zone kroz interfacijalni transfer (slika 4.8a) i interfacijalni transfer elektrona može indukovati proces fotokatalize (Zhu and Wang, 2017).

Slika 4.8b takođe pokazuje da se elektroni koji se transportuju iz valentne zone mogu ponovo pobuditi u provodnu zonu uz zračenje, tako da se *dinamička ravnoteža* fotokatalize nastavlja.



Slika 4.8. Dijagram kontinualnog VB-CB prenos iz valentne zone u provodnu zonu i površinski transfer elektrona (a); dijagram Gibsove slobodne energije poluprovodnika u mraku i pod svetlosnom ekscitacijom (b) (G_{foto} je Gibsova slobodna energije za poluprovodnik pod UV iluminacijom, $G_{u tami}$ je Gibsova slobodna energije poluprovodnika u mraku)(Liu et al., 2014)

Interfacijalni transfer elektrona tokom reakcija fotokatalize se može definisati kao reakcije između e^- i h^+ sistema:



gde je k_{IT} konstanta interfacijalnog transfera. Njena prvobitna formula se može izraziti na sledeći način:

$$k_{IT} = v_0 \exp(-Q/k_B T) \quad (4.16)$$

gde je v_0 predeksponencijalni faktor, a Q vidljiva energija aktivacije interfacijalnog transfera kao što je prikazano na slici 4.8b.

Formula za Gibsovu slobodnu energiju hemijskih reakcija je pogodna za analizu zatvorenih sistema koji razmenjuju energiju, tako da je pogodna za opis fotokatalitičke reakcije.

Promena Gibsove energije, ΔG interfacijalnog transfera elektrona u procesu fotokatalize je manja nego promena unutrašnje energije (E_g poluprovodnika) usled promene entropije, $T\Delta S$. Entropija koja se prevodi u toplotu tokom interakcije sa termalnim vibracijama rešetke (eng. *lattice thermal vibration*) ne može da se koristi u fotoelektrohemijskim reakcijama. Promena Gibsove energije za jedan par elektron šupljina je:

$$\Delta G = E_g - T\Delta S \quad (4.17)$$

Prema literaturi (Montoya et al., 2012), gubitak entropije za par je:

$$(T\Delta S)_{mix} = k_B \ln\left(\frac{N_{CB}}{n}\right) + k_B \ln\left(\frac{N_{VB}}{p}\right) \quad (4.18)$$

$(T\Delta S)_{mix}$ je ukupan gubitak energije zato što je koncentracija fotoindukovanih šupljina i elektrona mali deo N_{VB} i N_{CB} . $(T\Delta S)_{mix}$ sadrži gubitak entropije od šupljina valentne zone $(T\Delta S)_p$ i gubitak entropije u provodnoj zoni $(T\Delta S)_n$. Može se primetiti da interfacijalni transfer kod fotokatalize prati porast entropije. Za parove elektron-šupljina, maksimalna energija koja može da se iskoristi je razdvajanje kvazi Fermijevih nivoa ($|F_n - F_p|$, jednačina 4.14).

4.7. Fotokatalitičke karakteristike nanočestica titanijum dioksid (TiO_2)

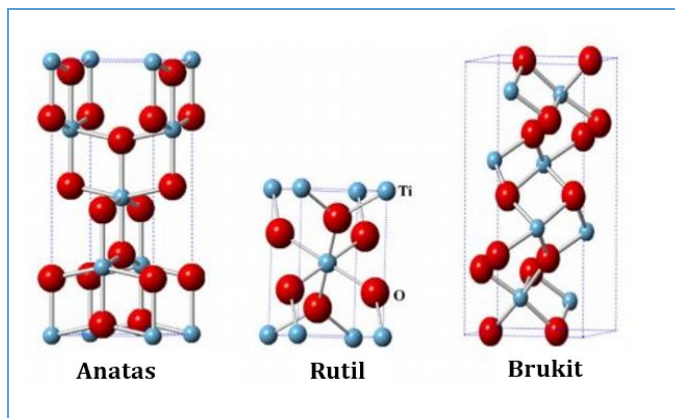
Titanijum dioksid, TiO_2 zbog svojih jedinstvenih fotokatalitičkih karakteristika se smatra idealnim poluprovodnikom koji se može primenjivati u procesu heterogene fotokatalize. TiO_2 je najfrekventnije proučavan fotokatalizator. Njegova široka primena se ogleda kroz njegove pozitivne karakteristike kao što su sigurnost, dobra stabilnost i niska cena.

Titanijum dioksid je prvi put upotrebljen kao fotokatalizator 1972. godine tokom „Honda-Fujishima Effect“ koji je opisan od strane japanskih naučnika Honda i Fujishima

(Fujishima, 1972). Titanijum dioksid se takođe koristi u medicinske svrhe zbog svoje aktivnosti za uništenje ćelija tumora, mikrobioloških organizama, kao i u nanodimenzijama u solarnim ćelijama sa ciljem poboljšanja efikasnosti kao premazni materijal. Takođe se koristi u automobilima zbog svojih svojstava protiv zamagljivanja.

Zbog svoje energetski povoljne strukture, relativno visoke vrednosti kvantnog prinosa, niske cene i dostupnosti, fotokatalitički procesi bazirani na primeni nanočestica titanijum dioksida predstavljaju najrasprostranjeniju tehniku za prečišćavanje otpadnih medijuma. Međutim široka energija procepa ne dozvoljava primenu ovih materijala sa svetlošću iz vidljivog regiona (Mozia, 2010).

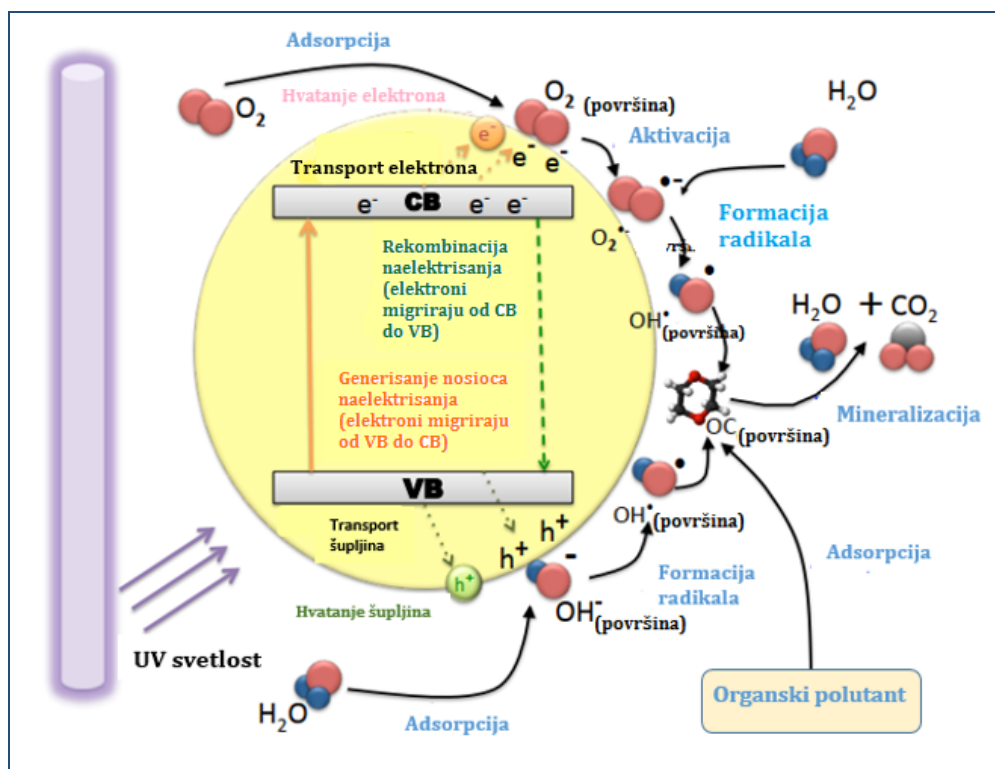
Mnogobrojne studije, u kojima su analizirane modifikacione tehnike, su sprovedene sa ciljem smanjenja energije procepa TiO_2 čime se omogućuje njihova primena u kombinaciji sa zračenjem iz vidljivog regiona. Prema studijama (Ardizzone et al., 2007), aktivnost titanijum dioksida zavisi od njegovih strukturnih i morfoloških karakteristika. TiO_2 se javlja u tri polimorfna oblika: rutil i anatas (tetragonalna kristalna struktura) i brukit (rombična kristalna struktura). Od sva tri polimorfna oblika, anatas se smatra najefikasnijim zbog niskog nivoa rekombinacije fotogenerisanih elektrona i pozitivnih šupljina (Ardizzone et al., 2007). Neki autori smatraju da mešanje različitih faza titanijum dioksida može dovesti do poboljšanja fotokatalitičkih aktivnosti, zbog smanjenja rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina (Yu et al., 2002). Najčešće korišćen fotokatalizator koji se koristi u svrhe remedijacinog tretmana otpadnih voda je titanijum dioksid tipa P25- TiO_2 koji se sastoji od 70 % anatas oblika i 30% rutil oblika koji su okarakterisani visokom aktivnom površinom i veličinom čestica 20-30 nm. Brukit oblik titanijum dioksida predstavlja redak oblik koji se teško priprema, stoga se ređe koristi u fotokatalitičke svrhe. Nedavne studije su pokazale da ovaj oblik TiO_2 nanočestica poseduje višu fotokatalitičku aktivnost u odnosu na anatas i rutil oblik. Anatas oblik TiO_2 teži da bude visoko fotoaktivan i stabilan na temperaturama do <700 °C. Anatas i brukit su termodinamički metastabilni (Silva and Faria, 2009). Različiti oblici titanijum dioksida pokazuju različite fotokatalitičke aktivnosti. Objašnjenje ovih razlika je definisano u poroznosti, kristalnim fazama, naelektrisanju površine, specifičnoj aktivnoj površini, morfologiji, energetskom procepu, distribuciji i veličini čestica. Na slici 4.9 su prikazani osnovni oblici titanijum dioksida.



Slika 4.9. Kristalne strukture polimorfa TiO₂: anatas, rutil i brukit (Etacheri et al., 2015)

4.7.1. Mehanizam fotokatalize sa titanijum dioksidom

U ovom poglavlju biće analizirani i uopšteni mehanizmi fotokatalize sa osvrtom na TiO_2 . Primarni mehanizmi fotokatalitičke razgradnje su: generisanje nosioca naelektrisanja, transport naelektrisanja, hvatanje naelektrisanja, rekombinacija naelektrisanja i mehanizmi na površini fotokatalizatora. Na slici 4.10 je prikazan mehanizam fotokatalitičke degradacije organskih polutanata.

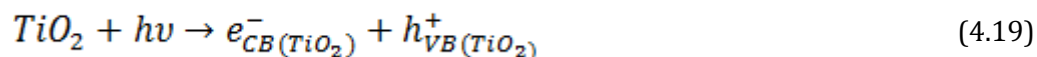


Slika 4.10. Mehanizmi heterogenog fotokatalitičkog procesa (Alvarez-Corena, 2015)

Generisanje prenosa naelektrisanja:

Fotokonduktivnost molekula titanijum dioksida se inicira kada je izložen izvoru svetlosti (fotona) sa nivoom energije jednakom ili višom od energije procepa fotokatalizatora ($h\nu \geq E_g$). Svetlost manje talasne dužine od 387.5 nm daje količinu energije koja je potrebna za prekoračenje energije procepa čistog titanijum dioksida anatas oblika i ekscitaciju elektrona iz valentne u provodnu zonu (Alvarez-Corena, 2015)

Ovaj transfer uključuje formiranje pozitivnih šupljina (h^+_{VB}) u valentnoj zoni i prisustvo elektrona (e^-_{CB}) u provodnoj zoni. Proces se može prikazati jednačinom 4.19:



U prvom koraku neophodno je navesti da su fotogenerisani parovi elektron-šupljina nestabilni, sa velikom verovatnoćom rekombinacije fotogenerisanih parova što se dešava za veoma kratko vreme (Valente et al., 2006).

Transport naelektrisanja:

Fotokatalitička aktivnost titanijum dioksida prouzrokuje migraciju iz rešetke titanijum dioksida (gde se generisanje nosilaca naelektrisanja prvobitno odvija) do površine (gde se ostvaraju interakcije sa drugim komponentama).

Izdvajanje naelektrisanja predstavlja kritičan parametar u ovom koraku fotokatalitičkog procesa. Dielektrična konstanta predstavlja ključan faktor u koraku izdvajanja naelektrisanja. Veća energija pobuđivanja na površini titanijum dioksida, prouzrokuje veću aktivaciju elektrona i šupljina. Stoga, termalizacija naelektrisanja zavisi od energije fotona, i predstavlja mehanizam koji se dešava jako brzo (reda pikosekundi) u anatas fazi (Henderson, 2011).

Hvatanje naelektrisanja (Charge trapping):

Mesto hvatanja naelektrisanja predstavlja lokaciju na TiO₂ materijalu gde je veća stabilnost nosioca naelektrisanja, a takve lokacije se nalaze na površini titanijum dioksida. U akvatičnoj fazi, elektroni se hvataju na površini titanijum dioksida od strane hidroksil grupa koje su prethodno formirane. Strukturni parametri titanijum dioksida kao što je morfologija površine rešetke predstavljaju značajne limitirajuće parametre koji utiču na transport elektrona i imaju uticaj na hvatanje i puštanje elektrona. Mehanizam hvatanja elektrona može biti povoljan ukoliko je dozvoljena aktivnost fotona da generiše nosioce naelektrisanja i da dozvoli da nosioci naelektrisanja pristupe mestima transfera elektrona. U suprotnom, ovo može predstavljati nedostatak u sveukupnom fotokatalitičkom procesu.

Rekombinacija naelektrisanja:

Ovaj korak podrazumeva kraj generisanja naelektrisanja i smatra se nepovoljnim ishodom u fotokatalitičkom procesu, jer smanjuje verovatnoću održavanja povoljnog uslova za oksidaciju mikrokontaminanata (Tang et al., 1994). Drugim rečima, u ovom procesu može da dođe do redukcije produkcije hidroksilnih radikala. Stepennost uređenosti kristalne strukture naspram drugih strukturnih osobina (oblik površine, defekti i nečistoće) titanijum dioksida se smatra značajnim parametrom u mehanizmu rekombinacije koja je povezana sa ispuštanjem neradijativne energije. Uobičajeni načini za kvantifikaciju rekombinacije nosioca naelektrisanja vezani su za neradijativne procese kroz različita indirektna merenja (fotoakustična merenja, merenje generisanja toplote i slično).

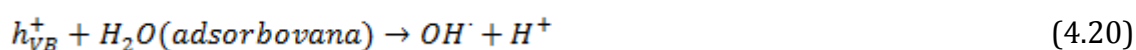
Površinski/Unutrašnji mehanizmi:

Postoje dva osnovna mehanizma koja se dešavaju na površinskim i unutrašnjim područjima molekula titanijum dioksida koji dozvoljavaju degradaciju kontaminanata. Prvi mehanizam podrazumeva generisanje aktivnih vrsta sa visokim oksidacionim potencijalom koji se javljaju usled interakcije između nosioca naelektrisanja sa adsorbovanim kiseonikom i molekulom vode. Drugi mehanizam podrazumeva adsorpciju polutanta na površini poluprovodnika i direktan napad od strane elektrona i šupljina koji su prethodno proizvedeni. Kombinacija ova dva procesa predstavlja fotokatalitički proces kao moćnu tehniku uklanjanja organskih polutanata iz vode, kao i mogućnost primene u drugim poljima.

Generisanje aktivnih vrsta:

Jedan od najvažnijih koraka tokom fotokatalize je generisanje aktivnih vrsta kao što su hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$) i superoksidni radikali ($\text{O}_2\cdot^-$) zbog njihovog doprinosa ukupnoj efikasnosti fotokatalitičkog procesa u odnosu na druge aktivne vrste kao što su elektroni, vodonik peroksid (H_2O_2) i molekul kiseonika. Šupljine učestvuju u reakcijama oksidacije organskih jedinjenja stvaranjem hidroksilnih radikala, dok elektroni učestvuju u reakcijama redukcije i oksidacije stvaranjem superoksidnih radikala (Vinu and Madras, 2010).

Hidroksilni radikali predstavljaju visoko reaktivnu formu hidroksidnog jona i jednu od najvažnijih generisanih vrsta u fotokatalitičkom procesu koji se smatraju najzaslužnijim oksidantom u degradaciji organskih polutanata. Proizvodi se kada se adsorbovana voda oksiduje od strane elektron-šupljina parova. Mehanizam formiranja hidroksil radikala je prikazan jednačinom 4.20.



Drugi put generisanja ovih radikala je preko reakcije pozitivnih šupljina i hidroksidnog jona:



Dok drugi autori smatraju da se generisanje hidroksil radikala u fotokatalizi jedino odvija preko sledećeg izraza:



Takođe, u mnogim studijama je pokazano da hidroksil radikali u procesu foto oksidacije nisu uvek dominantna reaktivna vrsta (Henderson, 2011).

Superoksidni joni ($O_2^{\bullet-}$): Superoksidni radikali se ponašaju kao redukciona sredstva. U kiselim rastvorima, elektroni provodne zone (CB) redukuju površinu Ti^{4+} odgovornu za adsorpciju vode, dok u alkalnim rastvorima, adsorbovani O_2 reaguje sa elektronima provodne zone kako bi se generisali superoksidni joni $O_2^{\bullet-}$.

Za anatas oblik, kvantni prinos superoksidnih radikala iznosi 0,8 u vodi sa slabim UV zračenjem ($1 \mu W cm^{-2}$). Dva načina formiranja superoksidnih radikala u fotokatalitičkom procesu se mogu objasniti jednačinama 4.23 i 4.24.



Adsorpcija:

Kako se proces rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina dešava veoma brzo (reda pikosekundi), interfacijalni transfer elektrona je kinetički kompetitivan kada se neki od relevantnih donora ili akceptora prethodno adsobuje pre fotolize. Hidroksilne grupe ili molekuli vode se ponašaju kao zamke za fotogenerisane površinske šupljine, formirajući hidroksil radikale koji mogu učestvovati u procesima transfera naelektrisanja sa specifičnim funkcionalnim grupama koje su prethodno adsorbovane. Transfer naelektrisanja između površine oksida i adsorbovanog molekula će prouzrokovati promene unutar mogućih pobuđenih stanja (Alvarez-Corena, 2015).

4.7.2. Vremenski okviri za procese koji se odvijaju u fotokatalizi

Postoji nekoliko fenomena koji se dešavaju kada je fotokatalizator izložen redoks reaktantima i osvetljenju. Najvažniji su:

- Adsorpcija reaktanata i desorpcija reaktanata i produkata sa površine;
- Adsorpcija svetlosti dovodi do stvaranja parova elektron-šupljina, i prenosa naelektrisanja
- Rekombinacija nosilaca naelektrisanja na površini
- Rekombinacija nosilaca naelektrisanja u gomili
- Interfacijalni transfer naelektrisanja (redoks reakcije)

Ukoliko se zanemari razmena reaktanata i produkata na površini, prvi korak je pobuđivanje elektrona iz valentne zone do provodne zone adsorpcijom fotona koja odgovara vremenskom periodu od femtosekunde. Naknadno uspostavljanje dinamičke ravnoteže i popunjavanje dostupnih površinskih mesta se dešava u vremenskoj skali od

100 pikosekundi, dok duboke nepovratne zamke se popunjavaju nosiocima sporije u vremenskom okviru od 10 do 100 nanosekundi.

Redoks reakcije na površini fotokatalizatora se dešavaju u različitim vremenskim intervalima: Interfacijalni oksidacioni transfer naelektrisanja (šupljine oksiduju adsorbat) se dešava u vremenu od 100 pikosekundi za lake molekule kao što su metanol ili hloroform i do mikrosekundi za teže molekule kao što je voda. U slučaju oksidacije organskih polutanata gde je oksidant kiseonik O₂, reduktivni transfer elektrona do adsorbovanog kiseonika se dešava u vremenskom periodu od 1 -100 mikrosekundi. U tabeli 4.3 je prikazan vremenski period za odvijanje mehanizama u fotokatalitičkom procesu.

Tabela 4.3. Primarni mehanizmi i vremenski period mehanizama u fotokatalitičkom procesu sa TiO₂ (Alvarez-Corena, 2015)

Mehanizam	Vremensko trajanje
Generisanje nosioca naelektrisanja	
$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	fs (veoma brzo)
Hvatanje nosioca naelektrisanja	
$h^+ + Ti^{IV}OH \rightarrow Ti^{IV}OH^+$	10 ns (brzo)
$e^- + Ti^{IV}OH \rightarrow Ti^{III}OH$	100 ps (dinamička ravnoteža)
$e^- + Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$	10 ns (duboke hvatanje)
Rekombinacija naelektrisanja	
$e^- + Ti^{IV}OH^+ \rightarrow Ti^{IV}OH$	100 ns (sporo)
$h^+ + Ti^{III}OH \rightarrow Ti^{IV}OH$	10 ns (brzo)
Interfacijalni transfer naelektrisanja	
$Ti^{IV}OH^+ + polutant \rightarrow Ti^{IV}OH + oksidovane\ komponente$	100 ns (sporo)
$Ti^{III}OH + O_2 \rightarrow Ti^{IV}OH + O_2^-$	ms (veoma sporo)

4.7.3. Pristupi za efikasnu separaciju naelektrisanja

Različiti pristupi za poboljšavanje separacije naelektrisanja i migracije su istraživani da bi se redukovale rekombinacije i poboljšala fotokatalitička aktivnost. Najčešće primenjivane strategije su:

- kombinacija dva poluprovodnika sa različitim energijama procepa čineći heterostrukturu dva poluprovodnika;

- modifikacija površine nanošenjem redoks para ili plemenitog metala dajući heterostrukturu metal/poluprovodnik;
- simultano „hvatanje“ šupljina i elektrona od strane adsorbovanih redoks vrsta; „hvatanje“ nosioca naelektrisanja (Uddin, 2014).

4.7.4. Kombinacija poluprovodnika

Mešavina dva provodnika sa različitim energijama procepa dovodi do stvaranja heterostrukture dva poluprovodnika, čime se postiže promocija separacije naelektrisanja i minimiziranje ili inhibicija rekombinacije nosioca naelektrisanja. Mnoga naučna istraživanja u polju heterogene fotokatalize su bazirana na sintezi različitih binarnih sistema poluprovodnika kao što su SnO₂/TiO₂, ZnO/TiO₂ ili CdS/TiO₂. Sintetisani kombinovani poluprovodnici značajno poboljšavaju fotokatalitičku efikasnost smanjujući brzinu rekombinacije fotogenerisanih elektron-šupljina parova i predstavlja potencijalnu aplikaciju u razdvajanju vode, dekompoziciji organskih kontaminanata i kao za fotonaponske uređaje. Ovi kompozitni nanomaterijali se smatraju obećavajućim materijalima za razvoj visoko efikasnog fotokatalizatora pod vidljivom svetlošću. Formirani binarni sistemi poluprovodnika mogu popuniti nedostatke individualnih materijala i indukovati sinergetske efekte kao što su efikasnost separacije naelektrisanja i poboljšanje fotostabilnosti.

Anatas, metastabilna faza titanijum dioksida, se dokazala kao fotokatalitički aktivnija nego termodinamički stabilna rutil faza (koja je jači fotosorber zbog redukovane energije procepa). Mešavina anatas i rutil faze je komercijalno dostupna pod imenom *Degussa P25* koja se pokazala kao efikasniji fotokatalizator nego kada se primenjuju faze posebno. Prednosti i poboljšanja u performansima mešanih faza titanijum dioksida se ogledaju u sinergetskom efektu koji je mnogo više izražen u odnosu na performanse pojedinačnih oblika titanijum dioksida. Prednosti su određene i tim da rutil oblik ima nižu energiju procepa od 3,0 eV u odnosu na anatas oblike od 3,2 eV. Uz prisustvo anatas oblika, ekscitovani elektroni u rutil obliku mogu biti transportovani do čestica anatas oblika. Samim time postiže se smanjenje rekombinacije između elektrona i stvorenih pozitivnih šupljina čime se prevazilazi osnovni nedostatak čestica titanijum dioksida (Ohno et al., 2003). Mehanizam transfera elektrona između različitih čestica obe faze nije jasno definisan, ali istraživanja su pokazala da je fotokatalitička aktivnost značajno poboljšana primenom mešavine (Ohno et al., 2003). Optimalan odnos ove dve faze nije još jasno definisan imajući u vidu razlike u procesima sinteze i veličine čestica.

4.7.5 Heterostrukturalni nanokompoziti metal/poluprovodnik

Druga efikasna metoda za povećanje životnog veka fotogenerisanih parova elektron-šupljina i redukciju njihove rekombinacije je nanošenje plemenitih metala na površinu poluprovodnika. Ranijim istraživanjima je ukazano da kompoziti metal/poluprovodnik povećavaju efikasnost fotokatalitičkog procesa, gde nanešen metal služi kao pasivna površina, ometajući njihovu rekombinaciju (Uddin, 2014). U zavisnosti od funkcije metala i poluprovodnika, mesto za naelektrisanje je formirano nakon

njihovog kontakta i izgrađen je potencijal za razdvajanje i transport fotogenerisanih elektron-šupljina parova slično kao u binarnim sistemima poluprovodnika.

4.7.6. „Hvatanje“ elektrona i šupljina

Hvatanje fotogenerisanih elektrona ili šupljina predstavlja još jednu strategiju za redukciju rekombinacije i poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti. Uz odsustvo adekvatnog elektron akceptora ili donora, korak rekombinacije je dominantan i limitirajući korak za vrednost kvantnog prinosa. Od krucijalne važnosti je sprečiti rekombinaciju parova elektron-šupljina. Rastvoreni molekulski kiseonik se obično koristi kao elektron akceptor u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama. Dodatak eksternog oksidanta/elektron akceptora u suspenziju poluprovodnika poboljšava degradaciju organskih polutanata tako što redukuje korak rekombinacije prihvatanjem elektrona u provodnoj zoni; povećanjem koncentracije hidrosil radikala i brzine oksidacije produkata; i generisanjem više radikala i drugih oksidacionih vrsta da ubrzavaju degradacionu efikasnost nastalih produkata (Bahnmann et al., 2007; Wei et al., 2009). Kako su hidrosil radikali značajna reaktivna vrsta koja učestvuje u fotokatalitičkoj reakciji, u mnogobrojnim studijama ispitivani su efekti mnogih elektron akceptora kao što su vodonik peroksid, kalijum bromat ($KBrO_3$) i kalijum persulfat ($K_2S_2O_8$) na fotokatalitičku degradaciju. U svim slučajevima dodatkom oksidanata se značajno povećala brzina razgradnje polutanata nego od strane molekularnog kiseonika. Na primer, H_2O_2 može da „hvata“ fotogenerisane elektrone kako bi se stabilizovali parovi elektron-šupljine (Šema 1):



Dodatni udeo $\bullet OH$ radikala je postignut reakcijom između vodonik peroksida sa e^- i O_2^\cdot (izrazi 4.25 i 4.26) sa kojom se očekuje poboljšanje degradacije polutanata. Međutim višak vodonik peroksida bi reagovao sa $\bullet OH$ radikalima kao što je prikazano u izrazima 4.27 i 4.28.

Uticaj ostalih elektron akceptora kao što su kalijum bromat i kalijum persulfat se može definisati jednačinama 4.29 i 4.30:





Sa druge strane, dodatkom elektron donora (odgovarajućih reagenasa) koji ireverzibilno reaguju sa fotogenerisanim šupljinama valentne zone čime se poboljšava fotokatalitička separacija elektron/šupljina rezultirajući većom kvantum efikasnosti. Biranjem odgovarajućeg *reagensa*, fotogenerisani elektron se može „hvatati“ na površini čestica poluprovodnika gde podleže fotokatalitičkoj reakciji redukcije sa rastvorenim reaktantom.

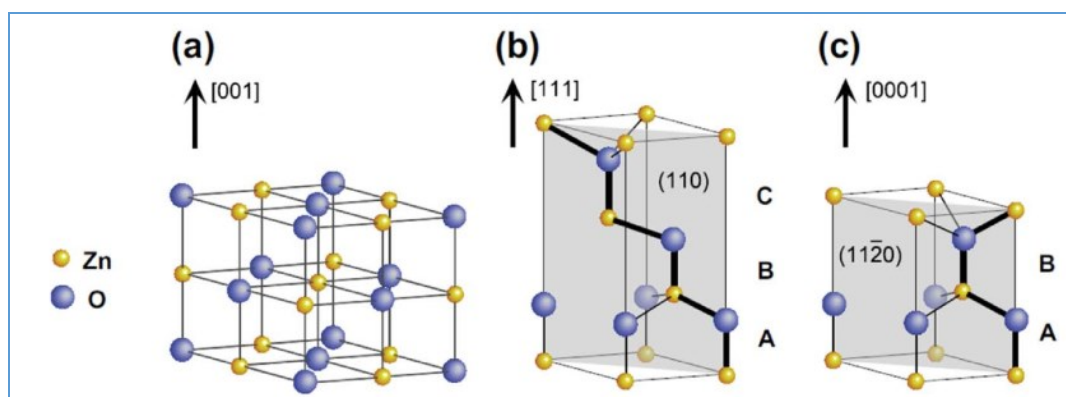
4.7.7. „Hvatanje“ nosilaca naelektrisanja na nepravilnostima

Hvatanje nosilaca naelektrisanja je povezano sa hvatanjem fotogenerisanih elektrona, šupljina ili oboje i predstavlja alternativnu tehniku za suzbijanje rekombinacije i porast životnog veka elektrona i šupljina iznad nanosekundi za efikasnu fotokatalitičku aktivnost poluprovodnika. Tokom pripreme koloidnih i polikristalnih fotokatalizatora, površinske i zapreminske nepravilnosti se prirodno pojavljuju. Nepravilnosti su povezane sa stanjima elektrona na površini koji se razlikuju u njihovoj energiji od zona prisutnih u poluprovodniku. Ova stanja elektrona služe kao hvatači nosilaca naelektrisanja i mogu pomoći u rekombinaciji elektrona i šupljina.

4.8. Cink oksid (ZnO)

Cink oksid predstavlja još jedan poluprovodnički materijal u naučnom smislu zbog svojih optoelektronskih karakteristika.

Cink oksid postoji u tri forme: kubni roksalat, cink blend ili vurcit (slika 4.11). Pod normalnim uslovima, termodinamička stabilna forma cink oksida je vurcit heksangonalne strukture sa parametrima rešetke $a = 3,25 \text{ \AA}$ i $c = 5,2 \text{ \AA}$ (Özgür et al., 2013).



Slika 4.11. Oblici cink oksida: a) roksalt b) cinkblend c) vurcit (Özgür et al., 2013)

Zbog široke energije procepa od 3,37 eV na sobnoj temperaturi (Ong et al., 2018) i visoke vezivne energije eksitona (eng. *exciton binding energy*) od 60 meV, cink oksid poseduje efikasnost emisije eksitona (Chichibu et al., 2006). Cink oksid poseduje visoku mobilnost elektrona od 205 do 400 cm² V⁻¹ s⁻¹, koja je viša od vrednosti TiO₂: 10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹ (Chou et al., 2007; Gonzalez-Valls and Lira-Cantu, 2009).

Jedan od glavnih nedostataka cink oksida je hemijska disocijacija u kiseloj ili jako baznoj sredini (pH>13). Nanostrukturni oblik cink oksida može se pripremiti primenom različitih metoda: hemijsko taloženje isparenja (CVD) (Liu et al., 2000); hidrotermalna sinteza (Song et al., 2008); elektrodepozicija (Skompska and Zarębska, 2014); ili sol-gel metode (Yasuda et al., 2008). Optičke, elektronske i fotokatalitičke karakteristike cink oksida su posledice površinskih i urođenih defekata (Ong et al., 2018).

Nanočestice cink oksida se koriste u mnogobrojne svrhe: senzori (Xu et al., 2000), skladište vodonika (Wan et al., 2004), optički uređaji (Koch et al., 1995), solarne ćelije (Q. Zhang et al., 2008) i u fotokataličkom procesu (Chiu et al., 2010). Fotogenerisani parovi elektron-šupljina u ZnO nastaju i u reakcijama polimerizacije, uključujući *Photo-Kolbe* reakcije. Cink oksid nanočestice se mogu naći u kozmetici kao zaštita od UV zračenja ukremama za sunčanje (Smijs and Pavel, 2011). Primenjuje se i kao poluprovodnik u optoelektronskim uređajima (Đurišić and Leung, 2006). Takođe se koristi i kao materijal u LED (Fan et al., 2013) i laserskim uređajima (Vanmaekelbergh and Van Vugt, 2011).

4.8.1. Mehanizam cink oksid nanostrukturnog katalizatora

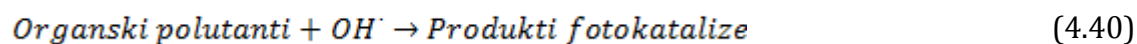
Cink oksid predstavlja poluprovodnik sa povoljnim električnim, mehaničkim i optičkim svojstvima poput TiO₂ (Gharoy Ahangar et al., 2015). Kao i titanijum dioksid, cink oksid ne poseduje antibakterijska svojstva, ali pokazuje dobru fotokataličku aktivnost (Al-Fori et al., 2014). Prema studiji (Liang et al., 2012), troškovi proizvodnje cink oksida su do 75% niži u odnosu na titanijum dioksid i Al₂O₃ nanočestice. Zbog navedenih prednosti, cink oksid je predložen za korišćenje kao fotokatalizator u procesu fotokatalitičke aktivnosti. Prema studiji, (Herrmann, 2010) mehanizam heterogene fotokatalitičke oksidacije primenom cink oksida je objašnjen sledećim koracima:

- Organski polutanti procesima difuzije prelaze iz tečne faze na površinu cink oksida;
- Adsorpcija organskih polutanata na površini cink oksida;
- Reakcije oksidacije i redukcije u adsorbovanoj fazi;
- Desorpcija produkata;
- Uklanjanje produkata iz *interface* regiona.

Hemijskim jednačinama (4.31-4.41) je prikazan mehanizam aktivacije površine cink oksida i njegovo učešće u reakcijama fotokatalitičke degradacije. Kada je površina cink oksida fotoindukovana UV svetlošću sa fotonskom energijom jednakom ili većom od energije eksitacije (E_g), elektroni iz popunjene valentne zone (VB) se transportuju u praznu provodnu zonu (CB). Fotoindukovani proces produkuje elektron-šupljina (e^-/h^+)

parove kao što je prikazano prvom jednačinom 4.31. Formirani elektron-šupljne parovi migriraju do površine cink oksida i učestvuju u redoks reakcijama (jednačine 4.32-4.34) gde vodonik H^+ reaguje sa vodom i hidroksidnim jonima čime se proizvode hidroksil radikali, a elektroni reaguju sa kiseonikom čime se proizvode superoksidni radikal anjoni (jednačina 4.35). Vodonik peroksid može reagovati sa superoksidnim radikalima kako bi se formirali hidroksil radikali (jednačine od 4.36-4.39).

Formirani hidroksilni radikali napadaju polutante koji su adsorbovani na površini cink oksida čime se stvaraju produkti fotokatalize. U najidealnijim slučajevima produkti se transformišu u komponente poput ugljen dioksida, vode i mineralnih kiselina (jednačina 4.41).



Cink oksid je pokazao višu apsorpcionu efikasnost preko velikog dela sunčevog spektra u odnosu na titanijum dioksid. Fotoaktivnost katalizatora je definisana njegovom sposobnošću da formira fotogenerisane parove elektron-šupljina. Jedno od najvećih organičenja cink oksida kao fotokatalizatora je brza rekombinacija generisanih

šupljina što usporava reakcije fotodegradacije. Takođe, cink oksid karakteriše visoka vrednost energije procepa. Stoga, mnogobrojne studije se sprovode sa ciljem poboljšanja optičkih karakteristika za postizanje minimiziranja energije procepa i smanjenja brzine rekombinacije elektron-šupljina parova (Ong et al., 2018).

Fotokatalitička aktivnost katalizatora zavisi i od specifične aktivne površine. Veliku specifičnu površinu ima dvodimenzionalni cink oksid što ga čini adekvatnim kandidatom za fotokatalitički proces (Jang et al., 2006). Velika specifična površina cink oksida omogućuje adsorpciju većeg brojeg molekula akvatičnih mikrokontaminanata i generiše se veći broj hidrosilnih radikala i drugih reaktivnih vrsta koji će napasti veći broj polutanata. Postoji veliki broj prednosti i nedostataka različitih oblika cink oksida u oblasti heterogene fotokatalize.

Prednosti korišćenja nanočestica u procesima fotokatalize jesu njihova laka suspenzija u rastvoru i istaknute performanse s obzirom na veliku specifičnu površinu, dok su nedostaci lako formiranje aglomerata u rastvoru što doprinosi smanjenju aktivne površine, tretman posle fotokatalize je neophodno sprovesti, kompletna regeneracija katalizatora je teška (Zhang et al., 2014). Nanožice (eng. *nanowires*) poseduju veću aktivnu površinu nego nanofilmovi, tretman nakon fotokatalize nije neophodan, niža kristaličnost i više defekata se pojavljuje, dok su nedostaci ograničeni uslovi rasta (eng. *growth*) i niža aktivna površina nego kod nanočestica. Nanofilmovi se odlikuju mogućnostima nanošenja na pojedine supstrate, a tretman posle fotokatalize za uklanjanje fotokatalizatora nije neophodan, dok je nedostatak mala aktivna površina fotokatalizatora (Ong et al., 2018).

U tabeli 4.4 prikazano je poređenje suspendovanog i imobilisanog sistema fotokatalitičkog procesa u pogledu razdvajanja fotokatalizatora, aktivne površine, utroška energije i slično.

Tabela 4.4. Komparacija između suspendovanog i imobilisanog sistema fotokatalitičke razgradnje (Ong et al., 2018)

	<i>Sistem sa suspendovanim nanomaterijalom</i>	<i>Imobilisani sistem fotokatalitičkog procesa</i>
Separacija fotokatalizatora nakon fotokatalize	Regeneracija iskorišćenog fotokatalizatora je neophodna	Regeneracija iskorišćenog fotokatalizatora nije potrebna
Aktivna površina	Veliki aktivna površina za adsorpcione i degradacione procese	Limitirajuća površina za adsorpcione i degradacione procese
Kvantni prinos	Visok kvantni prinos	Pola od vrednosti od suspendovanog sistema
Stabilnost procesa	Nije konzistentan za ponavljanje procesa zbog gubitka mase nanočestica	Mnogo stabilnije za ponavljanje procesa

Utrošak energije	Zahteva manji utrošak energije u poređenju sa imobilizacionim sistemom kako bi se postigao isti stepen degradacije	Zahteva veći utrošak energije u poređenju sa suspendovanim sistemom kako bi se postigao isti stepen degradacije
Aeracija	Nema značaj uticaj na degradaciju	Ima značajan uticaj na efikasnost procesa

4.9. Kalaj dioksid (SnO_2)

Kuplovanjem titanijum dioksida sa drugim poluprovodnikom sa pogodnom pozicijom energetskog procepa (*eng. band edge position*) može dovesti do efikasnog redukovanja rekombinacije fotogenerisanih elektron-šupljina parova. Kada se TiO_2 koristi u kombinaciji sa poluprovodnikom čija je provodna zona nižeg potencijala, sprovodi se transfer elektrona prisutnih u provodnoj zoni TiO_2 do drugog poluprovodnika kako bi se smanjila brzina rekombinacije. Fotokatalička heterogena mešavina $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ je privukla pažnju zbog povećane efikasnosti razdvajanja naelektrisanja i poboljšavanja fotokatalitičke aktivnosti. TiO_2 i SnO_2 su poluprovodnici n-tipa sa energijom procepa većom od 3,0 eV i pokazuju visok apsorpcioni kapacitet (*eng. absorption threshold*) u UV regionu. Zbog niže pozicije provodne zone (*eng. conduction band edge*) kalaj oksida, elektroni se nalaze u SnO_2 , dok se šupljine kreću u suprotnom smeru od elektrona i akumuliraju na česticama TiO_2 , čime se postiže efikasno razdvajanje naelektrisanja. Proces unutrašnjeg transfera naelektrisanja može objasniti efikasniju fotokataličku aktivnost $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (Uddin, 2014).

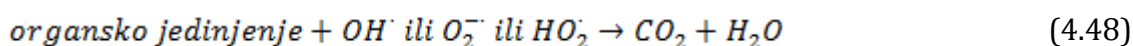
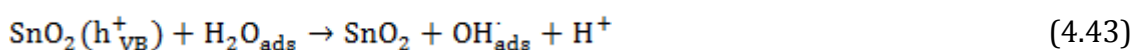
Kalaj dioksid, takođe poznat kao kasiterit, (He and Zhou, 2013), je amfoterna bezbojna čvrsta supstanca. Kalaj dioksid, kao neorganska supstanca pokazuje visoku optičku transparentnost i visoku reflektivnost u infracrvenom regionu i kao materijal je okarakterisan dobrom hemijskom i termalnom stabilnošću (Bouras et al., 2014; Yadav et al., 2018). Zbog povoljnih karakteristika, kalaj dioksid se koristi u mnogobrojne svrhe. Kalaj dioksid se koristi kao katalizator, senzor, kao i materijal transparentnih filmova, infracrvenih ogledala ili kao optoelektronski uređaj (Anandan and Rajendran, 2015). Pored navedenih primena, kalaj oksid zbog svojih snažnih oksidacionih karakteristika poseduje visok potencijal ka eliminaciji različitih emergentnih polutanata iz vodenih medijuma.

Kristalna struktura kalaj oksida je slična rutil fazi titanijum dioksida (Dou and Persson, 2013). Visoka energija procepa SnO_2 od 3,6 eV odgovara fotoaktivaciji u UV regionu elektromagnetnog spektra što čini ovaj materijal pored ZnO efikasnim fotokatalizatorom za degradaciju velikog broj organskih polutanata (Ahmed et al., 2011). Modifikacijom metalnih oksida redukuje se energija procepa i elektromagnetno zračenje sa nižom energijom se može koristiti za aktivaciju katalizatora. Kalaj oksid poseduje mnogo pozitivnih osobina, kao što su niska električna otpornost, visoka električna konduktivnost i optička transparentnost u vidljivom regionu elektromagnetnog polja (Mistry et al., 2016). U poređenju sa drugim poluprovodnicima, foto anode od SnO_2 imaju mnoge prednosti u materijalima poput sintetizovanih solarnih ćelija kao što su visoka otpornost ka rekombinaciji, brži transport naelektrisanja i raspodela čestica, koji značajno utiču na fizičke osobine oksida (Azam et al., 2010; Xi and Ye, 2010).

Proces fotokatalize sa kalaj dioksidom je prikazan na šemi (4.42 – 4.48) u jednostavnijoj formi (Al-Hamdi et al., 2015). Početak procesa započinje aktivacijom fotokatalizatora i formiranjem elektron-šupljina parova e^-h^+ (jednačina 4.42).

Formirani parovi migriraju na površini metalnog oksida i generišu visoko reaktivne radikale.

Dok formirane pozitivne šupljine generišu hidroksilne radikale ili kroz reakcije adsorbovanu vodu (jednačina 4.43) ili hidroksil anjon (jednačina 4.44), elektroni izazivaju formiranje anjona peroksi radikala (ili hidroperoksil radikala jednačina 4.45) tokom reakcije sa rastvorenim kiseonikom. Radikali anjoni postaju protonovani i formiraju visoko reaktivne hidroperoksil radikale uz prisustvo vodonika H^+ (jednačina 4.46) ili vode (jednačina 4.47) (Gaya and Abdullah, 2008). Sledećim hemijskim jednačinama je prikazano formiranje radikalnih vrsta tokom aktivacije fotokatalizatora kalaj oksida:



4.9.1. Aplikacija nedopiranog kalaj oksida u fotokatalitičkoj razgradnji organskih polutanata

Iako su mnogobrojna istraživanja pokazala visoku fotokatalitičku efikasnost u razgradnji emergentnih polutanata, neki od autora su istraživali potencijal čistog, nedopiranog kalaj dioksida u fotokatalitičkoj razgradnji. Nanokristali kalaj oksida, su korišćeni za degradaciju rodamin B boje. Redukcija od 100% rodamin B boje je postignuta nakon 150 minuta (Tammina and Mandal, 2016; Wu et al., 2009)). Slični rezultati su dokazani i u drugim studijama gde je degradacija rodamina B dostigla 95% nakon ekspoziciji UV zračenju od jednog časa (Sangami and Dharmaraj, 2012). Nedopirane nanočestice kalaj oksida su primenjivane za degradaciju i drugih boja kao što su metilen plavo, eozin Y (Diallo et al., 2016), kongo crvene (Haritha et al., 2016), violet 4 boje (Tammina and Mandal, 2016).

4.9.2. Poboljšanje efikasnosti SnO₂

Bez obzira na efikasnost kalaj dioksida za fotokatalitičku razgradnju, praktična primenljivost čistog materijala je ograničena zbog velike energije aktivacije jedinjenja (ekvivalentne zračenju UV svetlošću) i brze rekombinacije fotogenerisanih elektrona (e⁻ CB) i elektronskih šupljina (h⁺ VB) (Yang et al., 2010). Da bi se fotokatalizatori mogli primenjivati u industrijske svrhe i da bi se poboljšala fotokatalitička aktivnost, neophodno je inhibirati proces rekombinacije između elektron-šupljina (Štengl et al., 2009).

Nanokompozitni materijal formiran dopiranjem cink oksida sa kalaj dioksidom (ZnO/SnO₂), je primenjivan za degradaciju metil oranž boje pod UV svetlošću. Prema studijama temperatura kalcinacije ima veliki uticaj na veličinu čestica i kompozitni materijali su pokazali bolju fotokatalitičku aktivnost za degradaciju metil oranža nego kao pojedinačni poluprovodnici (Zhang et al., 2005). Mezoporni kalaj dioksid dopiran sa cink oksidom (m-SnO₂/ZnO) je korišćen za analizu fotokatalitičke aktivnosti za uklanjanje rodamina B pod UV zračenjem. Efikasnost fotokatalitičke aktivnosti je mnogo veća u odnosu na pojedinačni cink oksid (Wen et al., 2007). Čak i mala koncentracija ZnO ima pozitivan efekat na fotokatalitičke aktivnosti kalaj dioksida. Poboljšana fotokatalitička aktivnost u degradaciji boje pod UV zračenjem se može objasniti činjenicom da nanostrukturalna mešavina dva oksida ZnO i SnO₂ poboljšava separaciju elektron-šupljina parova (Zhang et al., 2010).

4.10. Indijum oksid (In₂O₃)

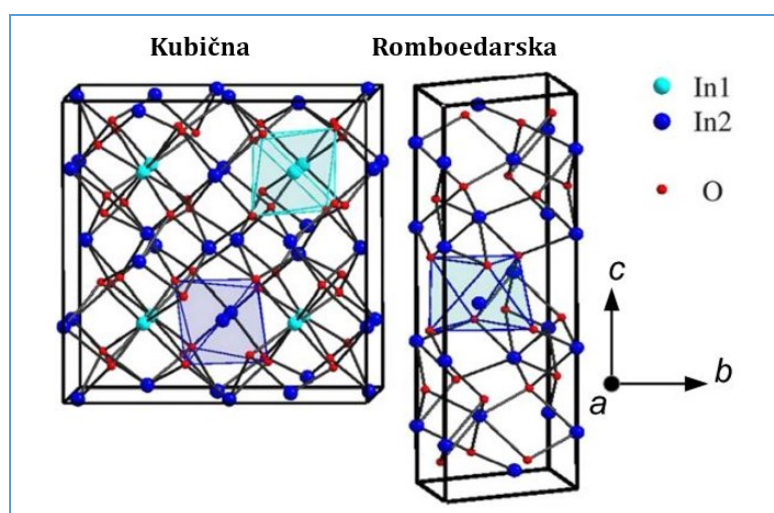
Indijum oksid je materijal sa jedinstvenim optičkim i elektronskim osobinama. Indijum oksid se koristi u različite svrhe, kao senzor za gasove (Huang and Lin, 2012; Zai et al., 2013), u katalizi (Ghuman et al., 2015) i fotoelektrohemijskom prečišćavanju voda (Gan et al., 2013). Najčešće se definiše kao prozirni provodni oksid (*eng. transparent conductive oxide (TCO)*) (Sun et al., 2010). Predstavlja formu koja dopirana sa kalajem, indijum-kalaj oksid, je najčešće korišćena zbog visoke transparentnosti i električne konduktivnosti. Koristi se kao provodljivi premaz na LCD ravnim ekranima sa ravnim, organskim diodama (OLED), solarnim ćelijama, funkcionalnim staklima i energetski efikasnim prozorima (Yarema et al., 2012). Nanodimenzioni indijum oksid je detaljno istražen kao gasni senzor zasnovan na provodljivosti, posebno za detekciju etanola i vodonik sulfida (Lee et al., 2013; Sucheá et al., 2006; Zhang et al., 2018). Zbog svojih optičkih karakteristika, visoke koncentracije nosioca ($\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$) i velike pokretljivosti ($\sim 130 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$) upotreba indijum oksida je raznovrsna u odnosu na druge metalne okside (Chang et al., 2007; Pawar et al., 2018).

In₂O₃, poluprovodnik sa direktnom energijom procepa od 3,6 eV i indirektnom energijom procepa od 2,8 eV se pokazao efikasnim oksidom za širenje spektra apsorpcije oksidnih poluvodničkih fotokatalizatora iz UV regiona u vidljivo područje (Lv et al., 2010; Mu et al., 2012). Indijum oksid je poluprovodnik n-tipa koji ima direktnu optičku energiju procepa u opsegu od 2,8 do 3,5 eV. Istraživanja u polju fotokatalize primenom indijum oksida su pokazala visok potencijal zbog visoke optičke apsorpcije u

UV-VIS regionu, stabilnosti u akvatičnom medijumu, prilagodljivih fizičko hemijskih osobina i niske toksičnosti (M. Shao et al., 2017). Ovim osobinama se indijum oksid pokazao kao pogodan kandidat za primenu u fotokatalitičkoj degradaciji. Indijum oksid se ne mora primenjivati kao samostalni fotokatalizator u vidljivom delu spektra, nego i u kombinacijisa drugim katalizatorima visoke energije procepa.

Kristalna struktura indijum oksida - kristalizuje u stabilnu kubičnu *bixbyite* strukturu sa parametrom rešetke $a = 10,117 \text{ \AA}$ (Karazhanov et al., 2007).

Metastabilan oblik indijum oksida je romboedarski polimorf sa parametrima rešetke $a = 5,487 \text{ \AA}$, $c = 14,510 \text{ \AA}$ (Karazhanov et al., 2007; Wang et al., 2008). Na slici 4.12 su prikazani kristalni oblici indijum oksida.

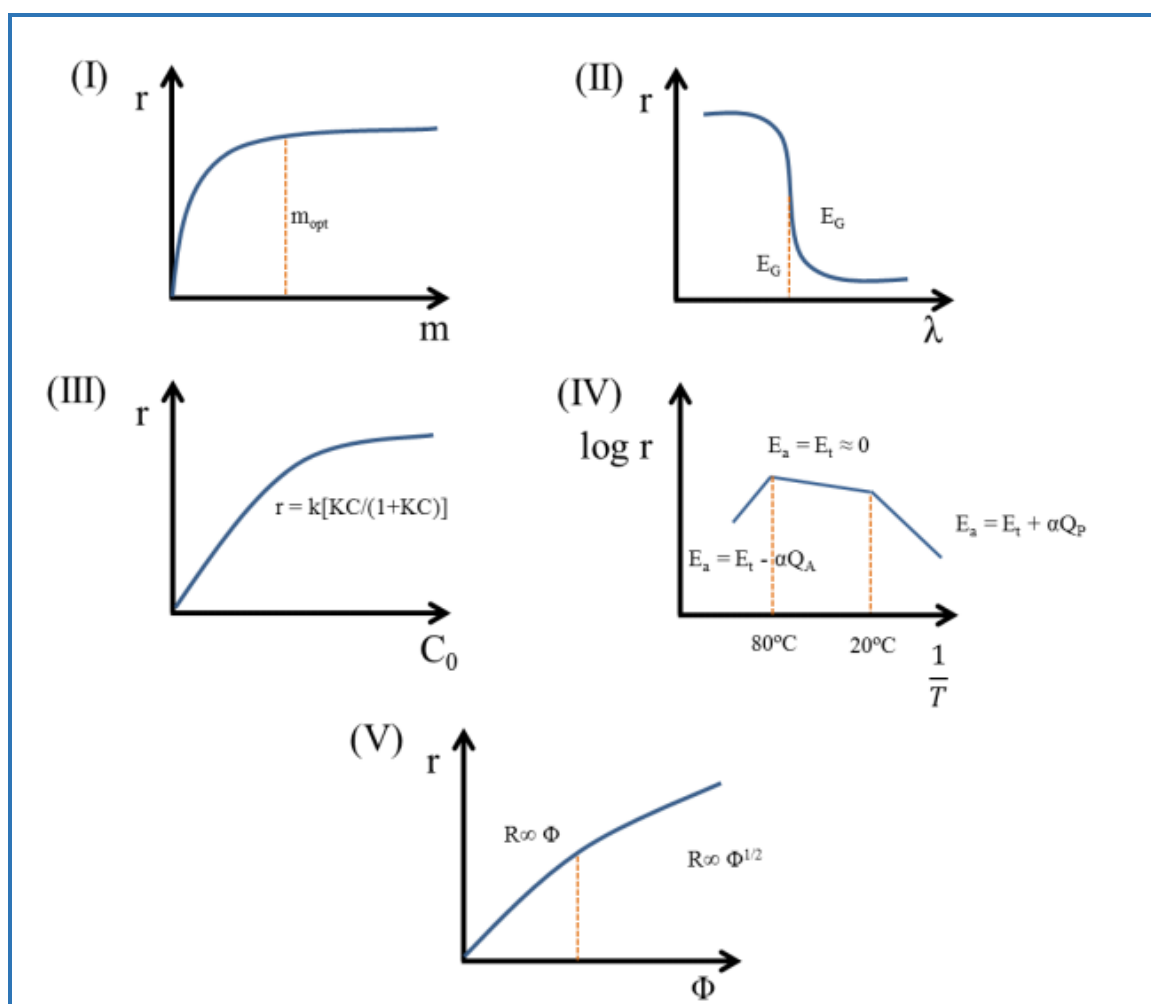


Slika 4.12. Kristalna struktura stabilnog kubičnog *bixbyite* i metastabilnog romboedarskog polimornog oblika indijum oksida (Karazhanov et al., 2007; Wang et al., 2008)

U radu (Mu et al., 2012) formiran je spinovanjem elektrona i solvotermalnim procesom, jednodimenzionalni nanomaterijal od mešavine indijum oksida i titanijum dioksida sa visokom fotokatalitičkom aktivnošću pod vidljivom svetlošću. Upoređujući sa čistim nanovlaknima titanijum dioksida, efikasnost degradacije *rodamina B* je poboljšana od 11 % do 90 %. Smatra se da je poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti postignuto zbog velike aktivne površine čime je omogućen kontakt nanomaterijala sa organskim kontaminantima i povoljna struktura energije procepa koja može poboljšati vreme prenosa naelektrisanja pomoću efikasnog razdvajanja naelektrisanja i poboljšanja efikasnosti interfacijalnog transfera do adsorbovanog supstrata. Takođe, jednodimenzionalni nanomaterijal formiran od indijum oksida i ugljeničnih nanovlakana može dovesti do poboljšane fotokatalitičke aktivnosti pod vidljivom svetlošću (Mu et al., 2012).

5. PARAMETRI KOJI UTIČU NA FOTOKATALITIČKI PROCES

Određivanje efikasnosti dekompozicije organskih emergentnih polutanata poput farmaceutskih aktivnih jedinjenja predstavlja kompleksan zadatak koji obuhvata veliki broj parametara koji se moraju ispitati. Parametri koji utiču na fotokatalitički proces su: početna koncentracija polutanta, koncentracija nanomaterijala kao fotokatalizatora, pH vrednost, intenzitet svetlosti, talasna dužina svetlosti, temperatura i prisutnost elektron akceptora (Friedmann et al., 2010). Pored osnovnih parametara, veličina čestica i površina fotokatalizatora su od značaja za fotokatalitički proces. Na slici 5.1 je prikazan uticaj različitih parametara na brzinu odvijanja fotokatalitičkih reakcija.



Slika 5.1. Uticaj različitih parametara na brzinu fotokatalitičke degradacije (r – brzina reakcije; m – masa katalizatora; m_{opt} – optimalna masa fotokatalizatora; E_g – energija procepa; λ – talasna dužina; c_0 – početna koncentracija polutanta; E_a – prividna energija aktivacije; E_t – stvarna energija aktivacije; Q_a – količina toplota reaktanta; Q_p –

količina toplote produkta; α -koeficijent; T - temperatura; Φ – radijalni fluks) (Herrmann, 2010)

5.1. Kristalna struktura, oblik, veličina i površina fotokatalizatora

Struktura katalizatora predstavlja značajan faktor u fotokatalitičkoj degradaciji. Kako je već rečeno, titanijum dioksid se javlja u tri forme: anatas, rutil i brukit. Najatraktivniji oblik titanijum dioksida je anatas forma zbog karakteristika kao što su stabilnost, pozicija provodne zone, viši stepen hidroksilacije i adsorpcione moći (Gnanasekaran et al., 2015; Khan et al., 2014). Morfologija nanomaterijala predstavlja bitan faktor u procesu fotokatalize, jer utiče na efikasnost degradacije (Saravanan et al., 2011; Wang et al., 2007, 2008). Karakter prisutnih hemijskih veza, njihova jačina i prostorni raspored koji su odgovorni za uspostavljanje odgovarajuće kristalne faze utiču na sve bitne fizičke i hemijske karakteristike katalizatora. Nanomaterijali zbog visoke aktivne površine i male veličine čestica pokazali su bolju efikasnost u fotokatalitičkim reakcijama u odnosu na *bulk* materijale. Ukoliko se uporedi „*bulk*“ titanijum dioksid, nano titanijum dioksid se pokazao efikasnijim fotokatalizatorom u procesima prečišćavanja otpadnih voda i mogućnostima ponovne upotrebe zbog veličine čestica (Cernuto et al., 2011; Han et al., 2014). Ukoliko je veličina čestica fotokatalizatora mala, veliki broj atoma akumulira se na površini fotokatalizatora čime se površina fotokatalizatora povećava. Samim tim povećava se broj aktivnih mesta na površini i brzina prenosa fotogenerisanog para čime se postiže veća katalitička aktivnost (Cernuto et al., 2011). Fotokatalitičke redoks reakcije se odvijaju na površini fotokatalizatora, stoga osobine površine fotokatalizatora imaju značajan uticaj na efikasnost fotokatalitičkog materijala (M. M. Khan et al., 2015; Saravanan et al., 2013). Istraživanja su pokazala da cink oksid sferičnog oblika zbog veće aktivne površine ima veći fotokatalitički potencijal u odnosu na cink oksid vretenastog i štapićastog oblika (Saravanan et al., 2013).

5.2. Uticaj temperature

U fotokatalitičkom sistemu, sobna temperatura je dovoljna za aktivaciju fotoreakcije, tako da je prava aktivaciona energija E_t nula, dok prividna aktivaciona energija E_a je definisana kao minimalna količina energije koja je neophodna za promociju fotoelektrona iz centara provodne zone fotokatalizatora. Prividna aktivaciona energije se definiše *Van't Hoff-Arrhenius* jednačinom koja je definisana preko konstante brzine reakcije (k) i temperature reakcije:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (5.1)$$

Gde je: k je konstanta brzine, E_a prividna aktivaciona energija, R je univerzalna gasna konstanta, T je temperatura reakcije, i A je pre-eksponencijalni faktor.

Veliki broj istraživanja je sproveden sa ciljem određivanja uticaja temperature na fotokatalitički proces (Malato et al., 2009; Rajeshwar et al., 2008; Rehman et al., 2009).

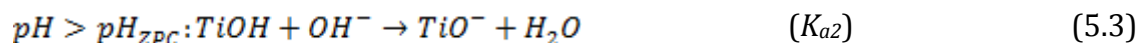
Porastom temperature iznad 80 °C tokom fotokatalitičke aktivnosti titanijum dioksida, poboljšana rekombinacija elektron-šupljina i desorpcija adsorbovanih vrsta reaktanata se postiže, čime dolazi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti. Zavisnost stope degradacije od temperature se ogleda u nižoj vrednosti energije aktivacije (5– 20 kJ mol⁻¹) u odnosu na vrednost klasičnih termalnih reakcija. Zbog apsorpcije fotona, toplota nije potrebna za fotokatalitičke sisteme i samim tim efiksana primena fotokatalitičkih procesa se može postići na sobnoj temperaturi. Optimalna temperatura fotokatalitičkog procesa u slučaju primena titanijum dioksida je definisana u opsegu od 20 do 80 °C. Optimalni temperaturni opseg zavisi od primene materijala u fotokatalitičkoj degradaciji koje su okarakterisane različitim vrednostima energije aktivacije (Chatterjee and Dasgupta, 2005).

5.3. Uticaj vrednosti pH

U fotokatalitičkim reakcijama, pH vrednost predstavlja faktor od vitalnog značaja. Naučna istraživanja su pokazala da promena vrednosti pH utiče na efikasnost dekompozicije organskih polutanata (Castillo-Ledezma et al., 2011; Kazeminezhad and Sadollahkhani, 2016; Reza et al., 2017). pH vrednost utiče na naelektrisanje površine fotokatalizatora, stopu formiranja radikala i veličine agregata formiranih od nanočestica (Gaya and Abdullah, 2008). Aglomeracija nanočestica se dešava pod uticajem *Van der Waalsovih* sila kada je pH vrednost ispod tačke nultog naelektrisanja pH_{zpc} (eng. *zero point charge*) (Rosal et al., 2008). Tačka nultog naelektrisanja (pH_{zpc}) se definiše kao pH vrednost na kojoj je površina fotokatalizatora nenaelektrisana (Malato et al., 2009). Za titanijum dioksid tipa *Degusa P25*, vrednost pH_{zpc} je 6,25 (Hoffmann et al., 1995), ali u zavisnosti od načina proizvodnje titanijum dioksida vrednost pH_{zpc} može biti između 4,5 < pH_{zpc} < 7 (Malato et al., 2009).

Na pH vrednostima koje su niže od pH_{zpc} , površina katalizatora je u protonovanoj formi kao što su $TiOH_2^+$, čime se prouzrokuje aglomeracija čestica TiO_2 , smanjuje se apsorpcija fotona i redukuje adsorpcija supstrata na površini koji se takmiči sa Cl^- anjonima od HCl (primer jake kiseline) za adsorpciju na površinu katalizatora. Na višim vrednostima pH nego pH_{zpc} , površina je deprotonovana i postaje negativno naelektrisana, TiO^- i Na^+ od $NaOH$ (primer jake baze) se takmiče za adsorpciona mesta na površini fotokatalizatora.

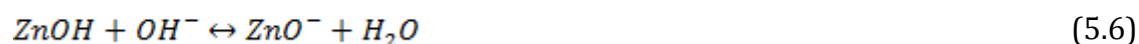
Površina katalizatora je pozitivno naelektrisana kada je $pH < pH_{zpc}$ (protonovan oblik) i negativno naelektrisana kada je $pH \geq pH_{zpc}$ (deprotovan oblik). Reakcije su prikazane jednačinama 5.2 i 5.3:



gde su: K_{a1} i K_{a2} konstante u kiselom i baznom medijumu, respektivno. Na osnovu navedenih izraza, vrednost pH_{zpc} za TiO_2 se može izraziti preko jednačine 5.4.

$$pH_{zpc} = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2} \quad (5.4)$$

Kiselo-bazna ravnoteža u slučaju cink oksida je prikazana hemijskim jednačinama 5.5 i 5.6.



U kiseloj sredini, aglomeracija titanijum dioksid čestica prouzrokuje smanjenje aktivne površine dostupne za fotokatalitičke reakcije. Pozitivno naelektrisane šupljine su prisutne pod kiselim uslovima, dok se hidroksil radikali javljaju kao dominantna reaktivna vrsta u neutralnoj ili baznoj sredini. Obe vrste su značajne za dekompoziciju širokog dijapazona organskih polutanata. Različita stanja polutanta na različitim pH vrednostima izazivaju kompleksne interakcije sa hidrofilnim/hidrofobnim karakterom titanijum dioksida, koji varira sa promenom pH vrednosti. Mnoga istraživanja u polju fotokatalitičke razgradnje farmaceutskih jedinjenja su fokusirana na primeni fotokatalizatora bez modifikacija pH (Rihaymee, 2013).

Vrednost pH_{zpc} fotokatalizatora se menja sa porastom prisutnosti metala preko površine, tako da pH_{zpc} uzoraka koji sadrže Cr, Mo, V i W preko površine titanijum dioksida vodi do vrednosti koja odgovara kiseloj sredini za razliku od čistog TiO_2 . Ovo ponašanje dovodi do generisanja kiselih vrsta kao što su CrO_3 , MoO_3 , V_2O_3 ili WO_3 , ali za Co, Cu, Fe preko TiO_2 , pH_{zpc} se kreće ka većim vrednostima, koje redukuju stanje metala koji se ponašaju kao ko-katalizatori (Rihaymee, 2013).

Na niskim pH vrednostima, pozitivne šupljine postaju glavna oksidaciona vrsta. Međutim, na neutralnoj ili visokoj pH vrednosti, hidroksil radikali se smatraju predominantnom vrstom, ali pri jako velikim pH vrednostima, odbojne sile između $-OH$ i

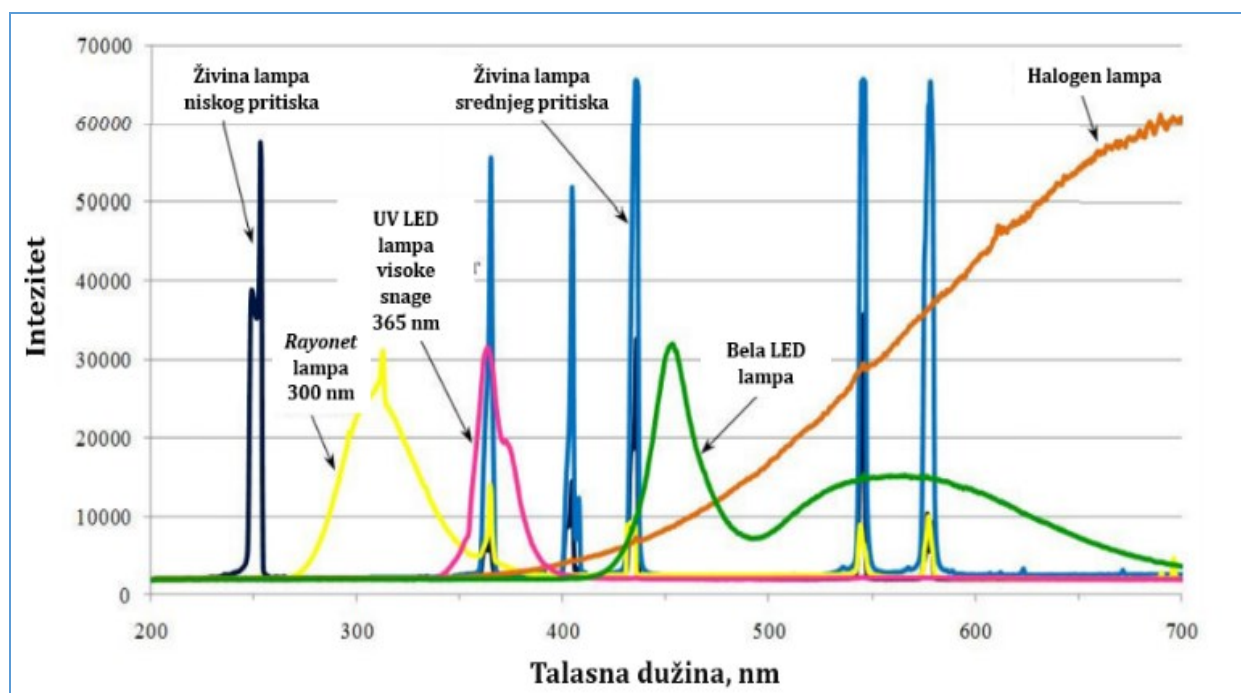
negativno naelektrisane površine su povećane, čime se smanjuje mogućnost formiranja hidroksil radikala i redukuje se brzina reakcije (Rihaymee, 2013).

5.4. Izvor svetlosti

5.4.1. Vrsta lampe

Izbor optimalnog izvora zračenja je jedan od najvažnijih parametara u oblastima istraživanja fotokatalitičkog procesa. U slučaju primene rutil i anatas oblika titanijum dioksida talasna dužina zračenja je neophodno da bude manja od 380-387 nm, kako bi se površina fotokatalizatora aktivirala. Da bi se sprovedla fotokatalitička dekompozicija ciljanog polutanta neophodno je da zračenje u UV oblasti bude λ od 100-400 nm. Konvencionalne lampe poput živine lampe su dosta istražene u oblasti fotokatalize (Chevremont et al., 2013), dok su poslednjih godina istraživanja fokusirana na primeni LED lampi (Song et al., 2016).

Na slici 5.2 su prikazane spektralne distribucije različitih lampi.



Slika 5.2. Spektralne distribucije različitih lampi (Shvydkiv, 2012)

5.4.2. UV živine lampe

Izlazna svetlost zavisi od koncentracije žive u gasnoj fazi, kao i od napona pare žive (Derks, 2010). Lampe niskog pritiska (0,1 Pa) proizvode monohromatsku svetlost na 254 nm, dok lampe srednjeg pritiska (100 kPa do nekoliko hiljada kPa) imaju veći emisioni spektar u opsegu od 200 nm do 800 nm (Derks, 2010). Širok spektar lampi srednjeg pritiska efikasno uklanja mikropolutante direktno fotolizom. Lampe nižeg pritiska mnogo efikasnije generišu hidroksilne radikale nego lampe srednjeg pritiska.

Još jedan od nedostataka primene živinih lampi srednjih pritiska je primena veće snage, stoga je njihova efikasnost da transformišu električnu energiju u UV svetlost znatno niža u odnosu na lampe nižeg pritiska (Ijpelaar et al., 2010).

5.4.3. UV LED lampe

Svetlost se, kod ovih lampi, emituje primenom napona/struje na odgovarajući poluprovodnički materijal. Elektroni i šupljine se generišu u provodnoj i valentnoj zoni, i oslobađa se energija u vidu svetlosti prilikom rekombinacije. UV LED lampe imaju više prednosti u odnosu na tradicionalne živine lampe kao što: veća efikasnost konvertovanja struje u svetlost, duži životni vek (do pet puta u odnosu na živine lampe), podesiva talasna dužina i trenutno isključivanje (Martín-Sómer et al., 2017; Song et al., 2016). Pored navedenih prednosti, primenom LED lampi izbegava se primena žive koja je prepoznata kao toksična supstanca (Martín-Sómer et al., 2017). Glavni nedostatak primene LED lampi je niža efikasnost uklanjanja polutanta u odnosu na živine lampe (Kim et al., 2016; Levine et al., 2011).

5.5. Uticaj intenziteta svetlosti

Titanijum dioksid ima veliki energetske procep od 3,2 eV koji može absorbovati svetlost u UV regionu, odnosno fotone odgovarajuće energije (Reza et al., 2017). S druge strane, brzina reakcije degradacije primenom titanijum dioksida varira u zavisnosti od intenziteta svetlosti: brzina degradacije raste sa porastom intenziteta svetlosti u opsegu od 0 do 20 mW cm⁻². Brzina reakcije se smanjuje na visokim vrednostima intenziteta svetlosti, jer dolazi do povećanja rekombinacije elektron-šupljina na površini fotokatalizatora.

Prevelika vrednost intenziteta svetlosti unapređuje rekombinaciju elektron-šupljina što prouzrokuje smanjenje vrednosti brzine reakcije degradacije polutanta (Akpan and Hameed, 2009; Chatterjee and Dasgupta, 2005; Malato et al., 2009; Reza et al., 2017). Brzina fotokatalitičke reakcije raste sa porastom intenziteta svetlosti sve do optimalne vrednosti. Uticaj intenziteta na fotokatalitički proces se može analizirati u tri stupnja:

- Nizak intenzitet svetlosti: formiranje reakcija između elektrona-šupljina (e^-/h^+) je dominantno u odnosu na njihovu rekombinaciju. Vrednost brzine reakcije linearno raste sa intenzitetom svetlosti.
- Intenzitet svetlosti srednje vrednosti: formiranje i rekombinacija su u kompetitivnom stanju. Vrednost brzine reakcije linearno raste sa kvadratnim korenom intenziteta svetlosti.
- Intenzitet svetlosti visoke vrednosti: brzina reakcije ne varira u odnosu na intezitet svetlosti do optimalne vrednosti (Zheng et al., 2017).

Svetlost adsorbovana od strane fotokatalizatora ili reaktanata se definiše preko kvantnog prinosa, Φ_λ koji predstavlja odnos brzine reakcije, r (broj molekula konvertovanih u sekundi) i fotonskog fluksa φ upadne svetlosti (broj fotona u sekundi koje apsorbuje površina katalizatora) (Herrmann, 2010).

Kvantni prinos (Φ) se definiše i kao broj molova molekula (N_{mol}) koji podlažu fotoreakciji u odnosu na broj kvanta (N_{foton}) koji su adsorbovani od strane fotokatalizatora prema sledećim formulama (Ökte et al., 2000).

$$\Phi_\lambda = \frac{N_{mol} \left(\frac{\text{molekula}}{s} \right)}{N_{foton} \left(\frac{\text{Einstein}}{s} \right)} = \frac{\text{Brzina reakcije} \left(\frac{\text{mol}}{s \cdot L} \right) \cdot V(L)}{I_{apsorpcija} \left(\frac{\text{Einstein}}{s} \right)}$$

$$\Phi_\lambda = \frac{\text{Brzina reakcije}}{\text{Brzina apsorpcije fotona}} \quad (5.7)$$

U heterogenim fotokatalitičkim reakcijama, određivanje kvantnog prinosa metalnih oksida kao što je titanijum dioksid je teško zbog toga što čestice katalizatora apsorbuju, rasipaju ili transmituju upadnu svetlost. Ovo se naziva stvarna kvantna efikasnost (Φ), dok se prividna kvantna efikasnost (Φ_s) definiše kao funkcija ukupnog upadnog intenziteta svetlosti od izvora.

Optimalna vrednost kvantnog prinosa je jedan ($\Phi_\lambda=1$) koja zavisi od sposobnosti apsorbovane vrste ili hromosfera da apsorbuju fotone što dovodi do generisanja produkata. Međutim, većina fotoreakcija imaju kvantni prinos manji od 1 ($\Phi_\lambda < 1$), zbog pojave fotofizičke deaktivacije, dok kad je kvantni prinos veoma nizak ($\Phi_\lambda < 0,01$) dolazi do sporijeg procesa konverzije supstrata do produkata. Ponekad je kvantni prinos mnogo veći od jedan ($\Phi_\lambda \gg 1$). Promena vrednosti kvantnog prinosa zavisi od uslova fotoreakcije, kao što su tip i koncentracija supstrata, vrste fotokatalizatora, dopiranja fotokatalizatora metalom, inteziteta svetlosti, talasne dužine apsorbovanog zračenja, vrste nosećeg gasa i mehanizama reakcije (Gao et al., 2002; Rihaymee, 2013; C. Wang et al., 2002). Neki od uslova koji utiču na vrednosti kvantnog prinosa:

- Razlika u kristalnoj strukturi, veličini, obliku čestica fotokatalizatora.
- Razlika u gustini -OH grupa na površini fotokatalizatora i broj adsorbovanih molekula vode na površini fotokatalizatora.
- Razlika u prirodi i broju zauzetih mesta na površini i u rešetki.
- Adsorpciono-desorpcione karakteristike površine katalizatora (Ahmed, 2018).

5.6. Uticaj koncentracije fotokatalizatora

Koncentracija fotokatalizatora utiče na efikasnost fotokatalitičkog procesa. Ukoliko postoji porast mase fotokatalizatora, broj aktivnih mesta na površini poluprovodnika raste i samim tim se povećava i broj nastalih reaktivnih vrsta kao što su hidroksilradikali $\text{OH}\cdot$ i superoksid O_2 -radikali (Malato et al., 2009; Rajeshwar et al., 2008). Kao rezultat porasta mase, dolazi i do porasta brzine fotokatalitičke reakcije.

Međutim brzina razgradnje polutanta nije uvek direktno proporcionalna sa koncentracijom fotokatalizatora (Méndez-Arriaga et al., 2008). Ukoliko je masa fotokatalizatora iznad optimalne vrednosti, brzina fotokatalitičke reakcije opada zbog smanjenja prodiranja svetlosti u rastvor. Izbor optimalne koncentracije nanomaterijala je od krucijalne važnosti za postizanje maksimalnog procenta degradacije i sprečavanje pojave sedimentacije nanočestica. Koncentracija tradicionalnog titanijum dioksida je najčešće ispitivani parametar u mnogim naučnim studijama za degradaciju različitih farmaceutskih jedinjenja. Naučna istraživanja su pokazala da su koncentracije titanijum dioksida tipa *Degussa P25* u opsegu od 0,01 do 1 g L⁻¹ dovoljne za zadovoljavajuću degradaciju farmaceutskih komponenata (Dalrymple et al., 2008). Optimalna koncentracija nanomaterijala zavisi i od geometrije fotoreaktora, talasnih dužina i intenziteta svetlosti (Blanco-Galvez et al., 2007; Kanakaraju, 2013).

5.7. Koncentracija mikropolutanta u otpadnoj vodi

Koncentracija polutanata utiče na efikasnost uklanjanja mikropolutanata iz kompleksnih vodenih matriksa (Chatterjee and Dasgupta, 2005; Malato et al., 2009; Rajeshwar et al., 2008; Rehman et al., 2009).

Porast početne koncentracije analiziranog polutanta rezultira redukcijom efikasnosti degradacije. Redukcija dekompozicije polutanta se dešava iz više razloga kada je u pitanju primena TiO_2 : adsorpcija je fenomen koji se javlja kao jedan od koraka prilikom fotokatalize i stoga je površina nanomaterijala primenom većih koncentracija polutanata brže prekrivena što dovodi do redukcije brzine degradacije; tokom fotokatalitičkog procesa dolazi do formiranja intermedijera koji utiču na brzinu fotokatalitičke razgradnje; generisanje i kretanje formiranih elektron-šupljina parova i njihove reakcije sa polutantom utiču na brzinu celokupne fotokatalitičke reakcije (Carp et al., 2004). U slučaju primene nižih vrednosti koncentracije polutanta, brzina razgradnje linearno raste sa koncentracijom kako je dominantni proces reakcija formiranih elektron-šupljina parova sa polutantom, dok prilikom primene većih koncentracija polutanta, primarni korak u fotokatalizi je formiranje fotogenerisanih elektron-šupljina parova, samim tim dolazi do sporog porasta brzine razlaganja, što može dovesti do konstantne brzine fotokatalitičke degradacije u funkciji koncentracije za dati vremenski period. Pored navedenih razloga, priroda polutanta utiče na efikasnost fotokatalitičke dekompozicije (Gaya and Abdullah, 2008).

5.8. Elektron akceptori

Nepovoljna rekombinacija elektron-šupljina u fotokatalizi utiče na ukupnu degradacionu efikasnost. Jako brza rekombinacija fotogenerisanih parova elektron-šupljina nakon ekscitacije u femto, piko i nanosekundama prouzrokuje nizak kvantni prinos (<10 %) u slučaju primene titanijum dioksida.

Kako bi se prevazišao ovaj nedostatak dodatak elektron akceptora predstavlja značajan korak (Friedmann et al., 2010). Dodatak elektron akceptora može poboljšati efikasnost fotokatalitičke degradacije na više načina: hvatajući elektrone čime se redukuje fenomen rekombinacije; produkuje se više slobodnih radikala i drugih oksidacionih vrsta; prevazilazi se problem niske koncentracije kiseonika; i dovodi do povećanja brzine oksidacije formiranih fotokatalitičkih produkata (Fujishima et al., 2008). Uloga molekulskog kiseonika O_2 je generisanje reaktivnih vrsta kao što su vodonik peroksid H_2O_2 , superoksidni radikal $O_2^{\bullet-}$ ili poboljšanje razdvajanja naelektrisatnja unutar površine titanijum oksida, kao i učestvovanje u fotokatalitičkim reakcijama (Fujishima et al., 2008; Kanakaraju, 2013). Ukoliko je kiseonik konstantno prisutan u fotokatalitičkim reakcijama, može se pretpostaviti da je pokrivenost titanijum dioksida kiseonikom konstantna. Kiseonik može reagovati sa elektronima koji se nalaze u provodnoj zoni i na taj način dolazi do formiranja superoksidnih radikalnih anjona koji mogu direktno da degradiraju farmaceutske komponente na površini nanostrukturnog fotokatalizatora ili da učestvuju u formiranju vodonik peroksida, što je prikazano hemijskim jednačinama:

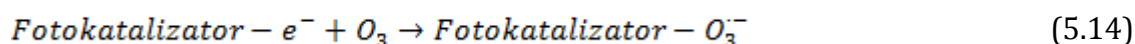
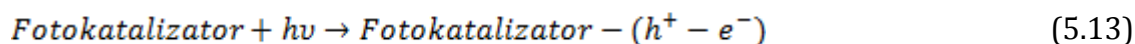


Dodatak neorganskih oksidanata kao što su vodonik peroksid ili kalijum peroksidisulfat kao elektron akceptora dovodi do ubrzavanja degradacionog postupka u fotokatalizi reagujući sa elektronima iz provodne zone ili do formiranja hidroksil radikala HO^{\bullet} ili hidrosidnih anjona prema sledećim jednačinama:



Efekat prisutnosti vodonik peroksida u fotokatalitičkim procesima se ogleda u dodatku oksidacionih vrsta ili u smanjenju rekombinacije parova elektron-šupljina. Studije su pokazale da viša i niža koncentracija H_2O_2 može da izazove značajan uticaj na brzinu razlaganja ciljanog polutanta. Prevelika primena H_2O_2 može se ponašati kao „hvatač“ (eng. *scavenger*) hidroksilnih radikala ili može biti u kompetitivnom adsorpcionom sistemu sa organskim polutantima na površini fotokatalizatora.

Prisutnost oksidanata kao što su ozon (O_3), vodonik peroksid (H_2O_2) i hlor (Cl_2) može značajno poboljšati fotokatalitičku degradaciju (Hassani et al., 2017; Liang et al., 2015; Wu et al., 2016). Navedeni oksidanti su sposobni da direktno uklanjaju farmaceutske komponente iz otpadnih voda i ukoliko se dodatno primene u fotokatalitičkom sistemu sinergetski reaguju sa hidroksilnim radikalima čime se brzina razgradnje povećava. Fotokatalitički proces uz prisustvo ozona O_3 (fotokatalitička ozonizacija) predstavlja važan proces u degradaciji organskih polutanta u otpadnoj vodi. Razlog prednosti fotokatalitičke ozonizacije naspram drugih procesa baziranih na primeni ozona je generisanje većeg broja hidroksil radikala (Akpotu et al., 2019; Rodríguez et al., 2013). Takođe, u fotokatalitičkoj ozonizaciji, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, O_3 reaguje ili direktno sa polutantima ili generiše hidroksilne radikale za degradaciju (Encinas et al., 2013; Fathinia and Khataee, 2015). Studije su pokazale da je ozon efikasan u uklanjanju organskih polutanta. Međutim, u kombinaciji sa fotonima i katalizatorima ili fotokatalizatorima, dekompozicija ozona u više reaktivne radikale (Hassani et al., 2017) se postiže kao što je prikazano jednačinama (5.13-5.16):



5.9. Prirodni sastav otpadnih voda

Vrsta vodenog matriksa, kao i prisutnost neorganskih jona i prirodnih organskih komponenata utiče na fotokatalitičku dekompoziciju organskih polutanata kao što su farmaceutska aktivna jedinjenja. Naučna istraživanja iz polja heterogene fotokatalize su usmerena i na ispitivanje uticaja prisutnih jona u realnim vodenim matriksima na proces fotokatalize, smatrajući da prisustvo jona značajno utiče na sveukupnu efikasnost fotokatalitičke razgradnje polutanata. Neorganski joni poput hlorida, fosfata i sulfata

mogu uticati na fotokatalitičku dekompoziciju u zavisnosti od prirode polutanta (Chong et al., 2011). Joni mogu uticati i na adsorpciju ispitivanog polutanta, kao hvatači hidroksilnih HO• radikala ili da apsorbuju UV svetlost.

Sulfatni, fosfatni i nitratni joni sporo reaguju sa hidroksilnim radikalima HO•, tako da se njihov efekat može isključiti. Sa druge strane, hloridni jon se ponaša kao hvatač radikala HO• pošto generiše manje reaktivne vrste kao što su hlor radikali (Cl•) i dihloridni anjon radikali (Cl₂•⁻) (Braun, 2003; Kanakaraju, 2013). Mnoge studije su sprovedene u cilju utvrđivanja efekata karbonata CO₃²⁻ i bikarbonata HCO₃⁻ i rastvorene organske materije kao što su huminske supstance na fotokatalitičku razgradnju farmaceutika (Doll and Frimmel, 2005; Hu et al., 2007). Prisutnost karbonatnih vrsta kao što su CO₃²⁻ i HCO₃⁻ u realnim uzorcima otpadnih voda kontaminiranih farmaceutskim reziduama dovodi do smanjenja brzine fotokatalitičkih reakcija (Carbonaro et al., 2013). Sa druge strane u nekim istraživanjima je zabeleženo poboljšanje fotodegradacione stope (Hu et al., 2007). Efekti huminskih jedinjenja variraju od toga da formiraju reaktivne oksidacione vrste kao što su hidroksil radikali i superoksidni radikali pa do toga da mogu dovesti do inhibicije zbog apsorpcije UV svetlosti (Carlos et al., 2012).



Specifične grupe neorganskih jona prisutnih u otpadnim vodama mogu deaktivirati jednim delom nanočestice titanijum dioksida. Pozitivno naelektrisane čestice fotokatalizatora adsorbuju negativno naelektrisane kontaminante, dok negativno naelektrisane čestice fotokatalizatora mogu adsorbovati pozitivno naelektrisane čestice, formirajući sloj naelektrisane barijere (Mozia, 2010). Ova činjenica može ometati interakciju između ciljanog mikropolutanta i površine fotokatalizatora. Kako je izoelektrična tačka titanijum dioksida tipa P25 Degussa na pH 6.8 i pH vrednost otpadne vode je između 7 i 8, postoji mogućnost da će se čestice titanijum dioksida deaktivirati u prisustvu pozitivno naelektrisanih neorganskih jona prisutnih u otpadnoj vodi. Prisustvo divalentnih katjona na površini fotokatalizatora može dovesti do redukcije energetske barijere i stabilnosti TiO₂ čestica čime može doći do povećane aglomeracije čestica katalizatora (Topuz et al., 2015).

Pozitivno naelektrisani joni kao što su katjoni metala mogu da utiču pozitivno ili negativno na brzinu reakcije u zavisnosti od mehanizma prisutne reakcije. Mnogobrojna istraživanja su sprovedena sa ciljem da se utvrdi uticaj neorganskih katjona (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) na fotokatalitički proces (Habibi et al., 2005; Wenhua et al., 2000; Wong and Chu, 2003).

Na osnovu literaturnih podataka, katjoni metala poput Cu^{2+} , Fe^{2+} i Al^{3+} pri određenim koncentracijama utiču na smanjenje stepena mineralizacije posmatranog polutanta, dok katjoni kao što su Ca^{2+} , Mg^{2+} i Zn^{2+} se nalaze u maksimalnim oksidacionim stanjima i nemaju značajne efekte tako da ne inhibiraju fotokatalitičke reakcije. Katjon gvožđa Fe^{3+} se smatra efikasnim hvatačem elektrona i samim tim može uvećati brzinu fotokatalitičke reakcije hvatanjem i transferom elektrona (Vamathevan et al., 2001; Wan et al., 2013).

5.10. Prednosti i nedostaci fotokatalitičkih procesa

Prednosti korišćenja fotokatalitičke tehnologije su:

- Fotokataliza predstavlja dobru alternativu za energetski zahtevne konvencionalne tretmane (adsorpcija sa aktivnim ugljem, ultrafiltracija, reverzna osmoza, koagulacija sa hemijskim agensima, jonska razmena na sintetičkim adsorbentima), jer postoji mogućnost primena alternativnih izvora energije kao što je solarna energija;
- Fotokatalizom se formiraju bezopasni produkti u poređenju sa konvencionalnim tretmanima gde se polutanti transportuju iz jedne faze u drugu;
- Fotokatalitički procesi su se pokazali kao efikasni u destrukciji širokog dijapazona organskih polutanata prisutnih u različitim otpadnim tokovima;
- Uslovi reakcije su blagi, vreme fotokatalitičkog procesa je smanjeno i mali broj hemikalija je neophodan;
- Mali je udeo generisanja otpada i
- Može se primenjivati u generisanju vodonika, tretmana gasne faze i otpadnih voda, kao i za tretman čvrste faze (Konstantinou and Albanis, 2004; Nakata and Fujishima, 2012; Rajeshwar et al., 2008; Rehman et al., 2009).

Fotokatalitička aktivnost zavisi od mnogih limitirajućih faktora (Rajeshwar et al., 2008; Rehman et al., 2009) kao što su:

- Interfacijalni transfer naelektrisanja (*eng. interfacial charge transfer*)
- Potrebno je poboljšanje razdvajanja naelektrisanja i
- Smanjenje procesa rekombinacije.

Ove činjenice su bitne za postizanje i povećanje efikasnosti fotokatalitičkih procesa.

5.11. Deaktivacija i regeneracija fotokatalizatora

Deaktivacija fotokatalizatora odnosno gubitak aktivnosti fotokatalitičkih performansi tokom tretmana većinom rezultira kristalnom agregacijom i formiranjem produkata i neorganskih jona na površini fotokatalizatora koji su snažniji od samih reaktanata (Miranda-garcía et al., 2014a; Yansheng et al., 2009a).

Deaktivacija je važan korak zbog praktične primene fotokatalizatora. Tretman regeneracije katalizatora zavisi od uzroka deaktivacije. Pronalazak adekvatne metode regeneracije iskorišćenog fotokatalizatora sa ciljem povratka primarne fotokatalitičke aktivnosti predstavlja veliki izazov.

Postoje različite metode za regeneraciju fotokatalizatora kao što su:

- Termalna regeneracija se postiže podizanjem temperature do stupnja koji je dovoljan za dekompoziciju nastalih fotokatalitičkih produkata (Carp et al., 2004).
- Fotokatalitička regeneracija pod simultanim UV zračenjem i izlaganje vlažnom vazduhu. Međutim, produkti nastali procesom mogu biti otporni na fotokatalitičku regeneraciju, stoga je neophodno duže vreme regeneracije u odnosu termalnu regeneraciju (Carp et al., 2004).
- Protok vlažnog vazduha preko fotokatalizatora (Carp et al., 2004).
- Pranje sa alkalnim rastvorima kao što su natrijum hidroksid ili amonijum hidroksid (Carp et al., 2004; Miranda-garcía et al., 2014b).
- Blaga mehano-hemijska jonska izmena: aktivnost nanočestica cink oksida može biti regenerisana i polutanti ne mogu biti produkovani (Yansheng et al., 2009b).
- Oksidacija sa vodonik peroksidom u kombinaciji sa i bez UV zračenja (Kanna et al., 2010).

6. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE DIKLOFENAKA

U studiji (Antigoni Achilleos et al., 2010) detaljno je ispitivan uticaj različitih parametara kao što su tip titanijum dioksida, masa fotokatalizatora, koncentracija vodonik peroksida, početna koncentracija diklofenaka i vodenog matriksa na degradacioni proces. Svi eksperimenti su sprovedeni primenom UV-A reaktora na pH 6 sa kontinualnim unosom kiseonika. Primenom tri različite vrste titanijum dioksida (*Degussa P25*, *Tronox AK-1* i *Hombikat*) 85 % konverzije diklofenaka je postignuto tokom četiri sata tretmana u odnosu na druge primenjivane vrste titanijum dioksida. Čist anatas oblik ima veću aktivnu površinu u odnosu na rutil fazu što može dovesti do poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti. Titanijum dioksid, *Degussa P25* se pokazao kao najefikasniji fotokatalizator za dekompoziciju diklofenaka, na čiju efikasnost utiče kompleksnost vodenog matriksa i porast početne koncentracije diklofenaka, ali je poboljšana dodatkom vodonik peroksida pri optimalnoj koncentraciji. Diklofenak u koncentraciji od 10 mg L⁻¹ nije bio toksičan za vodene vrste *D. magna*, dok nastali produkti pokazuje toksične efekte.

U studiji (Salaeh et al., 2016) je prikazana fotokatalitička degradacija diklofenaka primenom imobilisanog sistema kompozita titanijum dioksida i zeolita tipa ZSM5 primenom sunčevog zračenja. U studiji je primenjivan i fotokatalitički kompozit TiO₂/FeZ uz prisustvo vodonik peroksida za razgradnju diklofenaka i analizirana je kinetika razgradnje i uticaj parametara koji se odnose na kvalitet vodenih ekosistema. Pored ispitivanja stepena razgradnje i mineralizacije, toksičnost nastalih intermedijera je ispitivan na *Vibrio fisheri* vrsti. Fotokatalitički sistem TiO₂-FeZ/H₂O₂ je značajno unapredio biodegradaciju vodenog rastvora diklofenaka. Prisutnost jona kao što su hloridi Cl⁻ i sulfati SO₄²⁻ su značajno uticali na degradacioni put i toksičnost diklofenaka. Prisutnost vodonik peroksida je povećala procenat uklanjanja diklofenaka i stopu konverzije, jer poseduje dvostruki karakter: smanjuje rekombinaciju elektron-šupljina (e⁻/h⁺) parova i učestvuje u Fenton katalitičkom procesu što rezultira u generisanju većeg broj hidroksilnih radikala. Uz prisustvo hloridnih jona, tretirani rastvor od strane sistema TiO₂-FeZ/H₂O₂ je okarakterisan sa višim stepenom biodegradacije i nižom toksičnošću za analiziranu mikrobiološku vrstu.

U radu (H. Shao et al., 2017), Co₃O₄ nanočestice su modifikovane sa grafitnim ugljenik nitridom (g-C₃N₄) i primenom različitih koncentracija kobalt oksida (kobalt (II, III) oksid). Formirani binarni sistem je primenjivan za fotokatalitičku dekompoziciju diklofenaka primenom vidljive svetlosti (*Vis*) kao izvora zračenja. Primenom sistema 0,20 % Co₃O₄-g-C₃N₄, 40 % diklofenaka je razgrađeno tokom 120 minuta tretmana. Fotokatalitički sistem Co₃O₄-g-C₃N₄ sa 20% udela Co₃O₄ je pokazao najvišu fotokatalitičku aktivnost za degradaciju diklofenaka u odnosu na druge udele Co₃O₄. Uz

prisustvo peroksimonosulfata (HSO_5^-), procenat uklanjanja diklofenaka sa početnom koncentracijom od 10 mg L^{-1} se poboljšao od 20 % do 100 % tokom 30 minuta tretmana i konstantom brzine reakcije pseudo prvog reda od $0,00469$ do $0,08403 \text{ min}^{-1}$.

Parametri optimizacije kao što su koncentracije diklofenaka, udeo peroksimonosulfata i pH vrednost su ispitivani. Sa porastom pH vrednosti od 3 do 11, vrednost konstante kinetike razgradnje je opadala, kao i sa porastom početne koncentracije diklofenaka. Reaktivne vrste, hidroksilni radikali ($\bullet\text{OH}$) i sulfatni radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) su učestvovali u razgradnji diklofenaka primenom sistema $0,20 \text{ \% Co}_3\text{O}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4/\text{HSO}_5^-/\text{Vis}$. Fotogenerisani elektroni i Co_3O_4 u heterogenom sistemu mogu aktivirati peroksimonosulfat koji generiše $\text{SO}_4^{\bullet-}$ čime se postiže efikasna oksidacija diklofenaka.

U studiji (Bagal and Gogate, 2014) diklofenak je korišćen kao model polutant za degradaciju u kombinaciji hidrodinamičke kavitacije i heterogene fotokatalize. Različiti operativni parametri su ispitivani kao što su pritisak fluida (2-4 bara) i početna vrednost pH rastvora (4 - 7,5). Maksimalni procenat degradacije diklofenaka je postignut pod pritiskom od 3 bara i početne vrednosti pH od 4 za hidrodinamičku kavitaciju. Koncentracije titanijum dioksida i vodonik peroksida su ispitivane kako bi se postigao maksimum degradacije diklofenaka. Kinetičke studije su pokazale da degradacija diklofenaka prati kinetiku prvog reda. Kombinacija hidrodinamičke kavitacije sa UV, UV/ TiO_2 i UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ je pokazala mnogo veću efikasnost razgradnje diklofenaka u odnosu na pojedinačne tretmane. Maksimalni udeo degradacije diklofenaka je iznosio 95 %, dok je redukcija ukupnog organskog ugljenika 76 % pri kombinovanim sistemom hidrodinamičke kavitacije sa UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ pod optimalnim uslovima. Produkti degradacije su praćeni primenom LC/MS analize.

U studiji (Rizzo et al., 2009) je ispitivana kinetika degradacije i mineralizacija realnog uzorka otpadne vode uzetog iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Izabrani fotokatalizator je bio titanijum dioksid. Heterogeni fotokatalitički proces je ispitivan spajkovanjem destilovane vode i realnog uzorka otpadne vode sa ispitivanim farmaceutskim jedinjenjima. Efikasnost degradacije je ispitivan merenjem UV apsorbanse i ukupnog organskog ugljenika. Biološki testovi primenom vrsta *Daphnia magna*, *Pseudokirchneriella subcapitata* i *Lepidium sativum* su sprovedeni kako bi se ispitali toksični efekti formiranih fotokatalitičkih intermedijera. Kinetika fotokatalitičke degradacije je najbolje opisana reakcijama pseudo prvog reda. Step en mineralizacije farmaceutika u otpadnoj vodi se pokazao kao spor (vreme poluživota je iznosilo 86,6 min) u odnosu na farmaceutike spajkovane u destilovanoj vodi (vreme poluživota iznosi 46,5 min). Rezultati toksikoloških testova pojedinih farmaceutika, njihove mešavine i otpadne vode spajkovane sa farmaceuticima pokazuju slične efekte na sveže akvatične organizme (*P. subscapitata* > *D. magna*). Fotokatalitički tretman nije u potpunosti redukovao toksičnost pod ispitivanim uslovima (maksimalna masa katalizatora i vreme zračenja su bili $0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ i 120 minuta, respektivno).

U radu (W. Li et al., 2019) nanokompozitni fotokatalizator Ag-BiOI-redukovani grafen oksid (rGO) je pripremljen hidrotermalnom tehnikom i fizička karakterizacija je sprovedena različitim tehnikama. U poređenju sa čistim bizmut jodid oksidom, Ag-BiOI i BiOI-rGO, 5 mol%Ag-BiOI-rGO 5 wt% je pokazao superiornu fotokatalitičku aktivnost za razgradnju diklofenaka u koncentraciji od 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ u vremenskom periodu od 80 minuta primenjenog vidljivog svetla.

Rezultati karakterizacije dodatkom Ag i rGO pokazuju povećanu efikasnost separacije naelektrisanja i smanjenje rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina, koja je omogućila efikasnost novog fotokatalizatora u degradaciji diklofenaka u odnosu na BiOI. Šest intermedijera fotokatalize je detektovano primenom LC-MS/MS tehnike i dva degradaciona puta su preporučena.

U radu (Mugunthan et al., 2018) za fotokatalitičku degradaciju diklofenaka, korišćen je TiO_2/WO_3 formiran od mešanih oksida sa različitim molarnim odnosom volframa (W) kao prekursora. Pripremljeni katalizatori su fizički okarakterisani različitim tehnikama. Svi pripremljeni oblici TiO_2/WO_3 su pokazali bolje fotokatalitičke karakteristike nego čist titanijum dioksid pod vidljivom svetlošću. Utvrđeno je da je mineralizacija diklofenaka dostigla 91 % tokom 4 h tretmana. Formirani fotokatalizator je pokazao efikasnost u povećanju separacije formiranih elektron-šupljina pod vidljivim svetlošću. Uticaji operativnih parametara su ispitivani. Formirani fotokatalizator sa molarnim udelom od 10 (TW10) je efikasan u razgradnji diklofenaka. TiO_2/WO_3 mešani oksid je pokazao dobru stabilnost u vodenom sistemu od 80 % tokom ponavljanja ciklusa. Najviši procenat razgradnje diklofenaka je postignut na pH 5 u odnosu na druge pH vrednosti i ukupan organski ugljenik je redukovan do 92 %. Katalitička efikasnost je bila optimalna pri koncentracijama diklofenaka od 10 mg L^{-1} do 25 mg L^{-1} , nakon čega je efikasnost opadala. Optimalna koncentracija katalizatora je iznosila 0,6 g L^{-1} . Degradacioni produkti su detektovani LC-MS analizom.

U svom drugom istraživanju, (Mugunthan et al., 2019) pripremljen je ZnO/WO_3 mešani oksid pomoću hidrotermalne metode i varijacije molarnog odnosa volframa (W). Molarni odnos Zn:W u 10:1 je pokazao optimalnu molarnu koncentraciju Zn i W, ZnW10 je pokazao odlične karakteristike pod vidljivom svetlošću i 76 % mineralizacije diklofenaka tokom fotokatalitičkog tretmana je postignuto. Stabilnost iskorišćenog fotokatalizatora ZnO/WO_3 je iznosila do 80 % nakon ponovljenih reakcionih ciklusa. Analizirajući procesne parametre, maksimalna fotokatalitička aktivnost je postignuta na pH 6, sa početnom koncentracijom diklofenaka 20 mg L^{-1} i koncentracijom katalizatora od 0,8 g L^{-1} . Fotogenerisane šupljine i hidroksil radikali su bili glavne aktivne vrste koje su uključene u degradaciji diklofenaka.

U radu (Czech and Buda, 2016) su ispitivani nanokompozit $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNT}$ i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ formirani sol-gel metodom za uklanjanje diklofenaka iz vode na talasnim dužinama od 365 nm i 550 nm. Nakon 60 minuta fotokatalitičkog tretmana kompletno uklanjanje diklofenaka je postignuto. Slični rezultati fotokatalitičke dekompozicije su postignuti pod zračenjem od 365 nm i 550 nm. Kinetika razgradnje je pratila pseudo

prvi red i najviša konstanta razgradnje je postignuta u kiselj sredini ($13,648 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Maksimalna dekompozicija produkata nije postignuta, ali je toksikološkim testovima pokazano da su manje toksični za akvatične organizme.

U radu (Sarasidis et al., 2014) detaljna studija za fotokatalitičku razgradnju diklofenaka je sprovedena. Istraživanja su sprovedena na laboratorijskom nivou primenom fotokatalitičkog membranskog reaktora koji je uključivao hibridni sistem TiO₂/UV-A i ultrafiltracioni korak. Kombinacija membranske ultrafiltracije sa fotokatalizom omogućava separaciju čestica TiO₂ i ponovnu upotrebu, kao i povremeno automatsko pranje membrane, čime se odvija stabilan proces. Rezultati su pokazali odlične performanse formiranog sistema. Na osnovu dobijenih rezultata, optimalan procenat uklanjanja diklofenaka je postignut pri pH 6 i TiO₂ oko 0,5 g L⁻¹ i maksimalna degradacija diklofenaka i mineralizacija je iznosila 99,5 % i 69 % respektivno. Značajne razlike u efikasnosti fotokatalitičke oksidacije su primećene kod različitih vodenih matriksa.

Detaljnije informacije o tipu vodenog matriksa, fotokatalizatora i optimalnih parametara su prikazane u tabeli 6.1.

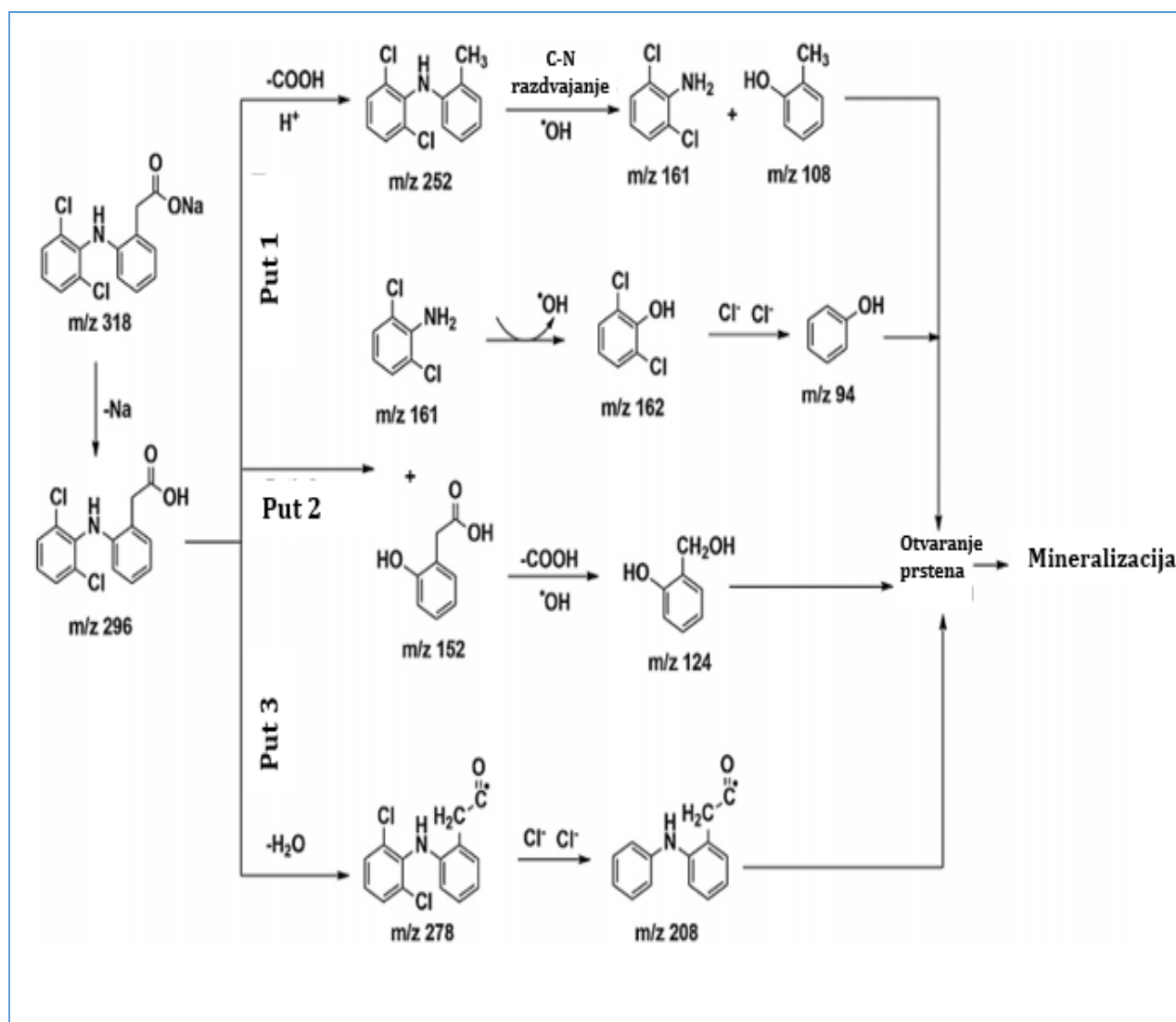
Tabela 6.1. Pregled fotokatalitičkih studija diklofenaka

Farmaceutik	Vodeni matriks	Izvor zračenja	Fotokatalizator	Parametri procesa	Referenca
Diklofenak	Dejonizovana voda Podzemna voda Tretirana komunalna otpadna voda	UV-A lampa (Radium Ralutec 9W/78, 350 – 400 nm), 9W	Komercijalni TiO ₂	t=240 min c ₀ = 5-20 mg L ⁻¹ c _k =50-1600 mg L ⁻¹ c _{H2O2} =0,07-1,4 mM	(Antigoni Achilleos et al., 2010)
Diklofenak	Dejonizovana voda	Xe lampa od 450 W	Kompozit TiO ₂ -FeZ	t=180 min c ₀ = 0,1 mM 4 sloja tankih filmova sa imobilisanim kompozitima TiO ₂ :FeZ wt% = 74,6:25,4. c _{H2O2} = 3,88 mM, pH 4	(Salaeh et al., 2016)
Diklofenak	Dejonizovana voda	Xe lampa od 50W, 420 nm	Kompozit Co ₃ O ₄ -g-C ₃ N ₄	t=120 min c ₀ = 10 mg L ⁻¹ c _k =0,5 g L ⁻¹ pH 3-11	(H. Shao et al., 2017)
Diklofenak	Dejonizovana voda	UV lampa od 250 W	TiO ₂	t=150 min c ₀ =20 mg L ⁻¹ c _k =0,05-0,3 g L ⁻¹ pH 4-7,5	(Bagal and Gogate, 2014)
Diklofenak, amoksisilin, karbamazepin	Dejonizovana voda Otpadna voda	125 W fluorescentna lampa koje emituju zračenje 300 and 420 nm (sa maksimumom od 350 nm)	TiO ₂	t=120 min c ₀ =2,5-10 mg L ⁻¹ c _k =0,2-0,8 g L ⁻¹	(Rizzo et al., 2009)
Diklofenak	Dejonizovana voda	300 W halogen lampa	Ag-BiOI-rGO	t=120 min c ₀ =10 mg mL ⁻¹ c _k = 50 mg	(W. Li et al., 2019)
Diklofenak	Dejonizovana voda	400 W VIS lampa	TiO ₂ /WO ₃	t=240 min c ₀ =10-30 mg L ⁻¹ c _k =0,4-0,8 g L ⁻¹ pH 4-8	(Mugunthan et al., 2018)
Diklofenak	Dejonizovana voda	400 W VIS lampa	ZnO/WO ₃	t=240 min c ₀ =10-25 mg L ⁻¹ c _k =0,4-1,0 g L ⁻¹ pH 5-8	(Mugunthan et al., 2019)
Diklofenak	Dejonizovana voda	Lampa sa UV-vis zračenjemna 365 nm (TQ150, 150 W) i 500-550 nm (TQ 150 Z2, f = 12.6 W at 536 nm)	SiO ₂ -TiO ₂ -MWCNT i SiO ₂ -TiO ₂	t=80 min c ₀ =10 mg L ⁻¹ c _k =0,5 g L ⁻¹	(Czech and Buda, 2016)
Diklofenak	Dejonizovana voda Podzemna voda	UV-A lampa	TiO ₂	t=25 h c ₀ =2,5-8 mg L ⁻¹ c _k =0,3-0,75 g L ⁻¹ pH 4,1-7,5	(Sarasidis et al., 2014)

6.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje diklofenaka

Ukoliko nije postignut potpuni stepen mineralizacije (100 %) ciljanog polutanta, prisutnost degradacionih produkata je očekivan. Savremene analitičke tehnike kao što su tečna hromatografija i gasna hromatografija sa kvadrupolnom masenom spektrometrijom (LC MS/MS, GC MS/MS) omogućavaju identifikaciju intermedijera i objašnjenja mogućih fotokatalitičkih puteva razgradnje polutanata. Primer fotokatalitičke razgradnje je prikazan na šemi preuzetoj iz rada (Mugunthan et al., 2018) (Slika 6.1). U radu su definisani mogući putevi razgradnje: dehlorinacija, dekarboksilacija, C-N razdvajanje i hidroksilacija. Uklanjanje natrijuma iz diklofenak natrijuma (m/z 318) može se objasniti reakcijom jona natrijuma sa hidroksidnim jonima prisutnim u vodenom rastvoru. Molekul diklofenaka (m/z 296) podleže dekarboksilaciji i C—N razdvajanju. Dekarboksilacija molekula diklofenaka rezultira generisanjem supstance sa pikom na m/z 252 kao prvom mogućem putu, i odgovara supstanci 2,6-dihloro-(2-metil fenil)anilin koji je takođe identifikovan u drugim studijama (Bagal and Gogate, 2014; Madhavan et al., 2010). Dalje, intermedijer na m/z podleže C-N razdvajanju formirajući intermedijere sa m/z 161 i m/z 108. Ove supstance podležu mehanizmu otvaranja prstena, nakon čega je postignuta mineralizacija diklofenaka. Alternativno, diklofenak može podleći mehanizmu C-N razdvajanja, čime se produkuju fragmenti sa m/z 161 (2,6-dihloroanilin) i m/z 152 (2-hidroksifenilacetatna kiselina) kao što je prikazano na slici 6.1 potvrđeno drugim studijama (Sarasidis et al., 2014). Dalje, napadi hidroksilnih radikala na 2,6-dihloroanilin produkuju intermedijer sa m/z 94 koji je identifikovan kao fenol. Slično, produkt 2-hidroksifenilsirćetna kiselina (m/z 152) podleže dekarboksilaciji i hidroksilaciji kako bi se produkovao drugi produkt sa m/z 124.

Kroz dehidracioni proces, diklofenak gubi molekul vode što dovodi do formiranja komponente sa m/z 278 (put 3) koji se na kraju prilikom procesa dehlorinacije transformisao u produkt sa m/z 208. Sva tri navedena puta degradacije molekula diklofenaka vode do otvaranja aromatičnih prstenova produkata koji dalje podležu mineralizaciji (Chen et al., 2016).



Slika 6.1. Mogući mehanizmi fotokatalitičke dekompozicije diklofenaka (Mugunthan et al., 2018)

7. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE IBUPROFENA

U radu (Yuan et al., 2016) je predstavljen novi kompozitni materijal sa ugljeničnim nanotubama i TiO₂ (CNT/TiO₂) sa različitim odnosom uree od 1 do 5 % za razgradnju ibuprofena natalasnoj dužini od 410 nm. Degradacija ibuprofena je rasla sa povećanjem pH vrednosti od 2 do 5 od 48,7 % do 87,9 % i 53 % do 89 % za korišćene fotokatalizatore, dok se sa porastom pH vrednosti efikasnost degradacije smanjivala. Veća brzina degradacije ibuprofena je definisana pri nižim pH vrednostima i dekompozicija je sprovedena većim delom od strane superoksidnih radikala.

U studiji (A. Achilleos et al., 2010) su ispitivali fotokatalitičku degradaciju i mineralizaciju ibuprofena i karbamazepina u akvatičnoj fazi sa TiO₂ i solarnim zračenjem. Titanijum dioksid vrste Degussa P25 je postigao najveću konverziju ibuprofena i karbamazepina tokom 120 minuta fotokatalitičkog tretmana. Oko 65 % i 61 % ibuprofena je degradirano sa optimalnom masom TiO₂ katalizatora pod UV-A i solarnim zračenjem, respektivno.

U radu (Méndez-Arriaga et al., 2009) kompletna eliminacija ibuprofena je postignuta sa UV/TiO₂. Maksimalna konverzija ibuprofena koncentracije 200 mg L⁻¹ je postignuta sa koncentracijom od 1 g L⁻¹ TiO₂ nakon 240 minuta zračenja. Konstanta razgradnje prvog reda je iznosila $9,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

U radu (Wang et al., 2012) sintetisan je Ag-AgBr/TiO₂ kompozit čija je fotokatalitička aktivnost ispitivana za degradaciju ibuprofena pod vidljivom svetlošću. Kao izvor zračenja korišćene su LED lampe sa različitim talasnim dužinama i bojama na 465 nm, 523 nm i 589 nm. Do 98 %, 80 %, 97 % i 62 % degradacije ibuprofena je uočeno nakon 2 h zračenja za belu, plavu svetlost (465 nm), zelenu svetlost (523 nm) i žutu svetlost (589 nm), respektivno. Veća efikasnost uklanjanja ibuprofena je postignuta sa belom i plavom LED svetlošću u odnosu na žutu i zelenu LED svetlost. Ova činjenica se može objasniti zbog efikasnog transfera naelektrisanja i separacije fotoeksitovanih prenosa naelektrisanja. Mineralizacija ibuprofena je postignuta do 80 % pod LED zračenjem nakon 6h, kao i smanjenje toksičnosti i aromatičnosti produkata degradacije. Fotokatalizator je bio visoko aktivan u deaktivaciji bakterije *Escherichia coli* u odnosu na konvencionalne fotokatalizatore Ag-AgBr/P25 i čisti titanijum dioksid.

U radu (Eslami et al., 2020) sintetisan je novi fotokatalizator titanijum dioksida nanet na polikarbonat (NS-TiO₂) primenom jednostavne sol-gel metode. NS-TiO₂ je uspešno nanet na supstrat polikarbonata (PC) pomoću jednostavne i efikasne metode depozicije. Kao izvor zračenja korišćena je UV svetlost. Fotokatalitička aktivnost novoformiranog fotokatalizatora NS-TiO₂ na PC je ispitivana za degradaciju ibuprofena i naproksena u fotokatalitičkom reaktoru pod sunčevom svetlošću. Uticaji operacionih

parametara kao što su: intenzitet svetlosti, početna koncentracija i vreme kontakta su ispitivani.

Optimalni parametri za postizanje maksimalne degradacije ibuprofena su: intenzitet svetlosti od $8,36 \text{ mW cm}^{-2}$, početna koncentracija od 10 mg L^{-1} i kontaktno vreme od 120 min čime je postignuta maksimalna degradacija od 83 %.

U radu (Chen et al., 2018) sinergetski UV/TiO₂/Fenton proces je ispitivan u degradaciji ibuprofena. Dekompozicija ibuprofena je značajno veća u sistemu UV/TiO₂/Fenton nego u posebnim UV, UV/H₂O₂, Fenton, Foto-fenton i fotokatalitičkim procesima pri neutralnoj pH vrednosti. Bolja degradacija i mineralizacija ibuprofena je postignuta nego u primeni fotokatalitičkog i Fenton procesa u kiselj sredini. Kinetička analiza je pokazala da se ibuprofen razgrađuje u dva stupnja prema kinetici pseudo-prvog reda. Primena različitih naprednih oksidacionih tretmana kao što je prikazano u ovom radu je efikasna za tretman otpadne vode čija je pH vrednost između 5,17 i 9,06. Veće koncentracije vodonik peroksida dovode do brže dekompozicije ibuprofena, dok je koncentracija Fe²⁺ od $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ optimalna. Optimalni odnos vodonik peroksida i Fe²⁺ je 1:40. UV-A kao izvor zračenja je izabran kao najoptimalniji u pogledu aplikacije u realnim sistemima. Optimalna vrednost titanijum dioksida je iznosila 1 g L^{-1} .

U radu (Choina et al., 2014) fotokatalizator titanijum dioksid dopiran sa cirkonijumom je primenjivan za dekompoziciju ibuprofena promenom operativnih parametara kao što su početna koncentracija ibuprofena, koncentracija katalizatora, pH vrednost i ponovna primena fotokatalizatora. Istovremeno, više degradacionih produkata je generisano. Koncentracija formiranih intermedijera se smanjuje kao rezultat primene veće mase katalizatora posle 180 minuta fotokatalitičke degradacije. Rezultati su pokazali da novoformirani fotokatalizator Zr/TiO₂ poseduje veću fotokatalitičku aktivnost na manjim masama fotokatalizatora nego čist TiO₂. Degradacija ibuprofena je izraženija prilikom smanjenja pH vrednosti od 9 do 2. Nakon dopiranja, katalizator se ponaša kao hidrofobna supstanca. Polarni hidrofilni intermedijeri su generisani.

U svom drugom istraživanju, (Choina et al., 2015) su primenjivali nanočestice cink oksida različitih veličina za razgradnju ibuprofena i tetraciklina primenom male mase fotokatalizatora i farmaceutika i odnosom fotokatalizatora i supstrata. Sinteza cink oksida je sprovedena primenom vode i etanola kao solvenata čime su formirana dva tipa nanočestica, ZnO_w i ZnO_e. Uticaj pH vrednosti, cink oksid i koncentracija polutanta, kao i uticaj adsorpcije su detaljno ispitivani. Manje čestice cink oksida su aktivnije u odnosu na veće zbog specifične površine i adsorpcije. Adsorpcija farmaceutskih komponenata na ZnO je poboljšana na niskim koncentracijama farmaceutika ($<5 \text{ mg L}^{-1}$). Fotokatalitička degradacija ibuprofena u kiselj sredini je značajno opala oko 50 % za razliku od efikasnosti uklanjanja tetraciklina. Nakon 180 minuta fotokatalitičkog tretmana, samo je 8 % i 5 % ibuprofena uklonjeno primenom ZnO_e i ZnO_w, respektivno. Niska fotokatalitička aktivnost ZnO je objašnjena porastom elektrosatičkih odbojnosti između

protonovane površine cink oksida i molekula ibuprofena. Adsorpcija ibuprofena je rasla na pH 9 i značajni pad je primećen pri pH 3.

U studiji (Jallouli et al., 2018) degradacija ibuprofena je ispitivana primenom ultravioletnih dioda (LED) sa titanijum dioksidom. Uzorci ultra čiste vode i tretiranog efluenta iz postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda, kao i otpadna voda iz farmaceutske industrije sa visokom koncentracijom diklofenaka (230 mg L^{-1}) su primenjivani u testiranom $\text{TiO}_2/\text{UV-LED}$ sistemu.

Tri operativna parametra kao što su pH, masa katalizatora i broj LED dioda su optimizovani. Mineralizacija ibuprofena je praćena određivanjem prisutnog rastvorenog kiseonika u uzorcima. Biotestovi su sprovedeni koristeći akvatične vrste *Vibrio fischeri* kako bi se utvrdila potencijalna akutna toksičnost primarne i tretirane otpadne vode. Titanijum dioksid se pokazao kao efikasan za uklanjanje ibuprofena iz ultračiste i farmaceutske otpadne vode, a manje efikasan za uklanjanje iz komunalne otpadne vode. Akutna toksičnost primenom tretmana je smanjena za 40 % za sve istražene matrikse, dok je stepen mineralizacije povećan.

U radu (Lei et al., 2016) zbog netoksičnosti i stabilnosti, grafenske kvantne tačke (GQD) su modifikovane na srebro-vanadatu (AgVO_3) nanoribona pomoću hidrotermalne tehnike. Novoformirani fotokatalizator je pokazao dobru efikasnost u broju fotogenerisanih elektron-šupljina pod vidljivom svetlošću. Zbog ove povoljne osobine, poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti je postignuto u degradaciji ibuprofena pod vidljivim svetlom u odnosu na čist AgVO_3 . Optimalna aktivnost je postignuta sa odnosom 3 % GQD, sa najvišom separacijom fotogenerisanih parova elektron-šupljina. Koncentracija ibuprofena je redukovana nakon kratkog vremenskog perioda. Nakon 60 minuta, redukcija ukupnog organskog ugljenika je bila više od 80 %, dok je nakon 180 minuta kompletna mineralizacija postignuta. Fotokatalizator je pokazao dobru reciklabilnu sposobnost nakon četiri uzastopna ciklusa. Stabilnost kompozita je praćena tokom 180 minuta tretmana tokom svakog ciklusa. Efikasnost degradacije je bila 98 % tokom sva četiri analizirana ciklusa, zbog visoke fotostabilnosti formiranog 3 wt % GQD/ AgVO_3 nanoribona.

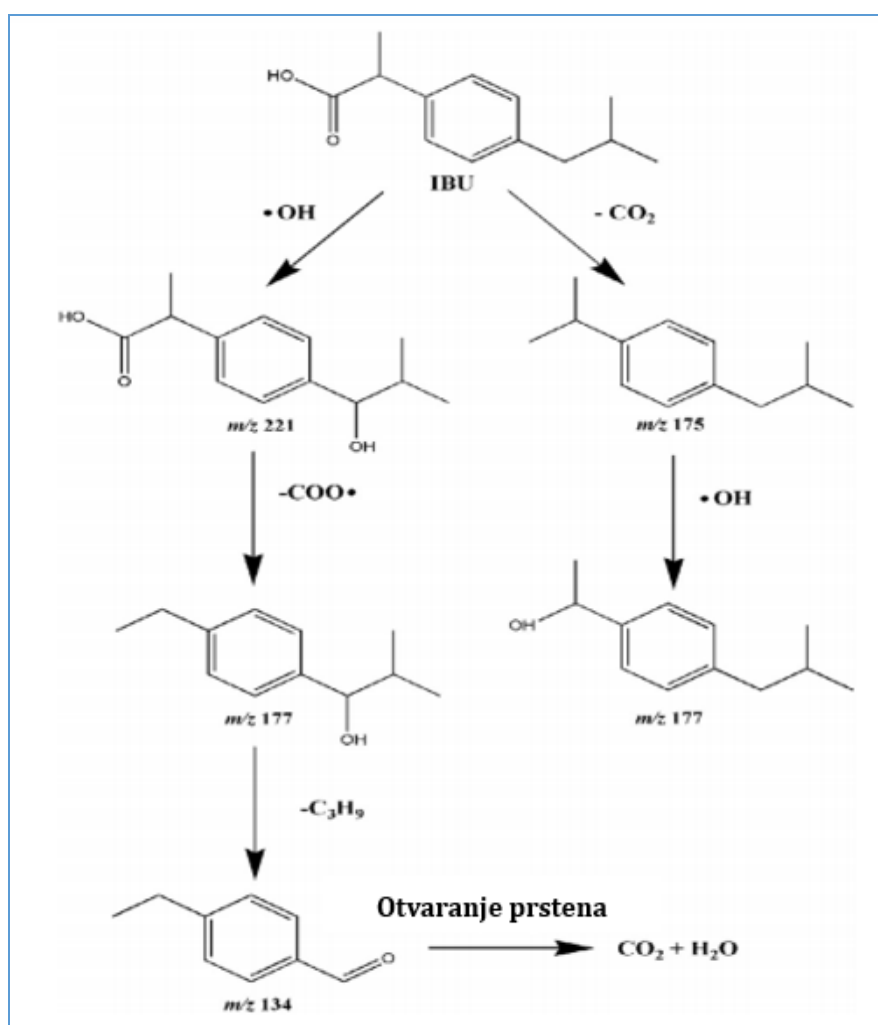
U tabeli 7.1 prikazan je pregled fotokatalitičkih studija ibuprofena.

Tabela 7.1. Pregled fotokatalitičkih studija ibuprofena

Farmaceutik	Vodeni matriks	Izvor zračenja	Fotokatalizator	Procesni parametri	Referenca
Ibuprofen	Dejonizovana voda	24 LED lampe sa vidljivom svetlošću od 410 nm, snaga 10 W	CNT/TiO ₂	t=150 min c ₀ =5 mg L ⁻¹ odnos dopinovanja sa urea (1-5%) pH 2-11	(Yuan et al., 2016)
Ibuprofen Karbamazepin	Dejonizovana voda Otpadna voda	9 W UV-A lampa (350-400 nm)	TiO ₂	t=120 min c ₀ =5-20 mg L ⁻¹ c _k =50-3000 mg L ⁻¹ CH ₂ O ₂ =0,07-1,4 mM pH 3-10	(A. Achilleos et al., 2010)
Ibuprofen	Dejonizovana voda	3 pilot reaktori sa solarnim zračenjem	TiO ₂	t=0,5-1,5 dana c ₀ =20-200 mg L ⁻¹ c _k =0,1-1 g L ⁻¹	(Méndez-Arriaga et al., 2009)
Ibuprofen	Dejonizovana voda	LED fotoreaktor	Ag-AgBr/TiO ₂ kompozit	t=120 min c ₀ =10 mg L ⁻¹ c _k =0,5 g L ⁻¹	(Wang et al., 2012)
Ibuprofen	Dejonizovana voda	350 W Xenon lampa	NS-TiO ₂	t=37-100 min c ₀ =2,5-10 mg L ⁻¹	(Eslami et al., 2020)
Ibuprofen	Dejonizovana voda	400 W fotohemijski reaktor (254-350 nm)	UV/TiO ₂ /Fenton proces	t=30 min c ₀ =0,05-0,15 mol L ⁻¹ c _k =0,02-5,0 g L ⁻¹ pH 4,22-11,65	(Chen et al., 2018)
Ibuprofen	Dejonizovana voda	6 UV-Vis lampe (15 W, 320-400 nm)	TiO ₂ Degussa P25	t=180 min c ₀ =5-60 mg L ⁻¹ c _k =10-40 mg L ⁻¹ pH 3 and 9	(Choina et al., 2014)
Ibuprofen	Dejonizovana voda	4 UV-Vis lampe (15 W, 320-400 nm)	ZnO _e and ZnO _w	T=180 min c ₀ = 5- 40 mg L ⁻¹ c _k =10 mg L ⁻¹ pH 7 do 9	(Choina et al., 2015)
Ibuprofen	Ultračista voda Komunalna otpadna voda Otpadna farmaceutska voda	UV-LED reaktor(λ _{max} = 382 nm)	TiO ₂	t=90 min c ₀ =6-213 mg L ⁻¹ c _k = 0,5- 1,5 g L ⁻¹ pH 3-9	(Jallouli et al., 2018)

7.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje ibuprofena

Primer mehanizma fotokatalitičke dekompozicije ibuprofena je prikazan na slici 7.1. Degradacija ibuprofena dovodi do formiranja produkata kao što su fenolna jedinjenja, aromatične karboksilne kiseline i mnoge druge. Detektovani su produkti sa m/z 177 i m/z 221. Prema drugim studijama, pretpostavlja se da produkt sa m/z 177 predstavlja 1-(4-izobutil-fenil)-etanol sa elementarnom kompozicijom $C_{12}H_{18}O$ i sa molekulskom masom $178,27 \text{ g mol}^{-1}$, dok je produkt sa m/z 221 detektovan kao hidroksi-ibuprofen sa elementarnom kompozicijom $C_{13}H_{18}O_3$ i molekulskom masom $222,28 \text{ g mol}^{-1}$. Produkt sa m/z 134 je detektovan kao 4-etilbenzaldehyd (Jallouli et al., 2018).



Slika 7.1. Fotokatalitički mehanizam degradacije ibuprofena sa UV-LED/ TiO_2 (Jallouli et al., 2018)

8. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE NAPROKSENA

U studiji (Ye et al., 2013) je ispitivana degradacija naproksena sa nanostrukturnim fotokatalizatorom $\text{SiO}_2\text{-Au-TiO}_2$ pod vidljivim svetlošću. Eksperiment je sproveden u šaržnom fotoreктору i izvor zračenja je bila ksenon lampa (<420 nm). Oko 77 % fotokatalitičke degradacije naproksena je postignuto nakon 6 h tretmana sa 0,1 wt % Au nanešenog na $\text{SiO}_2\text{-Au-TiO}_2$. Za naproksen u odnosu na ostala tri farmaceutika, ibuprofen, klofibrinsku kiselinu i diklofenak, konstanta brzine razgradnje prvog reda je veća.

U studiji (Méndez-Arriaga et al., 2008) fotokatalitička degradacija naproksena primenom TiO_2 (0,1 – 1 g L^{-1}) je ispitivana. Efekti TiO_2 mase, temperature, zapremine rastvora i koncentracija rastvorenog organskog kiseonika su ispitivani. Nakon 3 h fotolize, 90 % naproksena (0,8 mmol L^{-1}) je razloženo, ali samo 5 % mineralizacije je postignuto, dok je primenom fotokatalize, procenat razlaganja naproksena iznosio 40 % sa 20 % stepenom mineralizacije. Identifikovani produkti formirani nakon 180 minuta tretmana su pokazali da su osnovni procesi razlaganja demetilacija i dekarboksilacija.

U radu (Zhang et al., 2015) degradacija naproksena i druga tri polutanta u vodi pomoću P25- TiO_2 / tetraetilortosilikat (TEOS) filma pod vidljivom svetlošću je ispitivana. Uticaji različitih parametara kao što su početna pH vrednost, masa katalizatora, adsorpcija i vreme zračenja su ispitivani. Maksimalna degradacija naproksena, ibuprofena, diklofenaka i salicilne kiseline pri pH 6 i 4 filma P25- TiO_2 / TEOS je iznosila: 94 %, 85 %, 65 %, i 76 %, respektivno. Ovo je objašnjeno činjenicom o promeni naelektrisanja katalizatora. Površina titanijum dioksida je pozitivno naelektrisana i NSAIL se javljaju u anjonskoj formi i adsorbovani na površini katalizatora zbog elektrostatičkih privlačnosti što dovodi do maksimalne degradacije. Proces degradacije farmaceutika je rastao sa porastom vremena zračenja i maksimalna degradacija je postignuta nakon 10 h tretmana. Fotokatalitička degradacija analiziranih farmaceutika je praćena kinetikom prvog reda.

U radu (Uheida et al., 2019) za fotokatalitičku degradaciju ibuprofena, naproksena i cetirizina korišćen je novi nanomaterijal koji je podrazumevao modifikovane čestice titanijum dioksida imobilisane na poliakrilnitril/*višezidnimugljeničnim* nanotubama (PAN-MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$). Fotokatalizator je posedovao jedinstvene karakteristike kao što su velika površina, veliki broj aktivnih mesta i fleksibilnost. Fotokatalitička degradacija je sprovedena primenom vidljive svetlosti intenziteta 0,1 W cm^{-2} . Rezultati su pokazali da je kompletna fotodegradacija ibuprofena, cetirizina i naproksena postignuta nakon 210, 50 i 90 minuta, respektivno. Fotodegradaciona efikasnost je bila najviša u kiseljoj sredini pri pH 2-4, dok je niža efikasnost od 60-70 % postignuta u alkalnoj sredini.

U radu (Zhang et al., 2012) su ispitivali različite morfološke oblike mangan oksida (MnO_2) za primenu u fotokatalitičkoj degradaciji naproksena u vodi. Fotokatalitička razgradnja naproksena je pH zavisan proces, koji je viši pri nižim pH vrednostima. Kinetika razgradnje je modelovana primenom *Langmuir-Hinshelwood* modela.

Na osnovu kinetičkih konstanti, efikasnost oksidacije naproksena prati red komercijalne čestice < nanošipke < cvetni oblik (eng. *flower-like*) nanostrukture < nanočestice. Koncentracija naproksena je iznosila $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} i koncentracija MnO_2 čestica je iznosila $0,5$ g L^{-1} . Rastvoreni anjoni (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) i katjon (Mn^{2+}) mogu značajno uticati na brzinu razgradnje. Nakon 4 h i 24 h tretmana sa nanočesticama, maksimalna degradacija naproksena je postignuta, dok je samo 20 % naproksena mineralizovano. Nanošipke MnO_2 nakon 6 ciklusa primene su pokazali visoku stabilnost po pitanju degradacije naproksena.

U radu (Fan et al., 2020a) je sintetisan bizmut titanat *nanobulk* (Bi-TNB). Fotokatalizator je detaljno fizički okarakterisan različitim tehnikama. Nekoliko parametara za koje se smatralo da imaju uticaj na efikasnost degradacije su ispitivani kao što su: početna koncentracija naproksena, masa katalizatora, pH rastvora i koncentracija anjona i katjona. Rezultati su pokazali da se više od 99,9 % naproksena (koncentracije $0,25$ mg L^{-1}) razlaže u neutralnoj sredini sa $0,5$ g L^{-1} Bi-TNB tokom 180 minuta tretmana. Dominante aktivne vrste su bile šupljine i supeoksidni radikali $\text{O}_2^{\cdot-}$.

U radu (Regmi et al., 2018) bizmut vanadat (BiVO_4) je dopiran sa sumporom (S) i volframom (W) sa mikrotalasnim hidrotermalnim procesom. Fotokatalitička degradacija naproksena je sprovedena u kvarcnom reaktoru sa koncentracijom naproksena od 10 mg L^{-1} i masom fotokatalizatora od $0,1$ g. Pre sprovođenja fotokatalitičkog procesa, rastvor je mešan 30 minuta kako bi se postigla adsorpciono-desorpciona ravnoteža. Vreme trajanja procesa je iznosilo 180 minuta. Korišćen je intenzitet svetlosti od 150 mW cm^{-2} i talasna dužina od 420 nm. Za razliku od nedopiranog BiVO_4 , dopirani sistem je postigao degradacionu efikasnost za uklanjanje naproksena od 76,5 % pod vidljivom svetlošću.

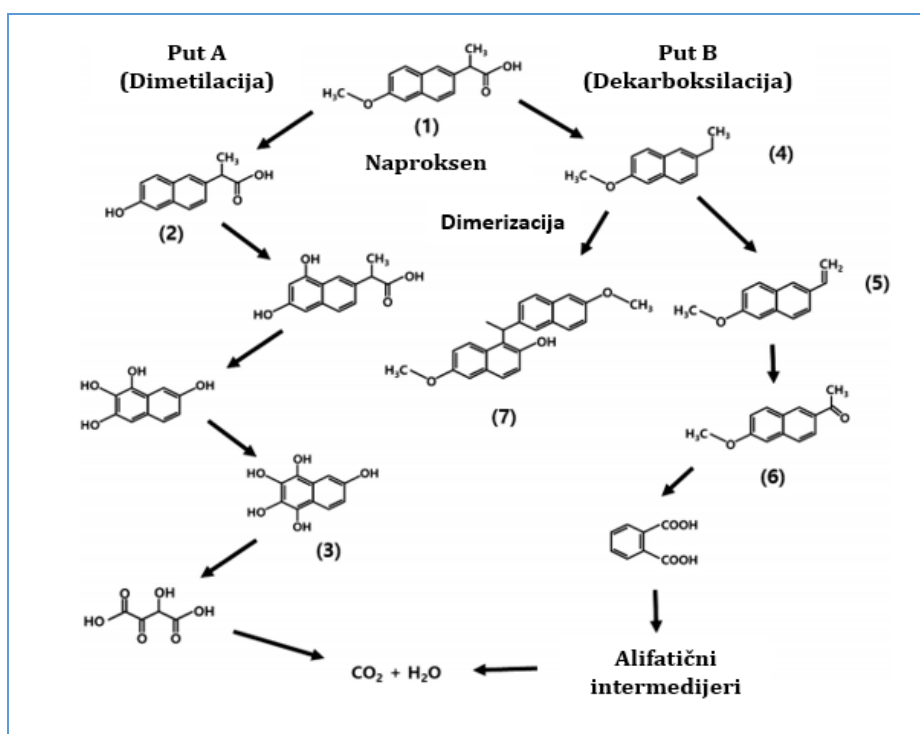
U tabeli 8.1 je prikazan pregled fotokatalitičkih studija naproksena.

Tabela 8.1. Pregled fotokatalitičkih studija naproksena

Farmaceutik	Vodeni matriks	Izvor zračenja	Fotokatalizator	Procesni parametri	Referenca
Naproksen	Dejonizovana voda	Xe lampa 250W	SiO ₂ -Au-TiO ₂	t=6 h c ₀ =1,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ c _k =1,0 g L ⁻¹	(Ye et al., 2013)
Naproksen	Dejonizovana voda	1kW Xe-lampa	TiO ₂ Degussa P-25	t=180 min c ₀ = 0,8 mmol L ⁻¹ c _k =0,1-1 g L ⁻¹	(Méndez-Arriaga et al., 2008)
Salicilna kiselina, ibuprofen, naproksen i diklofenak	Dejonizovana voda	VIS svetlost	P25-TiO ₂ / tetraetilortosilikat (TEOS) filma	t=1-10 h c ₀ =5 mg L ⁻¹ 1-5 pločica filma katalizatora pH 3-7	(Zhang et al., 2015)
Naproksen, ibuprofen i cetirizin	Dejonizovana voda	125 W Xe lampa (λ > 400 nm)	PAN-CNT/TiO ₂ -NH ₂ kompozit	t=120 min c ₀ =5 -50 mg L ⁻¹ c _k =50-300 mg L ⁻¹ pH 2-9	(Uheida et al., 2019)(Uheida et al., 2019)
Naproksen	Dejonizovana voda	-	MnO ₂ različitih morfoloških oblika komercijalne čestice < nanošipke < cvetni oblik <i>flower</i> -nanostruktura < nanočestice	t=0-24 h c ₀ =1,0×10 ⁻⁵ -5,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ c _k =0,5 gL ⁻¹ Anjoni= 5,0 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ pH 2,5 to 10	(Zhang et al., 2012)
Naproksen	Dejonizovana voda	500 W halogena lampa sa UV i IR(400-800 nm)	Bi-TNB	t=180 min c ₀ =0,08 to 2,8 mgL ⁻¹ c _k =0-1,2 gL ⁻¹ pH 3-11	(Fan et al., 2020b)
Naproksen	Dejonizovana voda	150-W lampa sa 420 nm UV cutoff filterom	BiVO ₄ dopiran sa sumporom (S) i volframom (W)	t=180 min c ₀ =10 mg L ⁻¹ c _k =0,001 g mL ⁻¹	(Regmi et al., 2018)

8.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje naproksena

Na slici 8.1 je prikazan mogući mehanizam degradacije naproksena primenom hibridnog sistema sa TiO₂ (Jung et al., 2020). Dekompozicija naproksena se može opisati kroz dva moguća puta, reakcija dimetilacije (put A) i reakcija dekarboksilacije (put B) (Méndez-Arriaga et al., 2008). Metil grupe naftalen prstena se smatraju napadnutim od strane hidroksilnih radikala generisanih od strane fotokatalitičke reakcije sa TiO₂ (Dulova et al., 2017; Kanakaraju et al., 2015). Na putu A, 2-(6-hidroksinaftalen-2-il) propionska kiselina (2) je demetilacijom prevedena pomoću OH radikala do 2-(6,8-dihidroksinaftalen-2-il) propionske kiseline i 2,6,7,8-tetrahidroksi naftalena, koji su konvertovani u 2,5,6,7,8-pentahidroksi naftalen (3). Proizvedeni produkt je napadnut od strane OH radikala i konvertovan u 2-hidroksi-3-okso sukcinu kiselinu razdvajanjem C-C/C=C veza u benzenovom prstenu do finalnog mineralizacionog produkta CO₂ i H₂O (Ray et al., 2018). Na putu B, OH radikali napadaju metil poziciju kod naftalen prstena i dekarboksilacija dovodi do formiranja 2-etil-6-metoksinaftalena (4) (Kanakaraju et al., 2015). Produkt, 2-etil-6-metoksinaftalen nastaje dimerizacijom 6-metoksi-1-[1-(6-metoksinaftalen-2-il) etil] naftalen-2-ola (7), ili hidroksilacijom i dehidratacijom 2-acetil-6-metoksinaftalena (6) preko 6-metoksi-2-vinilnaftalena (5) (Dulova et al., 2017; Kanakaraju et al., 2015). Ftalatna kiselina nastaje otvorenom reakcijom jednog benzenovog prstena i na kraju je transformisana procesom hidroksilacije do CO₂ i H₂O kroz alifatičnu kiselinu (oksalna i sukcinna kiselina) (Kanakaraju et al., 2015).



Slika 8.1. Fotokatalitička degradacija naproksena pomoću TiO₂ hibridnog sistema (Jung et al., 2020)

9. PREGLED LITERATURE U POLJU FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE KETOPROFENA

U radu (Djouadi et al., 2018a) fotokataliza ketoprofena je ispitivana primenom formiranog $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ -montmorilonita ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2\text{-Mt}$) UV-VIS zračenjem. Početna koncentracija ketoprofena je iznosila 15 mg L^{-1} , dok je koncentracija fotokatalizatora iznosila $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Suspenzija se mešala u mraku 30 minuta kako bi se postigla adsorpciono-desorpciona ravnoteža. Vreme trajanja fotokatalitičkog procesa je iznosilo 120 minuta. Kinetika degradacije je pratila *Langmuir-Hinshelwood* kinetički model. Faktori koji utiču na kinetiku fotokatalitičkog procesa su ispitivani kao što su odnosi $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ i pH vrednosti rastvora. Maksimalnadedgradaciona efikasnost je postignuta u alkalnoj sredini na pH 11 i u odnosu 75:25 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$. Stepenn mineralizacije je bio nizak, 16 % prema određenom udelu ukupnog organskog ugljenika što ukazuje na potrebu produžetka tretmana.

U radu (Martínez et al., 2013a) degradacija ketoprofena je sprovedena primenom UV-VIS zračenja sa sintetisanim titanijum dioksidom TiO_2 , anatas forme, kompozita višezidnih ugljeničnih nanotuba (20-MWCNT- TiO_2) i komercijalnog anatasa. Različiti operativni parametri su ispitivani kao što su: izvor zračenja, početna koncentracija ketoprofena, pH rastvora, koncentracija rastvorenog kiseonika i drugih faktora. Najbrža degradacija ketoprofena je zabeležena sa konstantom brzine $(42 \pm 3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ korišćenjem UV zračenja sa koncentracijom 20-MWCNT- TiO_2 od $1,2 \text{ g L}^{-1}$. Kompozit 20-MWCNT- TiO_2 bez prisustva kiseonika omogućio je najbržu degradaciju ketoprofena sa konstantom brzine razgradnje $(13,6 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. U ovom slučaju, 60 % mineralizacije je postignuto nakon 30 minuta tretmana.

U radu (Sacco et al., 2020) novi fotokatalizator Pt- $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ je sintetisan i fotokatalitička degradacija diklofenaka i ketoprofena je ispitivana pod UV svetlošću. Optimalna stopa mineralizacije diklofenaka i ketoprofena je iznosila $0,0555$ i $0,0746 \text{ min}^{-1}$, što je mnogo veća u odnosu na fotokatalizator Pt- TiO_2 ($0,0321 \text{ min}^{-1}$ za diklofenak i $0,0597 \text{ min}^{-1}$ za ketoprofen). Vreme trajanja fotokatalitičkog procesa je iznosilo 60 minuta, dok je koncentracija diklofenaka i ketoprofena iznosila $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ i koncentracija fotokatalizatora je iznosila $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

U radu (Zhu et al., 2019) je formiran novi katalizator od ugljeničnih tačaka (eng. *C dots*) koji je dopiran sa metalnim organskim umreženim strukturama (MOF), UiO-66- NH_2 . Za procenu efikasnosti fotokatalitičke degradacije ketoprofena u koncentraciji od 25 mg L^{-1} u $0,4 \text{ mg mL}^{-1}$ koncentraciji (C-dots/UiO-66- NH_2) nanokompozita. Nakon 60 minuta tretmana sa novoformiranim nanokompozitom, 92 % ketoprofena je degradirano.

U radu (Paganini et al., 2019) je ispitivana fotokatalitički aktivnost cink oksida ZnO dopiranog sa različitim odnosima gvožđa (0,5;1;3 % Fe). Početna koncentracija ketoprofena je iznosila 20 mg L^{-1} sa koncentracijom katalizatora od 1000 mg L^{-1} i 400

mg L⁻¹. Efikasnost fotokatalitičke degradacije ketoprofena je ispitivana za ultračistu vodu i otpadnu vodu iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Kompletno uklanjanje ketoprofena je postignuto sa Fe(0,5 %)-ZnO-H. Svi fotokatalitički produkti degradacije su u potpunosti mineralizovani nakon 30 minuta procesa.

Detaljniji opis studija za fotokatalitičku degradaciju ketoprofena je prikazan u tabeli 9.1.

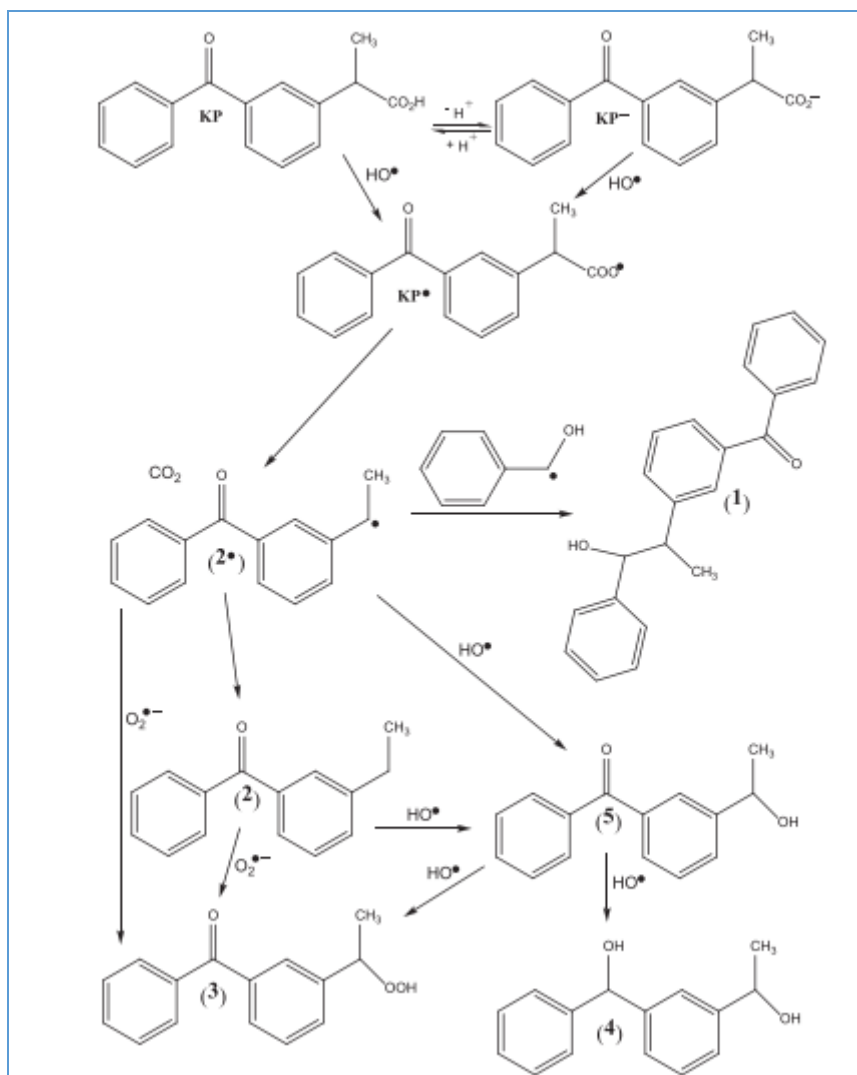
Tabela 9.1. Pregled studija o fotokatalitičkoj razgradnji ketoprofena

Farmaceutik	Vodeni matriks	Izvor zračenja	Fotokatalizator	Procesni parametri	Referenca
Ketoprofen	Dejonizovana voda	150 živina lampa srednjeg pritiska sa $\lambda_{exc} = 254, 313, 366, 405, 436, 546$ i 578 nm.	Bi ₂ S ₃ /TiO ₂ (25/75)-montmorilonitnanokompozit	$t=120$ min $c_0=15$ mg L ⁻¹ $c_k=0,50$ g L ⁻¹ pH 3-11	(Djouadi et al., 2018b)
Ketoprofen	Dejonizovana voda	Živina lampa srednjeg pritiska sa $\lambda_{exc} = 254, 313, 366, 405, 436, 546$ i 578 nm.	20-MWCNT-TiO ₂	$t=120$ min $c_0=59$ mM $c_k = 1,2$ g L ⁻¹ $c_{H2O2}=1-6$ mM	(Martínez et al., 2013b)
Ketoprofen	Dejonizovana voda	UV-LEDs lampa (nominalna snaga: 12 W/m; intezitet svetlosti: 48 mW cm ⁻² ; talasna dužina: 365 nm)	Pt-TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	$t=60$ min $c_0=12,5$ mg L ⁻¹ $c_k=0,5$ g L ⁻¹	(Sacco et al., 2020)
Ketoprofen	Dejonizovana voda	VIS zračenje (talasna dužina 420 nm)	C-dots/UiO-66-NH ₂	$t=60$ min $c_0= 25$ mg L ⁻¹ $c_k=0,4$ g mL ⁻¹	(Zhu et al., 2019)
Ketoprofen	Dejonizovana voda Otpadna voda	6 × 15 W UV reaktor sa maksimalnom talasnom dužinom zračenjana 365 nm.	Fe dopiran ZnO	$t=120$ min $c_0=20$ mg L ⁻¹ $c_k= 1000$ mg L ⁻¹ i 400 mg L ⁻¹	(Paganini et al., 2019)

9.1. Mogući putevi fotokatalitičke razgradnje ketoprofena

Mogući mehanizmi fotokatalitičke razgradnje su prikazani na slici 9.1 (Djouadi et al., 2018a). U skladu sa literaturnim podacima, identifikovani su produkti i predložen je mehanizam razgradnje (Martínez et al., 2013b; Musa et al., 2007). Prvi degradacioni korak je podrazumevao dekarboksilaciju ketoprofena u formiranju 3-etilbenzofenona (2) (Musa et al., 2007). Proces dekarboksilacije se odvija pri pH<5 kako je pKa ketoprofena 4,7 i ketoprofen se javlja u anjonskoj formi.

Formacija produkata može biti objašnjena istovremenim reakcijama kao što su: 3-etilbenzofenon (2) i/ili reakcija sa radikalima $\text{HO}\bullet$ i drugim reaktivnim vrstama kao što su superoksidni radikali $\text{O}_2^{\bullet-}$ i sa kiseonikom O_2 . Hidroksilacija (2) i/ili (2 \bullet) dovodi do formiranja 3-(1-hidroksietil)fenilpropan-2-il)fenil)(fenil)metanona (1).



Slika 9.1. Pretpostavljeni mehanizam fotokatalitičke degradacije primenom $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (Djouadi et al., 2018a)

10. MATERIJAL I METODE

U Tabeli 10.1 je prikazan plan organizacije eksperimentalnih istraživanja u okviru doktorske disertacije.

Tabela 10.1. Pregled organizacije eksperimentalnih istraživanja u okviru doktorske disertacije

Sinteza nanomaterijala	Fizička karakterizacija	Optimizacija fotokatalitičkog procesa	Ekonomska razmatranja fotokatalitičkog procesa
<ul style="list-style-type: none"> •Prekursori nanočestica (ZnO i SnO₂, TiO₂ i In₂O₃) •Mehanohemijaska solid-state metoda 	<ul style="list-style-type: none"> •SEM analiza •FE-SEM analiza •XRD difrakcija •Raman analiza •BET analiza •UV-VIS NIR spektrometrija 	<ul style="list-style-type: none"> •Uticaj koncentracije nanomaterijala •Uticaj početne koncentracije selektovanih farmaceutika •Uticaj pH rastvora •Uticaj kompetitivne fotokatalitičke razgradnje selektovanih farmaceutika •Uticaj neorganskih konstituenta na fotokatalitički proces 	<ul style="list-style-type: none"> •Ekonomska analiza •SWOT (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats) analiza

10.1. Hemikalije

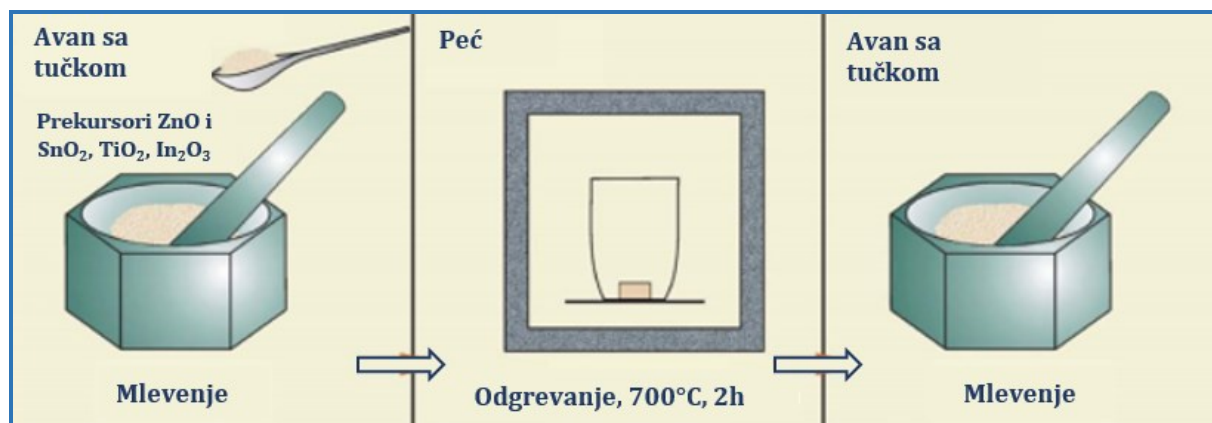
Standardi analiziranih farmaceutskih jedinjenja su analitičke čistoće proizvođača *Sigma Aldrich* (diklofenak $\geq 98,5$ % čistoće, naproksen $\geq 99,9$ % čistoće, ibuprofen $\geq 99,3$ % čistoće i ketoprofen $\geq 98,0$ % čistoće) i korišćeni su bez prethodnog prečišćavanja. Početni prekursori (ZnO, SnO₂, In₂O₃, TiO₂) su snabdeveni od kompanije *Sigma Aldrich* (čistoće 99,9 % i veličine čestica ≤ 1 μm). Metanol i acetonitril koji su korišćeni prilikom pripreme uzoraka i standardnih rastvora su takođe nabavljeni od proizvođača *Sigma Aldrich*. Za modifikaciju pH vrednosti uzoraka korišćena je hlorovodonična kiselina (*J.T. Baker*, SAD, 37 wt. %) i amonijum hidroksid (*Centrochem*, Srbija).

Standardni rastvori farmaceutskih komponenata su pripremljeni razlaganjem analitičkog standarda u metanolu kako bi se dobila finalna koncentracija 0,2 mg mL⁻¹. Ultra čista voda koja je korišćena za pripremu radnih rastvora je obezbeđena primenom *Easypure* sistema (proizvođač *Thermo Scientific*, električne provodljivosti 18.2 M Ω cm).

Standardni rastvori korišteni za analizu uticaja neorganskih konstituenta su nabavljani od HACH Lange. Koncentracije standardnih rastvora su iznosile: hloridi ($1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$), nitriti ($100 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2^-$), nitrati ($100 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$), fosfati ($50 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$) i sulfati ($100 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$).

10.2. Sinteza nanostrukturnih nanomaterijala

Sinteza nanostrukturnih materijala je sprovedena primenom mehanohemijske *solid-state* metode. Početni prekursori (ZnO , TiO_2 , SnO_2 i In_2O_3 , čistoće 99,9 %) su mleveni u avanu 10 minuta u molarnom odnosu 2:1, potom zagrevani u peći tokom 2h na $700 \text{ }^\circ\text{C}$ i ponovo mleveni 10 minuta (Ivetić et al., 2016; Štrbac et al., 2018). Mehanohemijska metoda nije korišćena često za pripremu fotokatalizatora iako je jednostavna, održiva i ekološki prihvatljiva metoda kako nije bazirana na primeni toksičnih organskih rastvarača (Ivetić et al., 2015; Ralphs et al., 2013). Procedura sinteze nanomaterijala je predstavljena na slici 10.1.



Slika 10.1. Procedura sinteze analiziranih nanomaterijala (Ivetić et al., 2016)

10.3. Karakterizacija sintetisanih nanostrukturnih nanomešavina

10.3.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

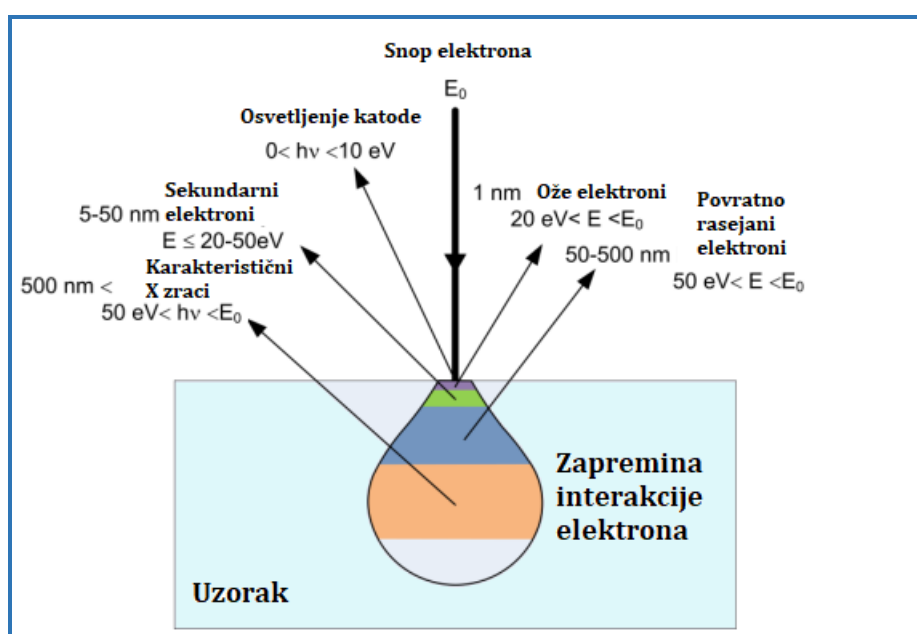
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) zbog mogućnosti dobrog predstavljanja površinske topografije, morfologije, sastava, kristalografskih osobina i visoke rezolucije predstavlja široko primenjivanu tehniku za fizičku karakterizaciju nanostrukturnih materijala. Tehnika je zasnovana na fokusiranom snopu elektrona koji reaguju pri kontaktu sa uzorkom prouzrokujući sliku topografske i relativne kompozicije analiziranog materijala. Usled kontakta sa uzorkom, fokusirani snop elektrona izaziva pojavu sekundarnih elektrona, povratno rasejanih elektrona i karakterističnih X zraka, koji mogu biti detektovani sa odgovarajućim detektorom.

Osnovne komponente SEM uređaja podrazumevaju izvor elektrona, kolonu koja sadrži elektromagnetna sočiva, detektor elektrona i komoru za uzorak (Abd Mutalib et al., 2017).

Formiranje SEM snimaka je većinom vezano za detekciju signala uzrokovanog interakcijom između elektrona i skeniranih uzoraka. Dva tipa interakcija se mogu manifestovati, elastične i neelastične interakcije. U neelastičnim interakcijama, sekundarni elektroni niske energije se mogu emitovati iz uzorka nakon izlaganja primarnom snopu elektrona (transfer elektrona u atome analiziranog uzorka). Sa druge strane, elastične interakcije nastaju usled rasejanja primarnih elektrona nakon kontakta sa uzorkom. Skretanje rasejanih elektrona se dešava pod uglom većim od 90° i nazivaju se povratno rasejani elektroni (Goldstein et al., 1981).

Interakcije, elastične i neelastične, između snopa elektrona i uzorka se dešavaju u limitirajućoj interakcionoj zapremini. Detektor kolektuje mešavinu različitih vrsta zračenja i rezultirajući signal se pojačava i prikazuje na katodnoj cevi (eng. *cathode ray tube*). Pomoću signala se dobijaju informacije o topografskim, kompozicionim i kristalografskim osobinama uzorka pri čemu sekundarni elektroni daju informaciju o morfologiji i topografiji, dok povratni rasejani elektroni obezbeđuju informacije o kompoziciji analiziranog uzorka.

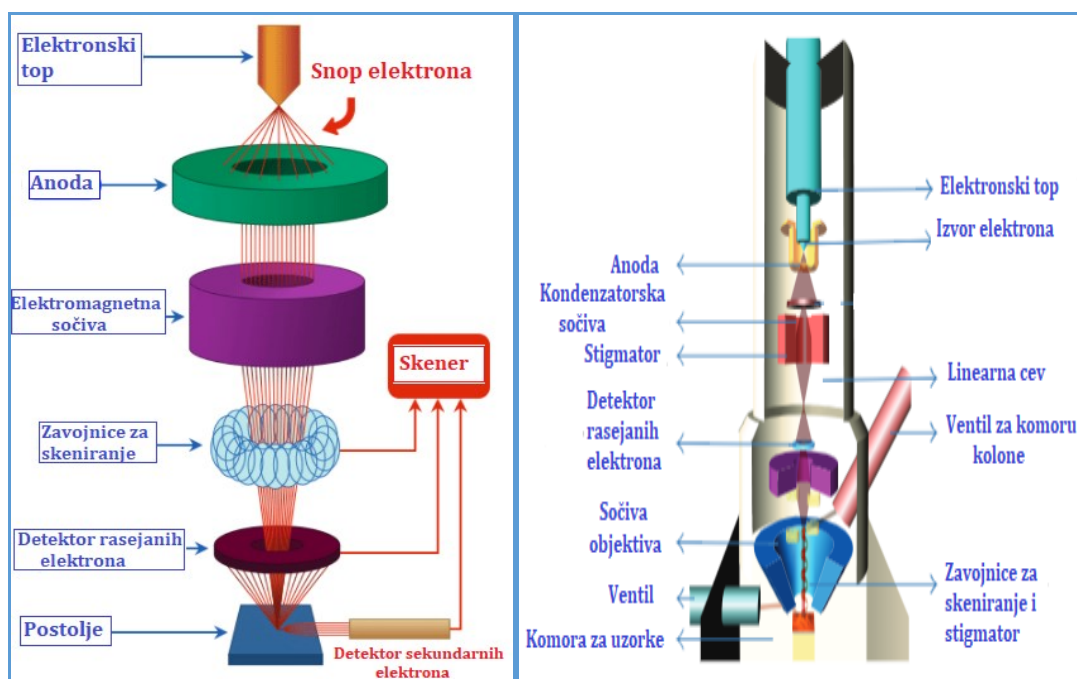
Efekti produkovani bombardovanjem elektrona uzorka predstavljeni su na slici 10.2.



Slika 10.2. Efekti produkovani bombardovanjem elektrona uzorka (Abd Mutalib et al., 2017)

Karakteristični rendgenski zraci se emituju kada elektronski snop stupi u interakciju sa uzorkom i uklanja elektrone sa unutrašnjih ljuski. Upražnjena mesta popunjavaju elektroni sa spoljašnjih ljuski i pri tome višak energije emituju u vidu fotona X zračenja. Energija dobijenog X-zraka je karakteristična za određenu vrstu atoma. Energija ovih X zraka može se meriti tehnikom energijsko disperzivne spektroskopije. Energijsko disperzivna spektroskopija (EDS) predstavlja tehniku sa kojom se određuje elementarna kompozicija supstance sa korišćenom SEM analizom. EDS tehnika omogućava detekciju elemenata čiji je atomski broj veći od bora i ovi elementi mogu biti detektovani u koncentraciji od 0,1 %. EDS se primenjuje u evaluaciji i identifikaciji analiziranog materijala, identifikaciji kontaminacije, praćenju kontrole kvaliteta i slično. Ukoliko se višak energije preda nekom novom spoljašnjem elektronu čija je energija veze manja od primljene on napušta atom i to su Ože elektroni. Na slici 10.3 prikazane su šeme SEM i FE-SEM uređaja.

Morfologija i mikrostruktura analiziranih nanoprahova je određena primenom skenirajuće elektronske mikroskopije na principu emisije elektrona pod uticajem polja, FE-SEM (proizvođač *Zeiss SUPRA 35VP-FEG*) na 30 keV i skenirajuće elektronske mikroskopije (proizvođač *SEM-JEOL JSM 6460LV*).



Slika 10.3. Princip rada SEM uređaja i FE-SEM uređaja (Jusman et al., 2014)

Budući da metali već provode struju kada su bombardovani elektronima, ne zahtevaju nikakvu pripremu. Međutim, nemetale treba pripremiti premazom za prskanje, obično zlatom. U električnom polju argon otpušta elektron i postaje pozitivno

naelektrisani jon koji privlači negativno naelektrisana zlatna folija. Joni argona izbacuju atome zlata, koji padaju na uzorak, prekrivajući ga tankim provodljivim slojem.

Uklanjanje vode je takođe važno u tradicionalnoj SEM tehnici. Molekul vode može ispariti u vakuumu, stvarajući prepreku elektronskim zracima i zaklanjajući jasnoću slike (Titus et al., 2019).

10.3.2. BET analiza

Imajući u vidu da su mnoge korisne osobine nanočestica povezane sa njihovim malim dimenzijama, određivanje specifične površine sa sposobnošću materijala da adsorbuje gas ili tečnost je veoma značajno. Najčešća metoda za određivanje specifične površine, veličine pora i distribucije pora čvrstih materijala je zasnovana na primeni BET teorije, tj. na fizisorpciji gasa na površini čvrstog materijala pri konstantnoj temperaturi što predstavlja nedestruktivnu metodu (Cimieri, 2014). Specifična površina čvrstog materijala se može odrediti izražavanjem količine adsorbovanog gasa koja odgovara jednoslojnoj pokrivenosti, dok se oblik i veličina pora ispitivanog materijala određuju oblikom adsorpciono-desorpcionih histerezis kriva. BET teorija je usvojena od strane naučnika *Stephen Brunauer, Paul Emmett i Edward Teller* 1938. godine proširenjem *Langmuir*-ove teorije zasnovane na monoslojnoj adsorpciji molekula adsorbata na čvrstoj površini koja je data sledećim izrazom:

$$\theta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + (\alpha + P)} \quad (10.1)$$

gde je:

θ – pokrivenost površine;

P- pritisak gasa i

α – konstanta.

Fenomen adsorpcije veoma zavisi od fizičkih karakteristika i porozne strukture ispitivanog nanomaterijala i interakcija između adsorbata i adsorbenta zasnovana je na slabim međumolekulskim silama (Van der Waals-ove sile).

Prilikom analize, površina uzorka se hladi primenom tečnog azota N₂ (ili nekog drugog gasa koji je hemijski inertan) kako bi se detektovala specifična površina analiziranog materijala. Poznata količina azota se ispušta u ćeliju u kojoj se nalazi uzorak čija ukupna površina mora da iznosi minimalno nekoliko kvadratnih metara (što ukazuje na činjenicu da tehnika ne može da se koristi za analizu površine tankih filmova). Uslovi parcijalnog vakuuma se formiraju kako bi se postigli relativni pritisci koji su niži od atmosferskog pritiska. Kako bi se kvantifikovao adsorbovani azot, nakon postizanja pritiska zasićenja (prestanak adsorpcije iako pritisak i dalje raste), uzorak se uklanja iz struje azota i zagreva se. Na ovaj način dolazi do oslobađanja azota iz

materijala i promene pritiska tokom desorpcije, što je prikazano u obliku BET desorpcionih izoterma, odnosno kao količina adsorbovanog gasa u funkciji relativnog pritiska.

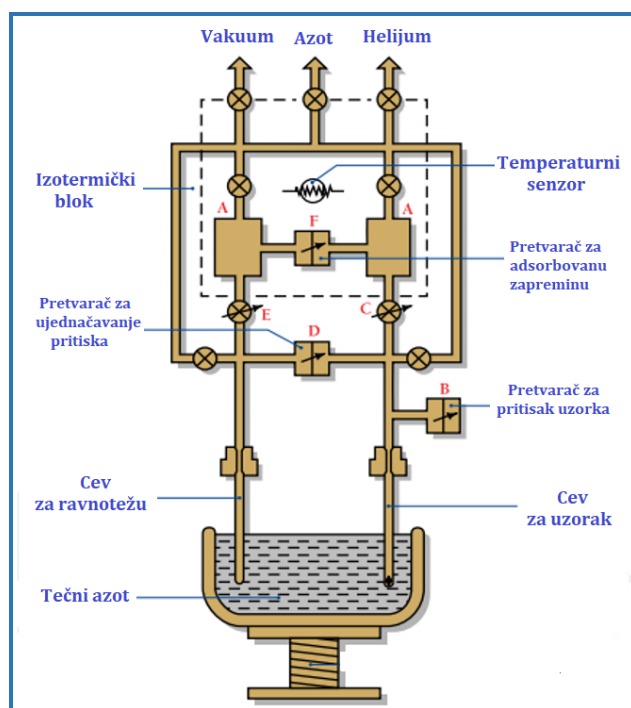
Poznavajući dimenzije adsorbovanog molekula i težinu uzorka (m), specifična površina materijala S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) može da se izrazi na sledeći način:

$$S = \left(\frac{V_m \cdot N_a \cdot A_x}{M} \right) \quad (10.2)$$

gde je:

N_a - Avogadrova konstanta, A_x - poprečni presek adsorbata ($16,2 \text{ \AA}^2$ za azot) i M - molekulska masa.

Specifična površina analiziranih nanočestica je merena analizatorom (proizvođača *Micromeritics Gemini*) baziranom na N_2 adsorpciji koristeći BET metodu. Šema uređaja za analizu specifične površine je prikazana na slici 10.4.



Slika 10.4. Šema uređaja za BET analizu (Cimieri, 2014)

10.3.3. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenska difrakcija je ne destruktivna analitička tehnika sa kojom se određuje hemijska kompozicija i kristalografska struktura prahova i tankih filmova nanomaterijala (Xie and Shang, 2007; Yin et al., 2003). Tehnika se bazira na interakciji

monohromatskog snopa rendgenskih zraka sa materijalom kristalne strukture u kome trodimenzionalni raspored atoma u prostoru može biti predstavljen periodičnim nizom u sve tri dimenzije. Budući da su međuatomska rastojanja unutar rešetke reda veličine talasne dužine X zraka na rešetci se odvija difrakcija ovih zraka.

U difrakcionoj rešetki gde svaka tačka odgovara strukturnom motivu (atomu, molekulu ili slično (u zavisnosti od kompleksnosti materijala)), svaka tačka je raspoređena tako da zajedno formiraju seriju paralelnih ravni odvojenih jedne od druge rastojanjem d koje varira u zavisnosti od prirode materijala. Difrakcija rendgenskog zračenja je opisana Bragovim (Bragg) zakonom (slika 10.5) koji daje uslove za ostvarivanje pozitivne interferencije.

Bragov zakon se iskazuje preko sledećeg izraza:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (10.3)$$

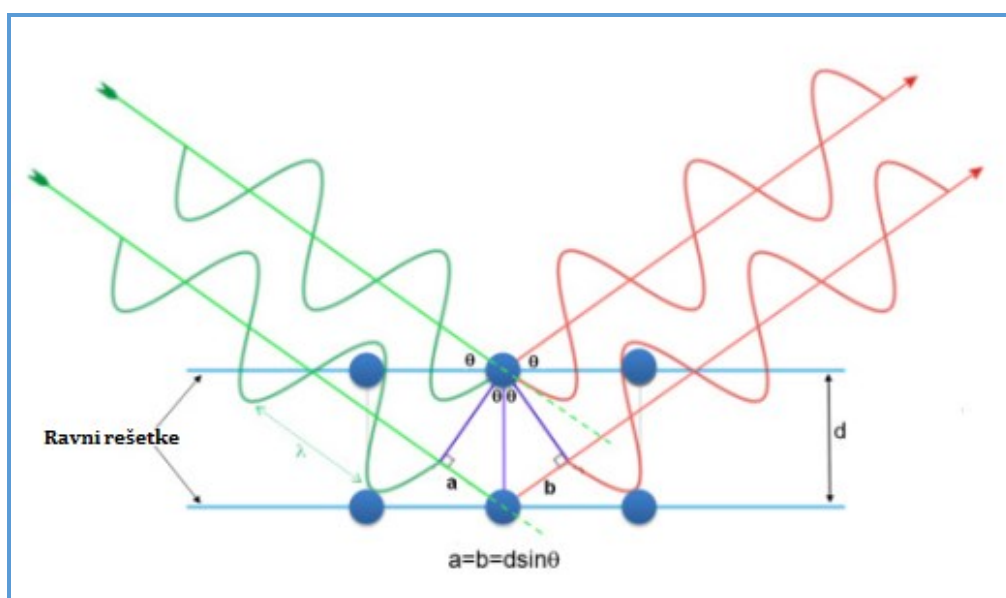
Gde je:

d - rastojanje između ravni

θ - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni,

n - ceo broj i ujedno označava red refleksije – spektra i

λ - talasna dužina rendgenskih zraka.



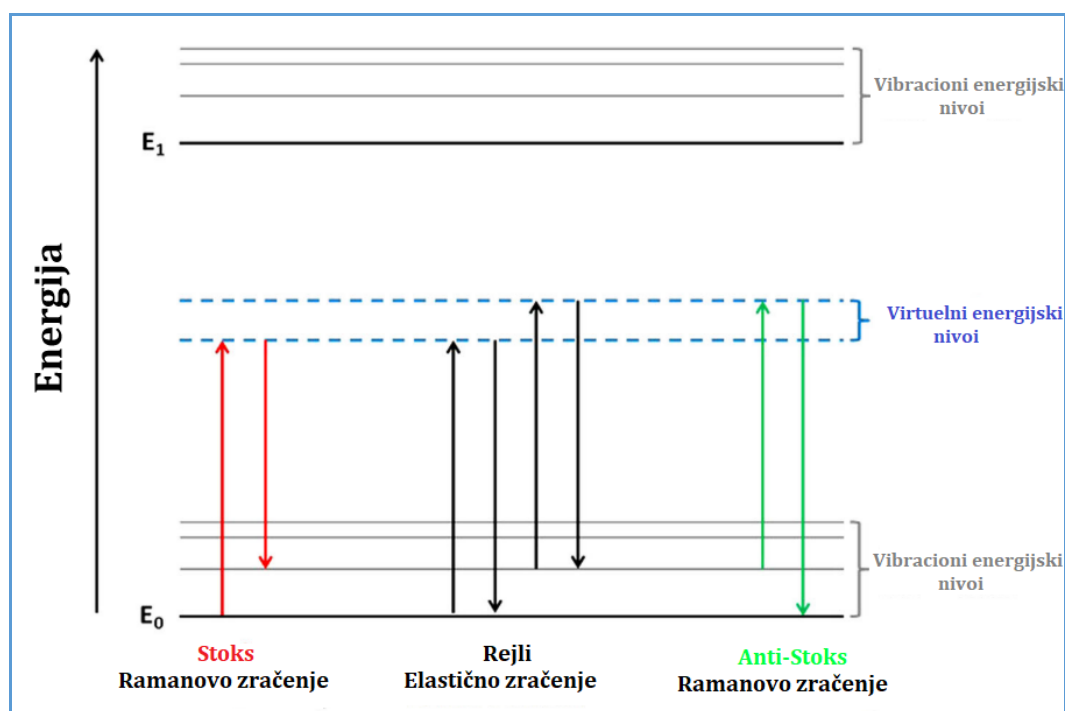
Slika 10.5. Bragov zakon (Cimieri, 2014)

Rendgenska difrakcija analiziranih nanostrukturnih materijala je sprovedena na uređaju *Rigaku MiniFlex 600* sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem i sa korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja od 2 s u opsegu ugla $2\theta=15-100^\circ$.

10.3.4. Ramanova spektroskopija

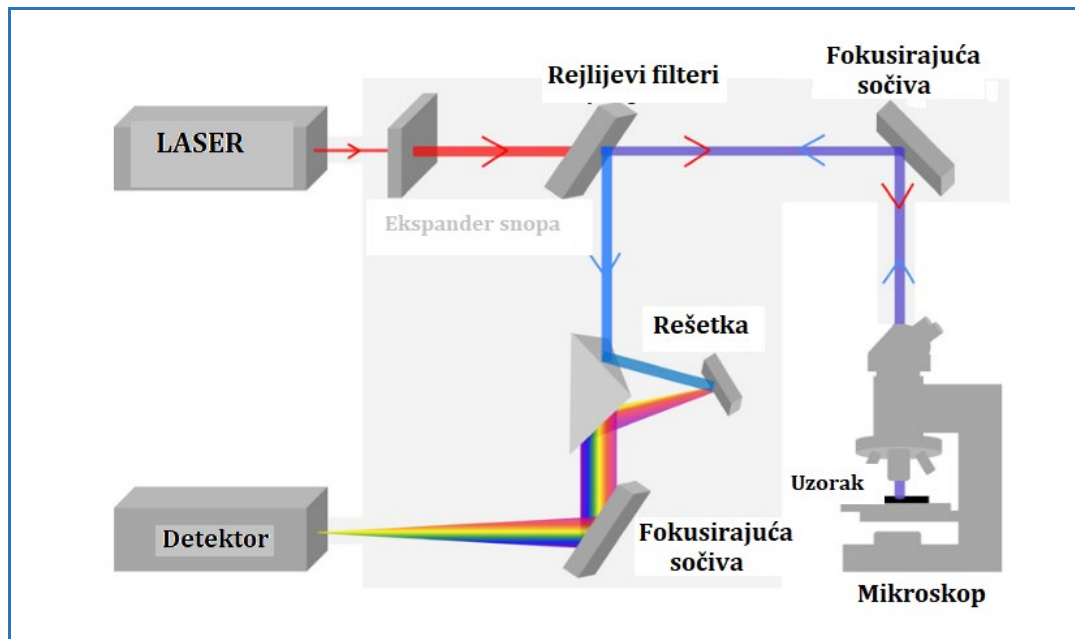
Ramanova spektroskopija je spektroskopska tehnika koja je zasnovana na analizi Ramanovog rasejanja ili neelastičnih rasipanja laserske monohromatske svetlosti i koristi se u analizi rotacionih, vibracionih i drugih nisko frekventnih pomeranja u molekulu. Interakcija između fotona i svetlosti lasera rezultira u promeni energije, i ova promena ukazuje na informacije o modu fotona u sistemu. Laserski zrak se koristi za osvetljenje uzorka. Elektromagnetno zračenje proizvedeno od strane lasera se prikuplja pomoću sočiva i prolazi kroz kolimator. Električno polje upadnog zračenja izaziva polarizaciju molekula podižući energiju sistema za određeni iznos i na taj način dovodi sistem u energetski virtualno stanje. Period života ovog energetskog stanja je oko 10^{-14} s, tako da molekul emitujući jedan foton, brzo prelazi u mnogo stabilnije energijsko stanje. Najveći broj molekula vraća se u osnovno stanje emitujući fotone iste talasne dužine kao i upadno zračenje i predstavlja Rayleighovo rasejanje. Molekuli prelaze u ekscitovano stanje iz osnovnog stanja, pa potom prelaze u vibraciono ekscitovano stanje. Na ovaj način se formira Stoksovo zračenje. Ukoliko se pretpostavi da su molekuli već bili u vibracionom stanju, onda se formira anti-Stoksovo zračenje (slika 10.6). Promena u polarizabilnosti je neophodna za Ramanovo zračenje. Intenzitet Ramanovog zračenja zavisi od promene u polarizabilnosti (Titus et al., 2019).

Šema Ramanovog spektroskopskog sistema je prikazana na slici 10.7.



Slika 10.6. "Jablonski" dijagram energetskih prelaza uključenih u Ramanovo zračenje; Rejljevo je elastično; upadni foton je iste energije kao i rasejani foton. Ramanovo zračenje je neelastično; kod Stoksovog rasejanja, upadni foton ima veću

energiju nego rasejani foton, dok je kod anti-Stoksovog zračenja, upadni foton niže energije (Ember et al., 2017)



Slika 10.7. Šema Ramanovog spektroskopskog sistema (Butler et al., 2016)

Stoksovi i antistoksovi Ramanovi efekti predstavljaju neelastične procese rasipanja svetlosti prilikom interakcije sa analiziranim uzorkom. Znanje o gubitku energije (Stoksovo zračenje) ili dobitku energije (anti-Stoksovo zračenje) ukazuje na vibraciona stanja analiziranog nanomaterijala. Ramanov spektar sadrži više traka koje su okarakterisane sa:

- Talasnim brojem (pozicija trake u cm^{-1});
- Intezitetom (područje trake);
- Širinom (u cm^{-1}) i
- Oblikom (Lorencov, Gausov ili pseudo-Fojktov) (Loridant, 2021).

Kao izvor svetlosti korišćen je He-Cd laser na talasnoj dužini od 441.6 nm da bi došlo do pobuđivanja Ramanovog spektra. Svetlost je fokusirana objektivom (50 \times), dok je isti objektiv korišćen za sakupljanje povratno rasejane svetlosti koja je analizirana jednim monohromatorom (model Labram HR800, Jobin-Yvon) i detektovana CCD detektorom hlađenim tečnim azotom.

10.3.5. UV-Vis-NIR spektrometrija

U UV-VIS spektrometriji, uzorak je ozračen elektromagnetnim zračenjem u opsegu UV-Vis-NIR i upadno zračenje može biti transmitovano, reflektovano i adsorbovano od strane uzorka. Frakcije svetlosti koja je adsorbovana (A), transmitovana (T) i reflektovana (R) se ispunjavaju sledeći izraz:

$$A + T + R = 1 \quad (10.4)$$

U spektroskopiji koja se koristi u hemiji, fizici, inženjerstvu i u kliničke svrhe za kvantitativnu analizu, frakcije transmitovanog ili reflektovanog zračenja se mere u funkciji upadne talasne dužine. Sistem se obično sastoji iz dva segmenta: spektrometra i fotometra. Unutar spektrometra, kolimator transmituje snop kroz monohromator (difrakciona rešetka) koji deli snop na nekoliko talasnih dužina (spektar). Selektor talasne dužine emituje samo željenu talasnu dužinu. Fotometar detektuje količinu fotona koji su apsorbovani, reflektovani ili transmitovani (Cimieri, 2014).

Transmisiono proučavanje optičkih spektara kristalnih supstanci praktično nema veći značaj jer po pravilu postoji intenzivna apsorpcija u vidljivom delu spektra dok transmisiono proučavanje rastvora krije niz kritičnih momenata budući da pretstavlja indirektan pristup. Analiza refleksionih spektara nije opterećena ni sa jednim od pomenutih problema.

U interakciji elektromagnetnog zračenja sa nekom supstancom, pored transmisionog i apsorbovanog dela upadnog intenziteta, javlja se i refleksioni deo (I_R), koji svojim odnosom sa upadnim intenzitetom (I_0) definiše reflektancu (R).

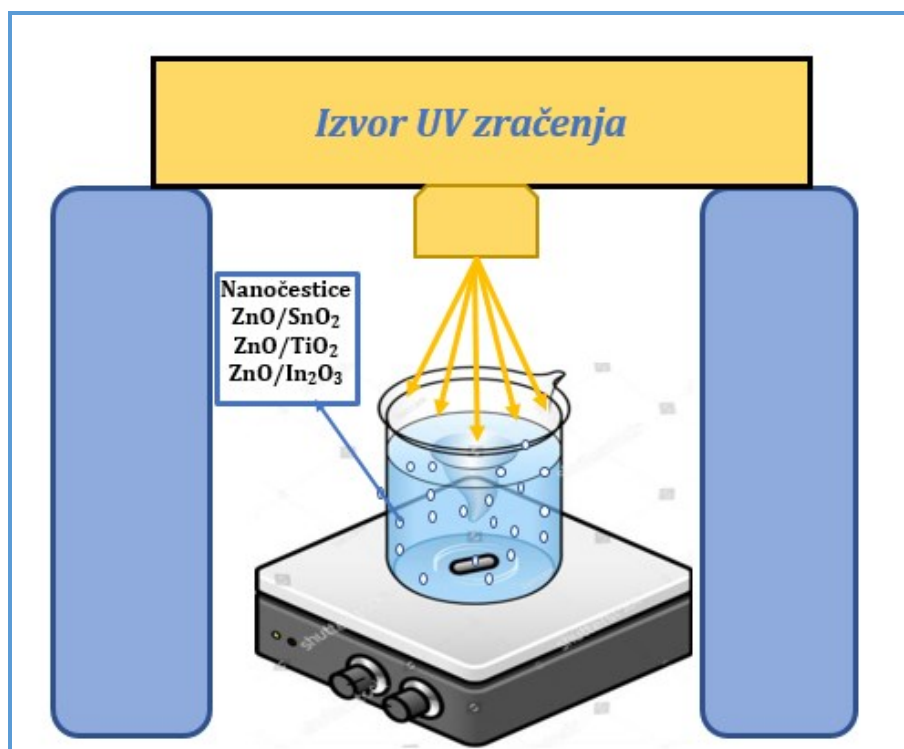
$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (10.5)$$

Difuzna refleksija, odlikuje se izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine zračenja. Pojava ekstrema u difuzionim spektrima posledica je odgovarajućih prelaza između energijskih nivoa unutar materijala.

Difuzno reflektovani spektri analiziranih nanomaterijala su određeni primenom UV/Vis/NIR spektrofotometra (proizvođač *Perkin-Elmer*, model *Lamda 950*) u regionu spektra 300 nm do 1500 nm koristeći integrisanu sferu. Spektralni parametri su korišćeni za procenu optičke energije procepa materijala.

10.4. Fotokatalički eksperiment

Svi eksperimenti su sprovedeni u šaržnom sistemu na sobnoj temperaturi (25 °C). Pre primene veštačke ultraljubičaste svetlosti (UV), svi pripremljeni rastvori su prethodno homegenizovani u vremenskom periodu od 30 minuta pomoću magnetne mešalice u cilju uspostavljanja adsorpcione/desorpcione ravnoteže. Na slici 10.8 je prikazan izgled fotokatalitičkog eksperimenta pri laboratorijskim uslovima.



Slika 10.8. Šema fotokatalitičkog procesa

Kao izvor zračenja je korišćena živina lampa visokog pritiska snage od 125 W, (proizvođač *Philips, HPL-N*) emisionog spektra u UV oblasti na 304, 314, 335 i 366 nm sa maksimalnom emisijom na 366 nm. Za svaki analizirani farmaceutik, set eksperimenata je sproveden sa ciljem da se ispita uticaj osnovnih parametara kao što su uticaj početne koncentracije polutanta, pH vodenog rastvora i koncentracija nanostrukturnih mešavina.

Uticaj početne koncentracije na fotokatalitičku dekompoziciju farmaceutskih polutanata je ispitivan u opsegu od 2 mg L⁻¹ do 10 mg L⁻¹. Koncentracija farmaceutika od 5 mg L⁻¹ je primenjivana kako bi se ispitaio uticaj pH vrednosti u opsegu od 5-9 i za uticaj koncentracije fotokatalizatora od 0,10-0,60 mg mL⁻¹.

Za podešavanje pH vrednosti korišćeni su rastvori 0,1 % hlorovodonične kiseline i 1 % amonijum hidroksida. Trajanje svih eksperimenata je iznosilo sat vremena. U različitim vremenskim intervalima, alikvoti od 5 mL su uzimani i pripremljeni za HPLC analizu. Kako bi se uklonile nanočestice iz vodenih rastvora analiziranih farmaceutika korišćeni su membranski filteri prečnika pora 0,45 μm. Efikasnost razgradnje ispitivanih farmaceutika se određuje prema sledećem izrazu:

$$\text{Efikasnost razgradnje (\%)} = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (10.6)$$

Gde je:

c_0 - početna koncentracija analiziranog farmaceutika (mg L^{-1}) i

c_t -koncentracija analiziranog farmaceutika tokom vremena t fotokatalitičkog tretmana (mg L^{-1}).

10.5. Analitičko određivanje farmaceutskih rezidua nakon fotokatalitičke razgradnje

U cilju detekcije koncentracionih nivoa tokom fotokatalitičkog tretmana selektovanih farmaceutskih aktivnih jedinjenja, razvijena je metoda za ciljane farmaceutike na uređaju za tečnu hromatografiju sa diodnim detektorom (proizvođač *Agilent Technologies, HPLC DAD*). Opseg metode je iznosio od 1 do 10 mg L^{-1} , a linearnost krive je iznosila 0,999.

Detekcija u promeni koncentracije nestereoidnih antiinflamatornih lekova je praćena primenom tečne hromatografije visokih performansi. Za analizu je korišćen HPLC sistem proizvođača Agilent, tip 1260. Separacija analita je sprovedena na reverznoj fazi tipa *Zorbax Extend C18* (dužina 150 mm; unutrašnji prečnik 4.6 mm; veličina čestica: 5 μm) sa diodnim detektorom. Koncentracije farmaceutika su merene za diklofenak, ibuprofen, naproksen i ketoprofen na talasnim dužinama 276 nm, 220 nm, 230 nm i 258 nm, respektivno. HPLC analiza je sprovedena u izokratskom binarnom režimu sa odnosom mobilnih faza 50:50 (mobilna faza A: acetonitril i B: 0,1 % sirćetna kiselina razblažena u ultračistoj vodi) sa protokom od 0,8 mL min^{-1} i zapreminom uzorka 10 μL . Temperatura stacionarne faze je iznosila 25 °C.

Za analizu fotokatalitičkog procesa za mešavinu farmaceutskih jedinjenja korišćena je druga analitička metoda koja je omogućila bolje razdvajanje analita analiziranih farmaceutskih komponenata u mešavini. Za mešavinu farmaceutskih jedinjenja korišćen je odnos mobilnih faza 50:50 (A: acetonitril (ACN) i B: 50 mM kalijum dihidrogen fosfat (KH_2PO_4) u ultračistoj vodi). Protok mobilnih faza je iznosio 1 mL min^{-1} i zapremina uzetog uzorka je iznosila 20 μL . Trajanje analize je iznosilo 10 minuta. Retencionna vremena za ketoprofen, naproksen, diklofenak i ibuprofen su iznosila 3,42 min; 3,86 min; 6,17 min i 8,89 min, respektivno. Pregled osnovnih hromatografskih parametara, mernog opsega i linearnosti krive su prikazane u tabeli 10.2.

Tabela 10.2. Hromatografski uslovi za detekciju nesteroidnih antiinflamatornih lekova individualno i u mešavini

Parametri	Individualne farmaceutske komponente	Mešavina farmaceutskih komponentata
Stacionarna faza	Zorbax Extend C18 (150 x 4.6 x 5 mm)	Zorbax Extend C18 (150 x 4.6 x 5 mm)
Odnos mobilnih faza	A-acetonitril (50 %) B-0,1% sirćetna kiselina u vodi (50 %)	A-acetonitril (50 %) B-50 mM kalijum dihidrogen fosfat u vodi (50 %)
Razdvajanje	Izokratsko	Izokratsko
Temperatura kolone	25°C	25°C
Zapremina injektovanja	10 µL	20 µL
Talasna dužina	220 nm, 230 nm, 258 nm, 276 nm	220 nm, 230 nm, 258 nm, 276 nm
Protok mobilnih faza	0,8 mL min ⁻¹	1 mL min ⁻¹
Opseg metode	1 – 10 mg L ⁻¹	1 – 10 mg L ⁻¹
Linearnost krive	0,999	0,999

10.6. Detekcija formiranih intermedijera fotokatalitičke razgradnje NSAIL

Detekcija formiranih produkata tokom fotokatalitičke razgradnje diklofenaka je sprovedena pomoću tečne hromatografije sa tripl kvadrupolnim masenim detektorom (proizvođač *Thermo Fisher Scientific*, SAD) i u elektrosprej jonizaciji u negativnom modu (proizvođač *Thermo LTQ XL*). Razdvajanje degradacionih produkata je sprovedeno na reverznoj stacionarnoj fazi tipa *Zorbax Eclipse® XDB-C18* (dimenzija 75 × 4.6 mm, veličina čestica 3.5 µm), proizvođač *Agilent Technologies, Santa Clara, CA, SAD*. Metoda se sastoji iz binarnog sistema sa mobilnim fazama: A- acetonitril i B: 1 % rastvor sirćetne kiseline (odnos 50:50) sa zapreminom injektovanja uzorka od 20 µL. Metoda je korišćena za identifikaciju intermedijera fotokatalitičke degradacije.

10.7. GC-MS metoda za formirane produkte ketoprofena, ibuprofena i naproksena

Pre analize na uređaju za gasnu hromatografiju sa masenom spektrometrijom, uzorci naproksena, ketoprofena i ibuprofena su izloženi UV zračenju i koncentraciji nanomaterijala od 0,4 mg mL⁻¹ u periodu od 30 minuta, dok je ibuprofen izložen

vremenu zračenja od 120 minuta. Uzorci su pripremljeni primenom tečno čvrste ekstrakcije (*eng. solid phase extraction*).

Ekstrakcija uzoraka zapremine 100 mL je sprovedena na Oasis HLB ketridžima (proizvođač *Agilent Technologies*, površine 200 mg, 6 mL). Pre nanošenja uzoraka analiziranih farmaceutika i fotokatalitičkih produkata, ketridži su kondicionirani sa 4 mL metanola i 4 mL ultračiste vode. Nakon kondicioniranja ketridža, uzorci su sprovedeni kroz kolone sa protokom od 5 mL min⁻¹. Sledeći korak je podrazumevao sušenje kolona pod vakumom 30 minuta, nakon čega je sprovedena elucija zaostalih analita na koloni sa 4 mL metanola.

Ekstrakti su potom sušeni do suva pod azotom na temperaturi od 37 °C, nakon čega su osušeni uzorci rekonstruisani u 900 µL etil acetata i kvantitativno prenešeni u GC vijale i dodato je 100 µL N-tert-Butildimetilsilil-N-metiltrifluoroacetamida (MTBSTFA). Pre analize na GC-MS-u (proizvođač *Shimadzu*, model *QP2010 Ultra*), uzorci su zagrevani na temperaturi od 70°C u periodu od 1h na digitalnom reaktor bloku (proizvođač *HACH Lange*, model *DRB 200*) sa ciljem derivatizacije.

Formirani produkti fotokatalize su potom analizirani na uređaju GCMS-QP2010 koji je opremljen sa autosamplerom AOC-20i. Separacija dobijenih produkata fotokatalitičkog procesa je sprovedena na GC koloni tipa HP-5MS (karakteristike: dužina kolone: 30 m; unutrašnjeg prečnika: 0,25 mm; debljina sloja: 0,25 µm, proizvođač *Agilent Technologies*, *SAD*) pomoću gasa helijuma visoke čistoće sa protokom od 1,2 mL min⁻¹. Temperatura injektora je iznosila 250°C. Temperaturni režim GC peći je programiran na: 70 °C (zadržana 1 minut) do 120°C na 20 °C min⁻¹, potom do 250 °C na 10 °C min⁻¹, nakon čega temperatura je povećana do 270 °C po 5 °C (zadržana 3 minute). Ukupno vreme analize je iznosilo 23 minuta. Zapremina injektovanog uzorka je iznosila 2 µL u *Splitless* modu. Temperatura izvora jona je iznosila 280 °C. Maseni spektri analiziranih analita su dobijeni jonizacionom tehnikom (EI) sa Scan metodom (snimanje kompletnog masenog spektra analiziranih organskih polutanata) i SIM metodom (*eng. Selected Ion Monitoring*) koja podrazumeva snimanje karakterističnih jona analiziranih molekula. U tabeli 10.3 su dati hromatografski GC uslovi za analizu formiranih produkata.

Tabela 10.3. Hromatografski uslovi za detekciju produkata fotokatalitičke razgradnje

<i>Parametri</i>	<i>Uslovi</i>
GC kolona	HP-5MS (30 m, 0,25 mm; 0,25 μ m debljina sloja, Agilent)
Temperatura injektora	250 °C
Temperaturni režim	Početna temperatura: 70 °C Temperaturne rampe: 20°C min ⁻¹ (120°C) 10°C min ⁻¹ (250°C) 5°C min ⁻¹ (270°C)
Temperatura izvora jona	230 °C
Mod snimanja	Splitless
Zapremina uzorka	2 μ L
Metode snimanja	Full Scan SIM (eng. Selected Ion Monitoring)
Energija jonizacije	EI mode (eV)
Ukupno vreme trajanje analize	23 min

10.8. Određivanje stepena mineralizacije

Ukupan organski ugljenik je mera sadržaja vezanog ugljenika u otpadnoj vodi. Merenje koncentracije ukupnog organskog ugljenika je važan parametar u fotokatalitičkom procesu na osnovu koje se utvrđuje efikasnost primenjivanog naprednog oksidacionog procesa u stepenu mineralizacije ciljanih polutanata. Metoda koja je primenjivana za kvantifikaciju sadržaja ukupnog organskog ugljenika u analiziranim uzorcima je zasnovana na SRPS ISO 8245:2007 metodi. Analize ukupnog organskog ugljenika su sprovedene na uređaju *Vario TOC Select* (proizvođač *Elementar*, Nemačka). Uređaj korišćen za kvantifikaciju ukupnog organskog ugljenika ima limit detekcije od 6 μ g L⁻¹ i merni opseg od 0 – 60,000 mg L⁻¹.

Princip rada uređaja se zasniva na katalitičkoj oksidaciji pri visokoj temperaturi od 850 °C. Određena zapremina uzorka se pomoću šprica automatski uvodi u kolonu za tačne uzorke ispunjene platina (Pt) katalizatorom uz prisustvo protoka kiseonika visoke čistoće od 200 mL min⁻¹, gde se ukupno vezani i rastvoreni ugljenik prevodi u ugljen dioksid, CO₂. Koncentracija konvertovanog ugljen dioksida se kvantifikuje pomoću ne

disperznog infracrvenog detektora okarakterisanim sa minimalnim spektralnim smetnjama i niskim nivoom šuma.

Za formiranje kalibracione krive ukupnog organskog ugljenika kao standardni rastvor korišćen je kalijum dihidrogen ftalat ($c_0 = 5\ 000\ \text{mg L}^{-1}$). Merni opseg formirane kalibracione krive je iznosio od 1 do $5000\ \text{mg L}^{-1}$. Metoda koja se koristila za detekciju udela ukupnog organskog ugljenika je zasnovana na određivanju neisparljivog organskog ugljenika (*eng. non-purgeable organic carbon, NPOC*) u akvatičnim rastvorima. Neisparljivi organski ugljenik je definisan kao organski ugljenik koji se dobija nakon zakišeljavanja uzorka do pH 2-3 sa ciljem uklanjanja neorganskog ugljenika. Za zakišeljavanje uzorka je korišćen 10 % rastvor razblažene hlorovodonične kiseline.

U određenim vremenskim intervalima fotokatalitičkog procesa, alikvoti tretiranog rastvora su filtrirani pomoću $0,45\ \mu\text{m}$ membranskih filtera (proizvođač Agilent Technologies, Nemačka) kako bi se uklonio ostatak nanomaterijala. Po potrebi uzorci su prethodno razblaženi pre analize ukupnog organskog ugljenika. Procenat redukcije ukupnog organskog ugljenika tokom fotokatalitičkog tretmana je praćen sledećim izrazom:

$$\text{Redukcija TOC (\%)} = \frac{TOC_0 - TOC_f}{TOC_0} \cdot 100 \quad (10.7)$$

Gde je:

TOC_0 koncentracija ukupnog organskog ugljenika u akvatičnom rastvoru analiziranih farmaceutskih komponentata (mg L^{-1});

TOC_f koncentracija ukupnog organskog ugljenika u određenom vremenskom intervalu (mg L^{-1}).

10.9. Određivanje tačke nultog naelektrisanja nanostrukturnih mešavina

Tačke nultog naelektrisanja analiziranih nanomaterijala ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂, ZnO/In₂O₃ su određene primenom jednostavne metode titracije. Za određivanje tačke nultog naelektrisanja, kao elektrolit je korišćen natrijum hlorid 0,01 molarne koncentracije ($0,01\ \text{mol L}^{-1}\ \text{NaCl}$) (Elmorsi et al., 2017). Masa nanomaterijala od 0,1 g dodata je u pet erlenmajera koja su sadržala 50 mL pripremljenog rastvora natrijum hlorida.

Početne pH vrednosti (pH_0) su modifikovane pomoću multiparametarskog uređaja (proizvođač *Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH*, Nemačka, model *WTW Multi parameter 3320i*) u opsegu od 2 do 11. Za podešavanje pH vrednosti korišćeni su rastvori razblažene hlorovodonične kiseline i natrijum hidroksida (0,1 M HCl i 0,1 M

NaOH). Pripremljeni uzorci su postavljeni na automatsku mešalicu i mešani 48 h. Nakon 48 h, svi uzorci su filtrirani pomoću kvantitativnog filter papira (dijametra $d = 125$ mm, proizvođač *Macherey-Nagel*, Nemačka) i konačna pH vrednost (pH_f) je izmerena pomoću pH sonde.

10.10. Određivanje uticaja neorganskih anjona tokom fotokatalitičkog procesa

Kako bi se utvrdio uticaj neorganskih konstituenata prisutnih u realnim uzorcima otpadne vode i ukupna efikasnost implementiranog fotokatalitičkog procesa, ispitivan je uticaj nitrata (NO_3^-), nitrita (NO_2^-), fosfata (PO_4^{3-}), sulfata (SO_4^{2-}) i hlorida (Cl^-).

10.10.1. Nitrati

Za određivanje nitrata u tretiranim uzorcima korišena je metoda HACH 8039. Opseg metode iznosi 0,3 do 30,0 mg L⁻¹ NO₃⁻-N. Koncentracija jona u uzorku je bila u opsegu od 5 do 20 mg L⁻¹. 10 mL uzorka je profiltrirano kroz membranske filtre i kvantitativno preneto u kivete za UV-VIS. U kivetu u kojoj se nalazi uzorak dodat je reagens *NitraVer 5*. Neophodno je sačekati minut kako bi reagens reagovao sa uzorkom, kivetu promešati i sačekati 5 minuta pre analize na UV-VIS spektrofotometru.

10.10.2. Fosfati

Određivanje koncentracije fosfatnih jona zasnovano je na primeni rastvora askorbinske kiseline i amonijum molibdata. Metoda koja je korišćena u analizi fosfatnih jona je EPA 365. Opseg metode iznosi od 0,01 do 4 mg L⁻¹. Koncentracija jona u uzorku je bila u opsegu od 5 do 20 mg L⁻¹. U 50 mL tretiranog uzorka se dodaje 4 mL amonijum molibdata i 2 mL askorbinske kiseline. Nakon reakcije dodatih reagenasa i fosfatnih jona prisutnih u uzorku, vrednost fosfatnih jona se očitava na UV-VIS spektrofotometru. Kao slepa proba se koristi destilovana voda.

10.10.3. Sulfati

Određivanje koncentracije sulfata u uzorcima nakon fotokatalize je zasnovano na metodi HACH 8051. Opseg metode iznosi od 2 do 70 mg L⁻¹. Koncentracija jona u uzorku je bila u opsegu od 20 do 60 mg L⁻¹. Kao slepa proba se koristi destilovana voda. U određenim vremenskim intervalima, 10 mL uzorka je preneto u UV-VIS kivetu. U svaki uzorak je dodat reagens *SulfaVer 4* i neophodno je sačekati 5 minuta kako bi se boja razvila. Koncentracija sulfata se potom očitava na UV-VIS spektrofotometru.

10.10.4. Hloridi

Kako bi se ispitaio uticaj hloridnih jona na fotokatalitičku degradaciju NSAIL, metoda je zasnovana na primeni živa(II)tiocijanata (HACH metoda 8113). Opseg metode je 0,1 – 25 mg L⁻¹.

Koncentracija jona u uzorku je bila u opsegu od 20 do 100 mg L⁻¹. 10 mL uzorka nakon fotokatalitičke degradacije u određenim vremenskim intervalima je kvantitativno preneto u kivete za UV-VIS spektrofotometar.

Kao slepa proba je korišćena destilovana voda. U uzorak i blank se dodaje 1 mL rastvora živa(II)tiocijanata. Uzorci se izmešaju. Nakon čega se dodaje 0,5 mL rastvor jona gvožđa (*Ferric Ion Solution*) u uzorak i slepu probu. Uzorci se izmešaju. Nakon dva minuta, koncentracije jona hlorida u uzorcima su očitane na *UV-VIS* spektrofotometru.

10.11. Testovi toksičnosti odabranih farmaceutika, produkata fotokatalize i nanomaterijala

Medijum za gajenje ćelijskih kultura Minimum Essential Medium Eagle (MEM), penicilin ($10\ 000\ \text{IU mL}^{-1}$)-streptomycin ($10\ \text{mg mL}^{-1}$), 0,25 % tripsin-EDTA, natrijum piruvat, analitički standardi diklofenaka, ibuprofena, naproksena i ketoprofena, i 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromid (MTT) su nabavljeni od *Sigma Chemical Company*, Steinheim, Nemačka. Fetalni goveđi serum (engl. fetal bovine serum, FBS) i 4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetanesulfonična kiselina (HEPES) su nabavljeni od *Gibco, Grand Island, SAD*. Ostale hemikalije su analitičke čistoće.

HepG2 kontinualna ćelijska linija je nabavljena od Laboratorije za humanu biomedicinu, Institut za molekularnu genetiku i genetičko inženjerstvo, Beograd. Ćelije su gajene u inkubatoru u kontrolisanim uslovima: temperatura $37\ ^\circ\text{C}$, atmosfera 95 % O_2 i 5 % CO_2 , uz obezbeđenu vlažnost. Kompletan medijum za gajenje ćelija se sastoji od MEM medijuma sa dodatkom NaHCO_3 ($1,5\ \text{g L}^{-1}$), natrijum piruvata ($0,11\ \text{g L}^{-1}$), streptomicina ($100\ \text{mg L}^{-1}$), penicilina ($100\ 000\ \text{IU L}^{-1}$), HEPES pufera (10 mM) i FBS (10 %), pH 7,4. Za eksperimente su korišćene morfološki zdrave ćelije konfluentnosti do 80 %. Ćelije su sađene u ploče sa 96 bunarčića, $0,35 \times 10^5$ ćelija u 200 μL kompletnog medijuma po bunarčiću. Period oporavka ćelija nakon sađenja je trajao 24 h.

Ćelije su zatim tretirane sa 4 odabrana NSAIL u opsegu koncentracija od 100 do $0,01\ \text{mg L}^{-1}$ tokom 24 i 48 h, kao i sa uzorcima dobijenim nakon fotokatalitičke degradacije osnovnog rastvora ($20\ \text{g L}^{-1}$ odabranog NSAIL u metanolu), koji su inicijalno razblaženi 200 puta, a zatim sukcesivno razblaživani 10 puta u kompletnom ćelijskom medijumu. Odgovarajuća kontrola rastvarača (0,5 % metanol u medijumu) je uključena u svaki eksperiment.

HepG2 su tokom 24 i 48 h tretirane sa niskim koncentracijama diklofenaka (od $0,2\ \text{mg L}^{-1}$ do $2\ \text{pg L}^{-1}$), kao i sa odgovarajućim uzorcima dobijenim nakon fotokatalize. Pored toga, ćelije su tokom 24 i 48 h tretirane sa uzorcima koji su sadržali ZnO , SnO_2 i ZnO/SnO_2 u metanolu pre i nakon fotokatalize. Po isteku svih tretmana, sadržaj iz ploča je odliven, a u svaki bunarčić je dodato po 100 μL rastvora MTT ($0,5\ \text{mg mL}^{-1}$ medijuma bez seruma). Ploče su zatim 3 h inkubirane na 37°C , nakon čega je sadržaj odliven, a kristali formazana u ćelijama su rastvoreni sa 100 μL 0,04 M HCl u izopropanolu tokom 10 min.

Apsorbanca rastvora je zatim merena na 540 i 690 nm, a konačna vrednost je dobijena na sledeći način: $A=A_{540}-A_{690}$ (Stanić et al., 2018).

Rezultati su izraženi kao % vijabilnih ćelija u odnosu na kontrolu (100 %) i prikazani kao srednja vrednost \pm standardna greška.

Statistička značajnost je prvo utvrđena analizom varijanse (ANOVA), a zatim je značajnost razlika između kontrole i tretiranih grupa utvrđena pomoću Dunnett's Multiple Comparison Test-a. Granica verovatnoće od $p \leq 0,05$ označena sa asteriskom je uzeta kao kriterijum statističke značajnosti.

10.12. Ekonomska i SWOT analiza

Fotokataliza predstavlja tehnologiju za prečišćavanje otpadnih voda koja je energetski zahtevan proces, stoga je neophodno uzeti u obzir potrošnju električne energije kao deo operativnih troškova. Komisija za fotohemiju (eng. *The Photochemistry Commission*) međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju (eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) je u slučaju niskih koncentracija polutanata i reakcija prvog reda predložila jednačinu za procenu troškova fotokatalitičkog procesa. Energetska efikasnost sistema (eng. *the electrical energy per order, EEO*) je definisana kao broj kWh električne energije potrebna za redukciju koncentracije polutanata za jednu jedinicu veličine (eng. *by one order of magnitude*) (90 %) u 1 m³ kontaminirane vode. EEO (kWh m⁻³ reda veličine (per order)) se može izraziti sa formulom:

$$EEO = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c}\right)} \quad (10.8)$$

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k_1 \cdot t \quad (10.9)$$

gde je:

P(kW) je električna snaga lampe koja se primenjuje za napredni oksidacioni procesa, t (min) je vreme zračenja, V (L) zapremina vode u reaktoru, c_0 i c (mol L⁻¹) su početna i finalna koncentracija polutanta i k_1 (min⁻¹) konstanta pseudo prvog reda.

Pored ekonomske analize fotokatalitičkog procesa, u okviru doktorske disertacije će biti prikazana i SWOT (eng. *Strengths, Weakness, Opportunites and Threats*) analiza. SWOT analiza se sprovodi sa ciljem utvrđivanja značajnih faktora koje je neophodno uzeti u obzir prilikom planiranja primene predloženog tretmana otpadnih voda opterećenih farmaceutskim reziduama. Svrha SWOT analize jeste da se identifikuju snage i slabosti, kao i eksterne prilike i pretnje. Pomoću SWOT tehnike, snaga bilo kog tretmana ili projekta se može poboljšati, kao i identifikovati slabosti koje se mogu minimizirati.

SWOT analiza je formirana kako bi se koristila u preliminarnoj fazi odlučivanja sa jedne strane, a sa druge strane kao „prekursor“ planiranja strateškog menadžmenta

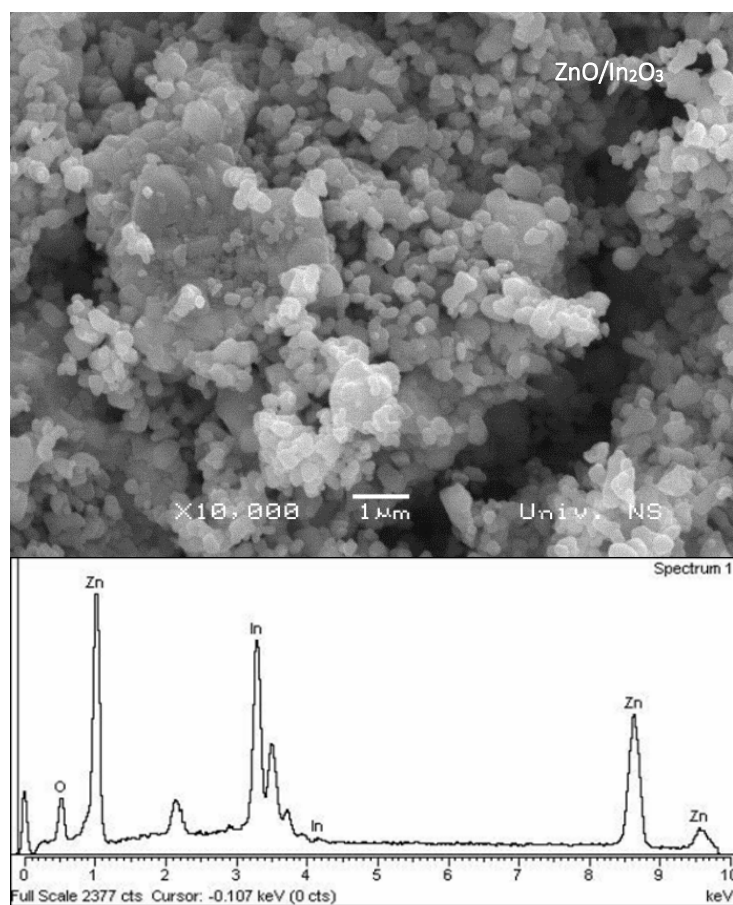
(Arslan and Er, 2008). Ukoliko se primenjuje pravilno, može predstavljati dobru bazu za formiranje strategije. Međutim, SWOT analiza ne omogućava određivanje važnosti pojedinih faktora, ali dozvoljava analitičarima da kategorišu faktore kao interne (snaga, slabost) ili kao eksterne (prilike, pretnje) i omogućava komparaciju prilika i pretnji sa snagama i slabostima (Shrestha et al., 2004).

11. REZULTATI I DISKUSIJA

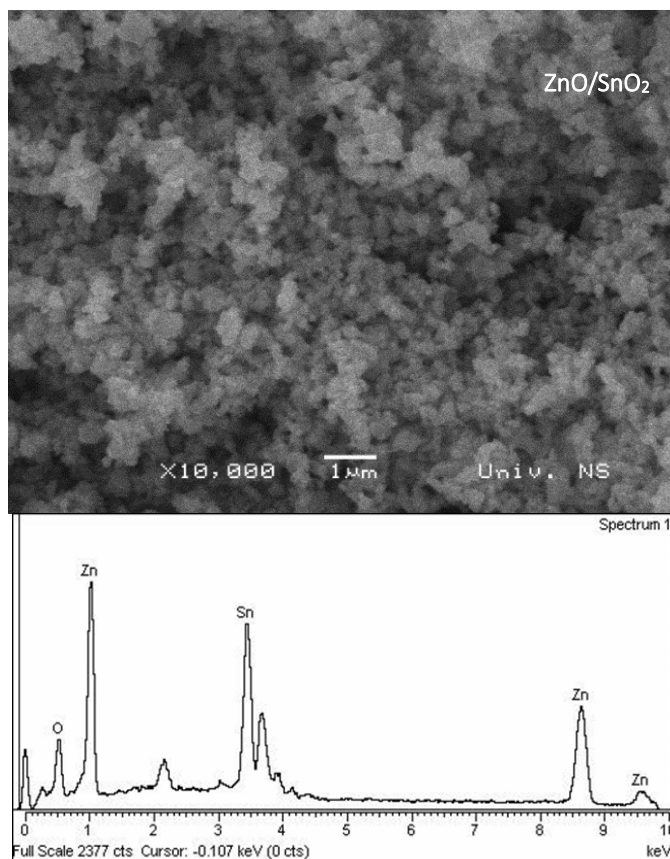
11.1. Morfološka karakterizacija analiziranih nanostrukturnih materijala

Reprezentativni SEM i EDX snimci koji prikazuju morfolologiju i veličinu čestica nanostrukturnih mešavina ZnO/In₂O₃ i ZnO/SnO₂ su predstavljeni na slikama 11.1 i 11.2.

SEM snimci ukazuju da su čestice novosintetisanih mešavina loptastog oblika sa srednjom veličinom čestica ~100 nm.



Slika 11.1. SEM i EDX snimak ZnO/In₂O₃ (uvećanje 10 000x)



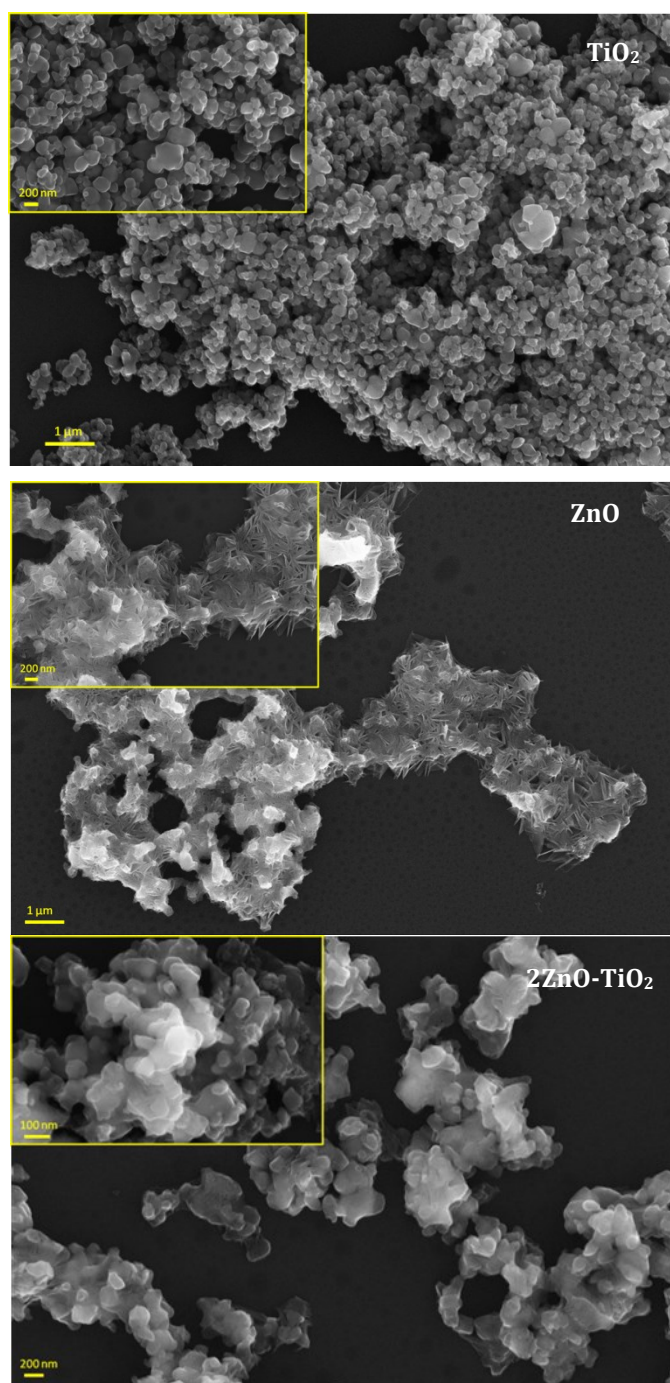
Slika 11.2. SEM i EDX snimak ZnO/SnO₂ (uvećanje od 10 000x)

Prema SEM snimcima, nanostrukturni materijal ZnO/TiO₂ je takođe okarakterisan loptastim oblikom sa srednjom veličinom čestica ~100 nm. Specifična BET površina ZnO/TiO₂ iznosi $4,7 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Utvrđeno je da je vrednost analiziranog nanomaterijala niža u odnosu na SBET vrednost pojedinačnih prekursora (ZnO i TiO₂, $5,1 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $9,3 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respektivno) ukazujući da je u mešavini dominantna specifična površina cink oksida. Formiranje nove faze dovodi do smanjenja vrednosti SBET. Vrednosti BET specifične površine su prikazani u Tabeli 11.1.

Tabela 11.1. BET specifična površina za ZnO, TiO₂ and 2ZnO-TiO₂ fotokatalizatore

Uzorak	ZnO	TiO ₂	2ZnO-TiO ₂
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	$5,1 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$

Reprezentativni FE-SEM snimci koji prikazuju morfologiju i veličinu čestica nanomaterijala ZnO, TiO₂ i ZnO/TiO₂ su prikazani na slici 11.3. Za svaki analizirani nanomaterijal prikazani su i snimci izgleda čestica prilikom uvećanja.



Slika 11.3. Reprezentativni FE-SEM snimci nanomaterijala TiO_2 , ZnO i 2ZnO-TiO_2 nanostrukturne mešavine

Prema predstavljenim snimcima čestice TiO_2 su definisane loptastim oblikom sa prosečnom veličina čestica ~ 100 nm, dok su čestice ZnO kompleksnijeg oblika gde nanošipke dominiraju u odnosu na čestice nepravilnog oblika. Snimci ukazuju da je nanostrukturna mešavina okarakterisana sa morfološkim karakteristikama TiO_2 .

11.2. Kristalna struktura selektovanih nanomaterijala

Detaljni XRD snimci i W-H analiza nanostrukturnih mešavina ZnO/In₂O₃ i ZnO/TiO₂ su predstavljeni u okviru doktorske disertacije, dok snimci fotokatalizatora ZnO/SnO₂ su predstavljeni u prethodno objavljenoj studiji (Ivetić et al., 2016).

XRD snimci nanostrukturne mešavine ZnO/In₂O₃ su prikazani na slici 11.4 sa kojim se potvrđuje postojanost dve faze. Pikovi su identifikovani prema *JCPDS 36-1451* za heksagonalnu strukturu ZnO u P6₃mc prostornoj grupi i prema *JCPDS 44-1087* za kubnu strukturu In₂O₃ u I213 prostornoj grupi. Parametri rešetke izračunati su upotrebom odgovarajućih odnosa koji povezuju međuravansko rastojanje i Milerove indekse ravni za kubnu (In₂O₃) i heksagonalnu strukturu (ZnO). Parametar elementarne ćelije In₂O₃ je iznosio $a=1,01238(7)$ nm, dok vrednosti parametara za strukturu ZnO iznose $a=0,325277(13)$ i $c=0,52076(11)$ nm.

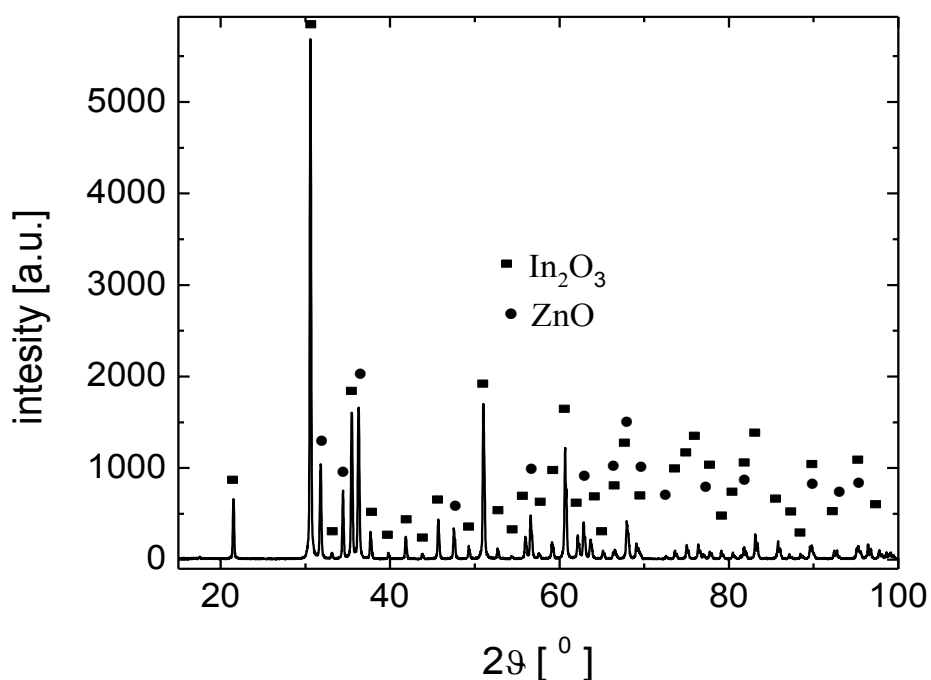
Rendgenska difrakciona analiza predstavlja jednostavnu tehniku sa lakim pristupom prilikom određivanja precizne veličine čestica i osobina rešetke praškastih uzoraka (uzorcima manjim od 1 μm). Difrakcioni pikovi okarakterisani su odgovarajućom širinom. Odstupanje od idealne kristalne strukture prouzrokuje širenje difrakcionih linija i analizom ovog širenja mogu se dobiti informacije o mikrostrukтури materijala. Mali broj paralelnih difrakcionih ravni, odnosno konačne veličine kristalita mogu dovesti do širenja profila difrakcionih pikova (eng. *size-broadened profile*), kao i naprežanja, tj. deformacije unutar rešetke rešetke (eng. *strain-broadened profile*). Što je uzorak tanji širina linija je veća i ovo širenje se uočava kod kristalita sa dimenzijama ispod 1 μm.

Prema *Williamson-Hall (W-H)* analizi za dekonvoluciju širenja linija, zasnovane na zavisnosti širine linije od ugla difrakcije 2θ moguće je proceniti veličinu kristalita i srednju deformaciju rešetke. U ovom radu Williamson-Halova metoda je primenjena uz pretpostavku da pikovi odgovaraju Gausovom obliku, tako da važi Gausov metod kvadrata. Izračunate srednje vrednosti veličine kristalita su: 58,1(9) nm i 62(3) nm za ZnO i In₂O₃, respektivno (slika 11.5). Vrednosti mikronaprežanja su iznosile: 0,142(4) %, i 0,159(9) % za kristalite ZnO i In₂O₃, respektivno.

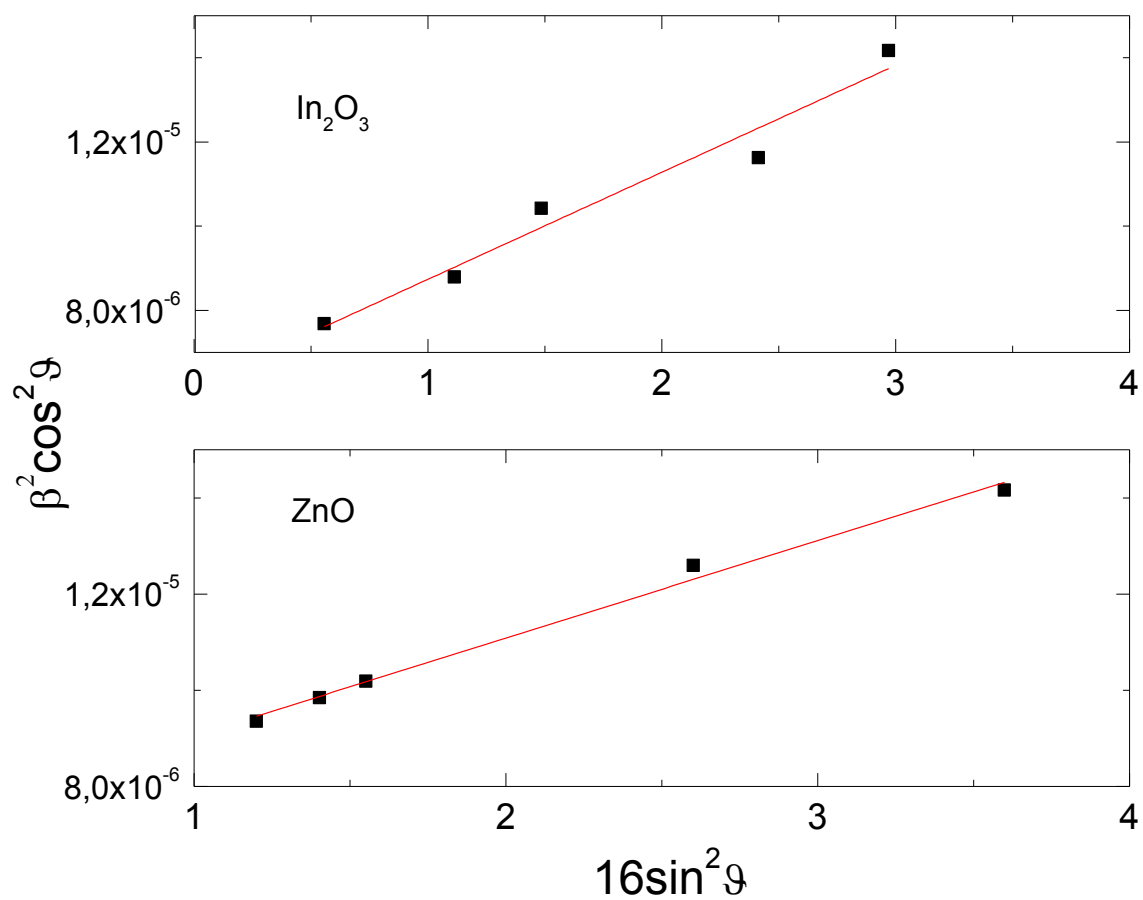
XRD snimci čistog (ZnO i TiO₂) i nanostrukturne mešavine ZnO/TiO₂ su prikazani na slici 11.6. Pored postojanja dve čiste faze, XRD snimak nanomešavine potvrđuje formiranje nove faze koja odgovara kompoziciji cink titanata, Zn₂TiO₄. Pikovi su identifikovani prema *JCPDS 36-1451* za heksagonalnu strukturu ZnO sa prostornom grupom P6₃mc, *JCPDS 04-0477* za tetragonalnu strukturu TiO₂ (Anatas) sa I4₁/amd prostornom grupom i *JCPDS 25-1164* za kubnu (spinel) Zn₂TiO₄ sa Fd3m prostornom grupom (slika 11.6).

Williamson–Hall (W–H) analiza (Khorsand Zak et al., 2011; Williamson and Hall, 1953)) je korišćena kako bi se odredila veličina kristalita i mikronaprezanja za ZnO, TiO₂ i Zn₂TiO₄ čestice u katalitičkoj mešavini (slika 11.7).

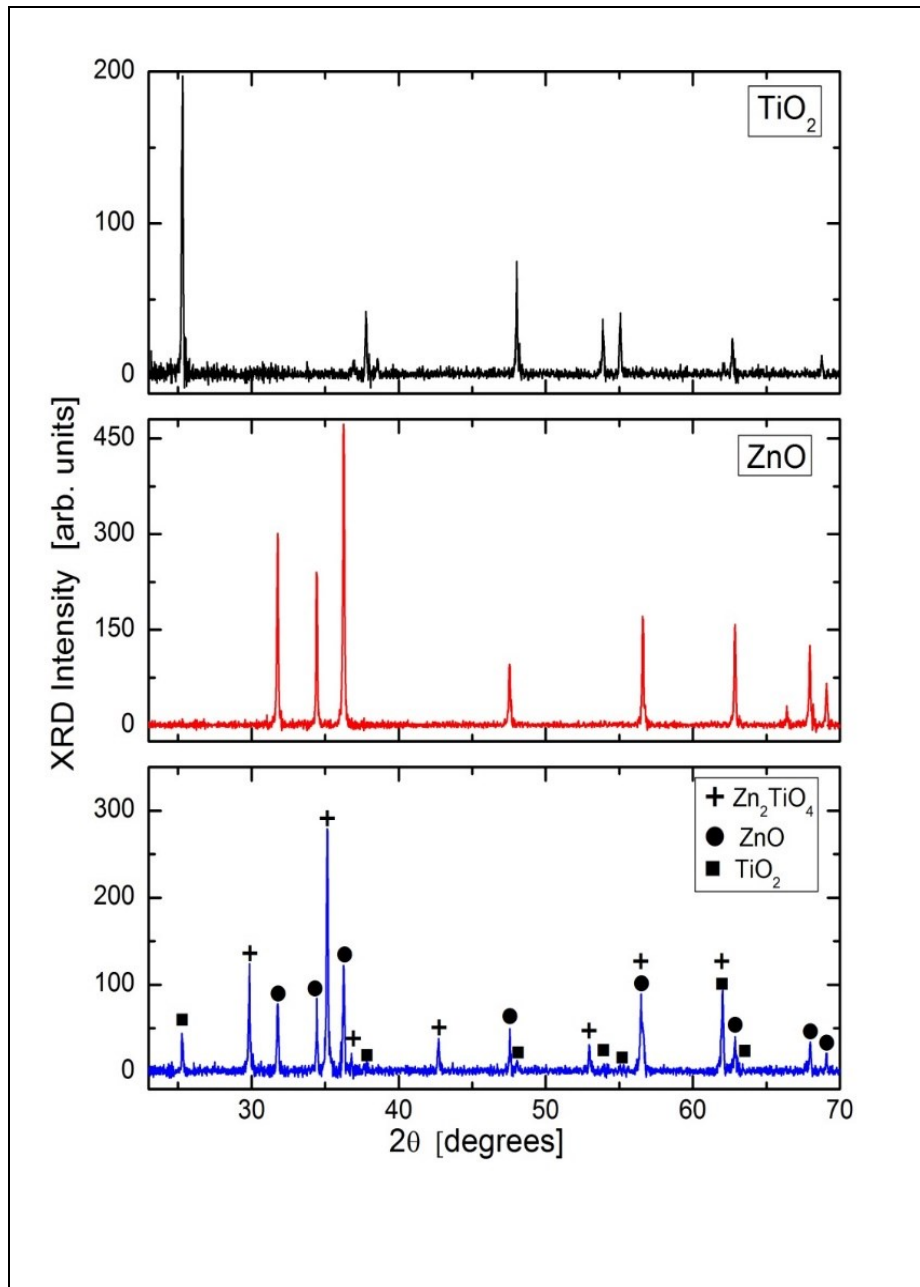
Kao što je već rečeno, proširenje se javlja kao rezultat konačnih veličina kristalita s jedne strane i usled deformacija izazvanih neuniformnim premeštanjem atoma u odnosu na njihove referentne položaje unutar rešetke, sa druge strane. Standardni referentni materijal 640d je korišćen prilikom kalibracije položaja i oblika linije, omogućujući određivanje neizbežnog instrumentalnog proširenja širine XRD linija. Izračunate srednje vrednosti veličine kristalita su: 83(2) nm, 74(2) i 84(5) nm za ZnO, Zn₂TiO₄ i TiO₂, respektivno. Vrednosti mikronaprezanja su: 0,124(3) %, 0,136(4) % i 0,128(5) % za kristalite ZnO, Zn₂TiO₄ i TiO₂, respektivno.



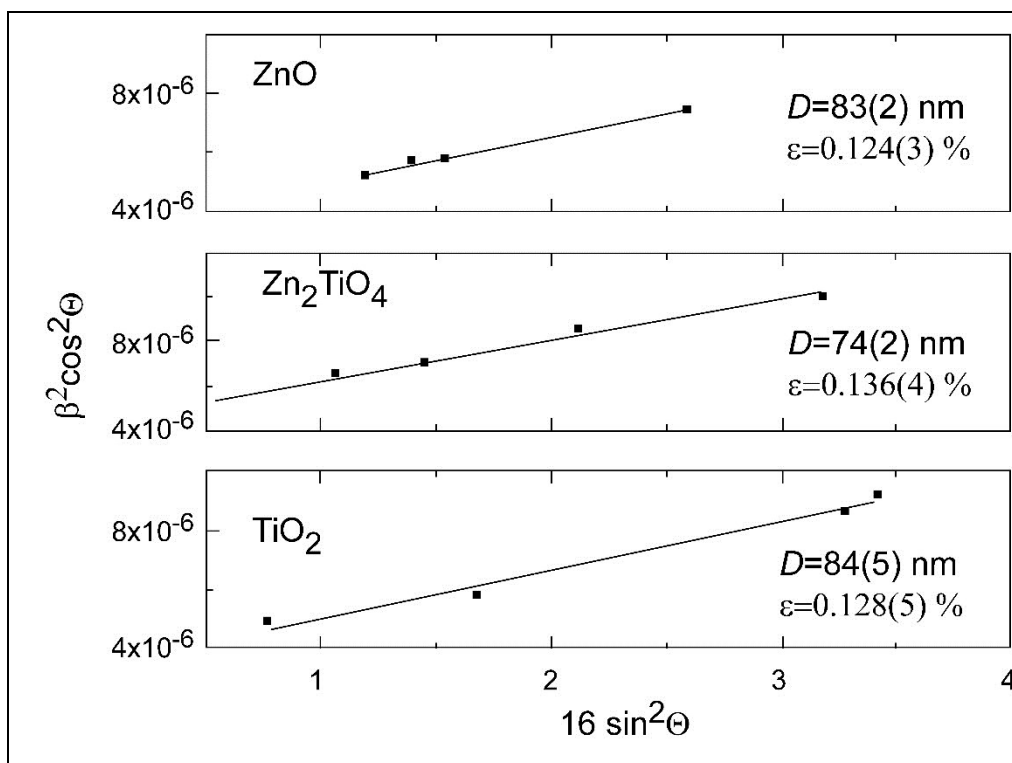
Slika 11.4. XRD snimak mešanih nanočestica 2ZnO–In₂O₃



Slika 11.5. Procenjene srednje vrednosti kristalita ZnO i In_2O_3

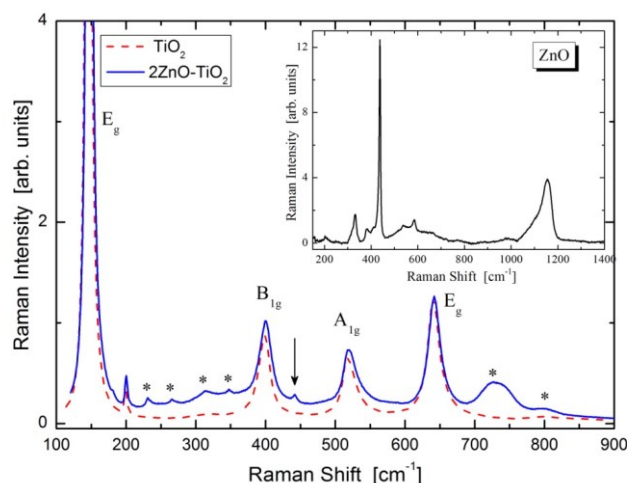


Slika 11.6. XRD snimci čistog (ZnO i TiO_2) i nanostrukturalne mešavine 2ZnO-TiO_2 . Tri faze na poslednjem snimku su prikazane odgovarajućim simbolima



Slika 11.7. W-H analiza za ZnO, Zn₂TiO₄ i TiO₂ pikove

Slika 11.8 predstavlja Ramanov spektar za analiziranu nanostrukturu mešavinu ZnO/TiO₂, kao i spektre za početne prekursore (ZnO i TiO₂). Imajući u vidu da je Ramanov poprečni presek TiO₂ znatno veći u odnosu na ZnO, Ramanov snimak ZnO je umetnut u sliku 11.8.

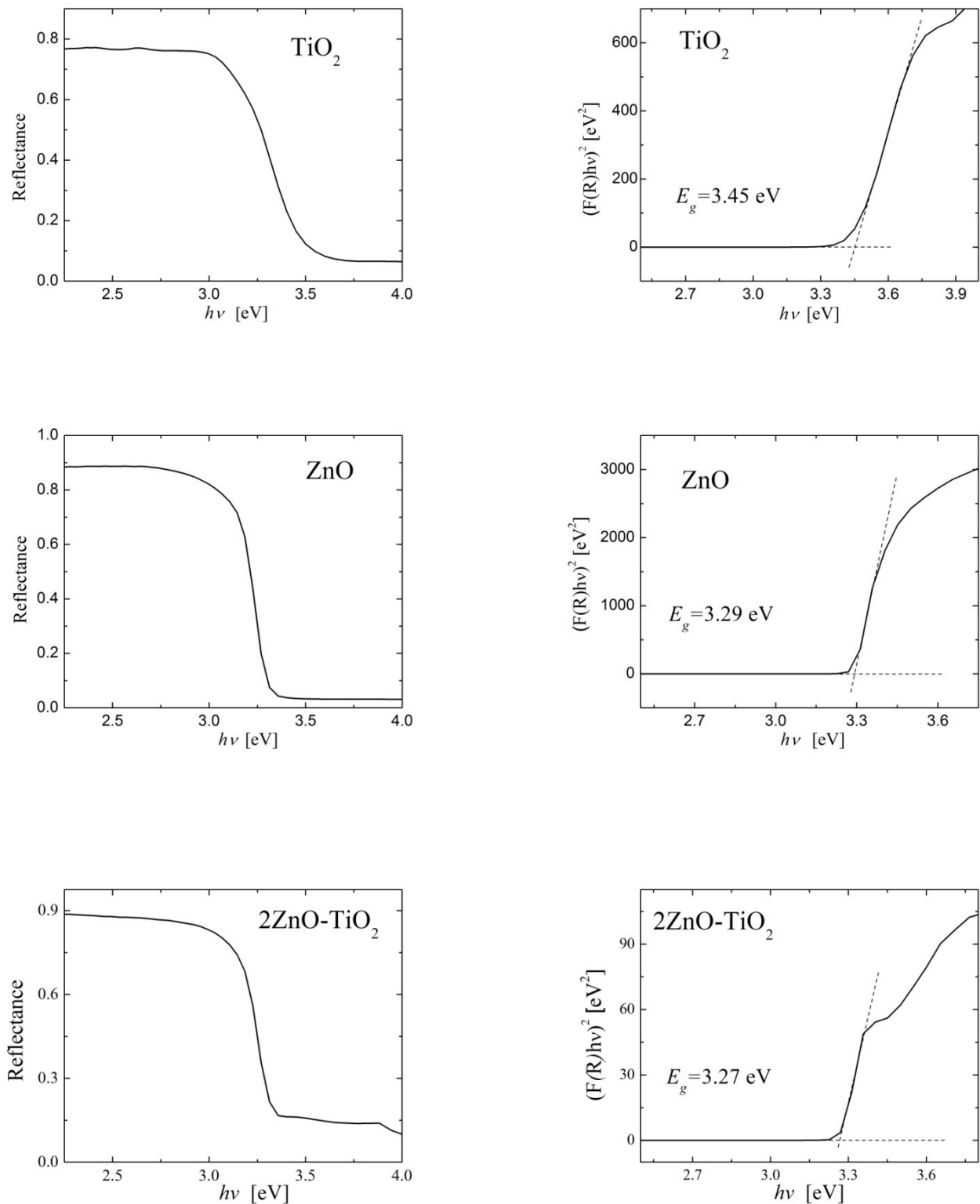


Slika 11.8. Ramanov spektar TiO₂ i 2ZnO-TiO₂ nanostrukturne mešavine. Umetnuta slika prikazuje Ramanov spektar za ZnO

Ramanski spektri smeše TiO_2 i 2ZnO-TiO_2 normalizovani su u odnosu na intenzivniju traku na $\sim 147 \text{ cm}^{-1}$ kako bi se utvrdile suptilne strukturne promene Ramanovog spektra smeše. Strelica na $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$ ukazuje na poziciju glavne ZnO trake koja se na Ramanovom spektru slabo može uočiti. Pored novih veza koje se pojavljuju u Ramanovom spektru smeše, označenih zvezdicama, može se uočiti širok šum koji je odsutan u spektru čistog TiO_2 . Pojava širokog šuma može se prepisati delimičnoj amorfizaciji TiO_2 rešetke; strukturna promena takođe uočena pod mehaničkom aktivacijom TiO_2 mlevenjem kuglicama (Alamolhoda et al., 2012). Takođe, širok šum može poticati od mehanizama rasipanja koji su karakteristični za spinel fazu Zn_2TiO_4 , a potvrđeni su i u drugim studijama (Z. Wang et al., 2002). Jača traka nanostrukturne mešavine na $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ je glavna Ramanova traka Zn_2TiO_4 jedinjenja (Z. Wang et al., 2002).

11.3. Optičke karakteristike nanostrukturnog materijala

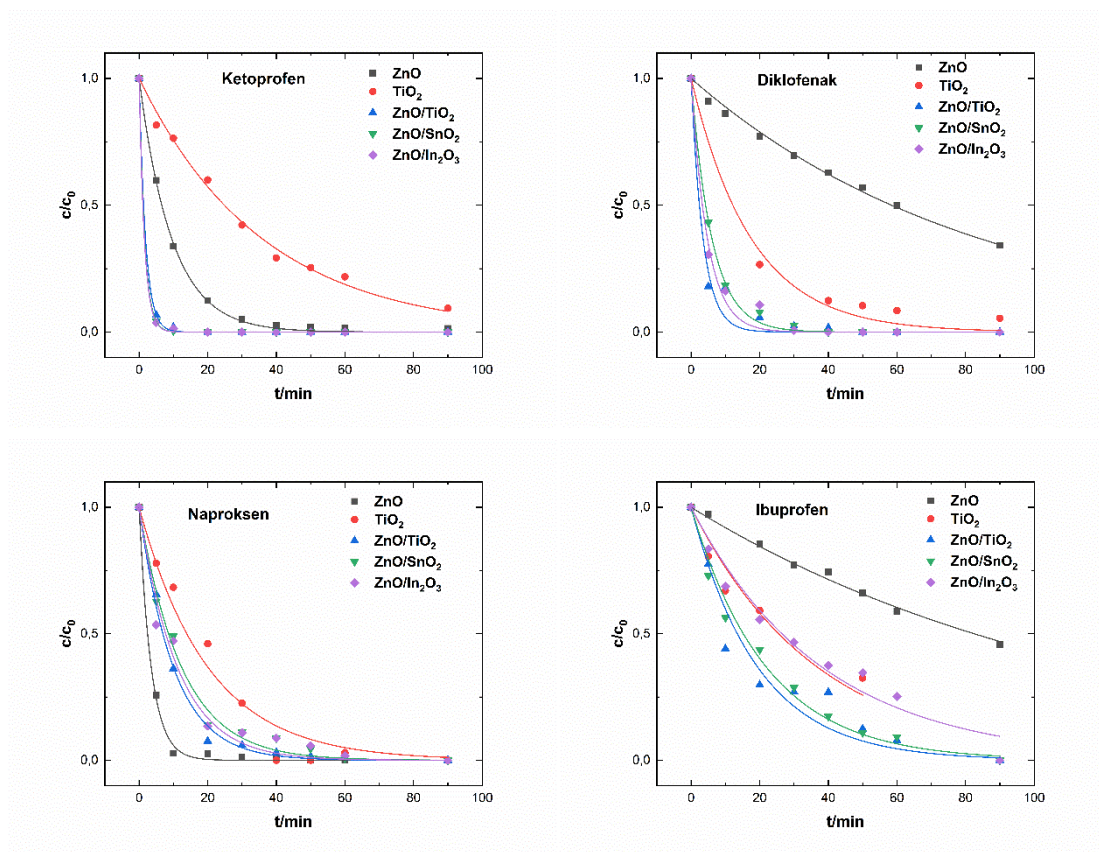
UV-Vis difuzioni refleksioni spektri analiziranih prekursora i mešanih čestica oksida su prikazani na slici 11.9. Energije optičkog procepa, E_g (3,45, 3,29 i 3,27 eV za TiO_2 , ZnO i mešavinu, respektivno) su procenjene na osnovu izmerenih difuziono refleksionih podataka primenjujući analizu zasnovanu na *Kubelka-Munk* teoriji gde je $F(R)$ *Kubelka-Munk* funkcija, a R predstavlja izmerenu difuzionu refleksiju. Kompleksan oblik funkcionalne zavisnosti sa dva različita nagiba u predelu ivica apsorpcije posledica je superpozicije apsorpcionih spektara prisutnih komponenata. Ovo ponašanje u opsegu talasnih dužina koje odgovara apsorpcionoj ivici nije primetno u slučaju čistih komercijalnih nanoprahova ZnO i TiO_2 . Prag apsorpcije (E_g) nanostrukturne smeše podudara se sa pragom polaznih čestica ZnO . Za razliku od TiO_2 , kod kojeg intenzivna apsorpcija počinje na $\sim 360 \text{ nm}$, ivica apsorpcije mešanih nanokristala pomerena je na $\sim 380 \text{ nm}$, praktično na ivici vidljivog opsega, što je jedna od značajnih prednosti smeše.



Slika 11.9. Difuzno refleksioni spektri (leva kolona) i $[F(R)h\nu]^2$ (desna kolona) u odnosu na energiju fotona za TiO_2 , ZnO i 2ZnO-TiO_2 nanomešavine

11.4. Uticaj koncentracije nanostrukturnih fotokatalizatora

Pre analize uticaja koncentracije selektovanih fotokatalizatora, farmaceutskih jedinjenja i pH vrednosti vodenih rastvora, komparativna analiza posebnih nanomaterijala i njihovih mešavina je analizirana. Na slici 11.10 je prikazana fotokatalitička razgradnja ketoprofena, diklofenaka, naproksena i ibuprofena pomoću ZnO, TiO₂, ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃.



Slika 11.10. Fotokatalitička degradacija ketoprofena, diklofenaka, naproksena i ibuprofena sa ZnO, TiO₂, ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃

Na osnovu prikazanih rezultata na slici 11.1 može se zaključiti da analizirane nanostrukturne mešavine su efikasnije u razgradnji ketoprofena i diklofenaka gde je kompletna dekompozicija postignuta u prvih deset minuta fotokatalitičkog procesa u odnosu na individualne fotokatalizatore ZnO i TiO₂. Najniža efikasnost je zabeležena primenom TiO₂ i potpuna dekompozicija ketoprofena nije postignuta, dok u slučaju diklofenaka potpuna degradacija nije postignuta za ZnO. Najbrža razgradnja naproksena je postignuta primenom ZnO, dok je sa nanostrukturnim mešavinama postignuta potpuna razgradnja, ali u dužem vremenskom periodu. Najspornija razgradnja je postignuta primenom TiO₂.

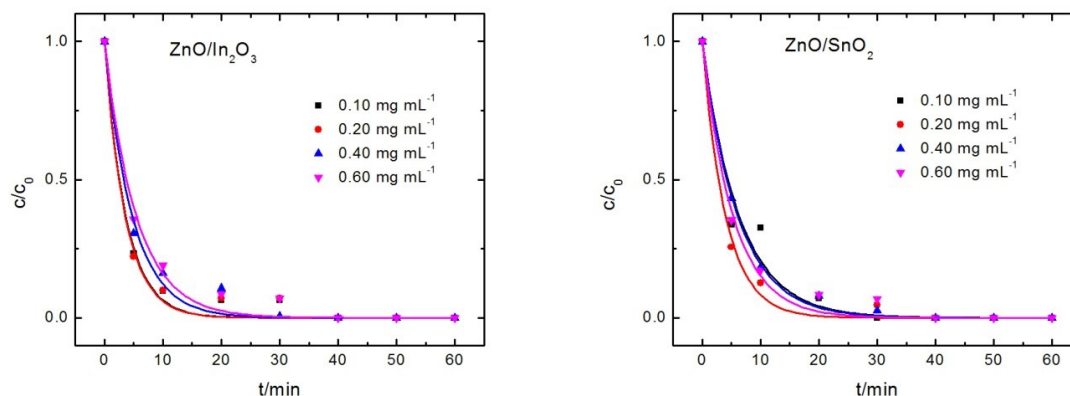
Nepotpuna dekompozicija ibuprofena je postignuta pri upotrebi individualnih nanomaterijala. Najnepovoljnija razgradnja je zapažena prilikom primene ZnO.

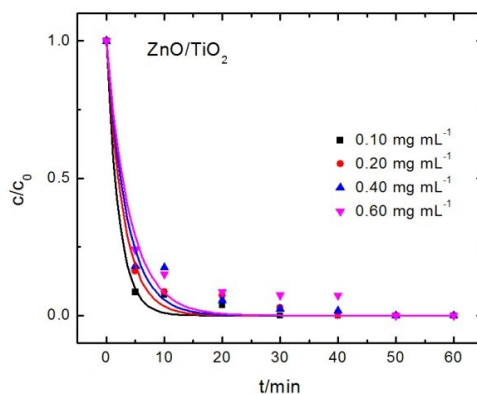
Za procenu uticaja koncentracije izabranih fotokatalizatora na fotokatalitičku razgradnju selektovanih farmaceutskih aktivnih komponenata, opseg koncentracija je iznosio 0,10-0,60 mg L⁻¹ sa početnom koncentracijom farmaceutika od 5 mgL⁻¹ i bez modifikacije pH vrednosti. Kako bi se pratila kinetika razgradnje farmaceutskih komponenti, set eksperimenata je sproveden tokom jednog časa.

Kako je dekompozicija diklofenaka intezivna, fitovanje podataka sa ciljem dobijanja konstante degradacije prema *Hinshelwood-Langmuir* (L-H) teoriji je određeno na osnovu prvih izmerenih tačaka tokom fotokatalitičkog procesa. Prema prethodnim studijama pojedinih autora dokazano je da eksperimentalni podaci o fotokatalitičkoj oksidaciji nisu uvek kompatibilni sa predviđenim ponašanjem koje opisuje L-H model. Eksponencijalne zavisnosti su određene efektima degradacije u početnim momentima procesa. Sa ciljem dokazivanja ovog efekta tri vrednosti degradacione konstante (eksponencijalno fitovanje za sve eksperimentalne tačke i za prve tri tačke procesa, kao i linearni fit za prve tri tačke) su prikazane za svaki sprovedeni eksperiment. U tabeli 11.2. prikazane su vrednosti degradacione konstante, k iz koje se može videti da su posmatrani trendovi isti za sva tri principa izračunavanja.

Diklofenak

Kompletna degradacija diklofenaka je postignuta za sve testirane koncentracije fotokatalizatora. U slučaju ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃ malo brža dekompozicija je postignuta primenom nižih koncentracija 0,10 and 0,20 mg mL⁻¹ gde nakon 30 minuta UV zračenja diklofenak nije detektovan, dok u slučaju viših koncentracija kompletna degradacija je postignuta nakon 40 minuta UV zračenja. U slučaju primene ZnO/TiO₂ postignuta je efikasnija dekompozicija diklofenaka sa smanjenjem koncentracije fotokatalizatora u ispitivanom opsegu koncentracija. Rezultati su prikazani na slici 11.11.





Slika 11.11. Uticaj koncentracije ZnO/In₂O₃, ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂ na fotokatalitičku dekompoziciju diklofenaka

U tabeli 11.2 su prikazane brojne vrednosti dobijene degradacione konstante za sve ispitivane nanostrukturne mešavine. Dobijeni rezultati kvantitativno ukazuju na to da vrednost konstante k opada nakon kritične vrednosti, koja u slučaju primene ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃ iznosi 0,20 mg mL⁻¹. Rezultati dobijeni primenom različitih koncentracija nanostrukturnog fotokatalizatora ZnO/TiO₂ ukazuju na konstantno opadanje u efikasnosti degradacije porastom koncentracije fotokatalizatora. Prethodne studije potvrđuju spomenuti fenomen. Masa katalizatora je primarni parametar u procesima heterogene fotokatalize. Iako veća masa fotokatalizatora omogućava veći broj aktivnih mesta za reakciju molekula polutanata na površini fotokatalizatora, može da se desi i suprotan efekat. Fenomen je objašnjen činjenicom da porast mase katalizatora iznad optimalne vrednosti može izazvati veću disipaciju UV svetlosti, aglomeraciju i sedimentaciju nanočestica. Posledica procesa je smanjenje broja aktivnih mesta na površini fotokatalizatora, što redukuje fotokatalitičku efikasnost nanostrukturnih mešavina. Visoke vrednosti konstante degradacije ukazuju na efikasnu degradaciju diklofenaka za sve analizirane koncentracije fotokatalizatora.

Dobijeni rezultati ukazuju da je ispitivanje uticaj drugih parametra bolje sprovesti pri višim vrednostima mase fotokatalizatora, te će naredni eksperimentu biti urađeni pri koncentraciji fotokatalizatora od 0,40 mg mL⁻¹. S druge strane, kako bi se izbegli problemi separacije preostalih nanomaterijala iz tretiranih vodenih rastvora koji sadrže farmaceutike, najviše koncentracije fotokatalizatora nisu primenjivane u narednim eksperimentima. Eksperimentalni podaci ukazuju na visoku vrednost korelacionog faktora ($R^2 > 0,96$) što potvrđuje kvalitet fitovanja. Izuzetak od dobre vrednosti korelacionog faktora predstavlja vrednost od 0,10 mg mL⁻¹ za ZnO/SnO₂ što je u korelaciji sa vrednošću degradacione konstante. Ukoliko se uzme u obzir manji broj tačaka vrednost konstante k se može povećati do očekivanih $\sim 0,250 \text{ min}^{-1}$ čime bi se povećao korelacioni faktor.

Tabela 11.2. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju diklofenaka

ZnO/SnO ₂			
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
0,10	0,158(20)	0,16(4)	0,13(3)
0,20	0,249(23)	0,253(23)	0,221(18)
0,40	0,164(6)	0,1685(6)	0,1693(6)
0,60	0,189(15)	0,195(12)	0,182(9)
ZnO/TiO ₂			
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
0,10	0,47(6)	0,47(9)	0,49
0,20	0,34(4)	0,34(4)	0,37
0,40	0,29(4)	0,29(7)	0,34
0,60	0,25(3)	0,25(4)	0,28
ZnO/In ₂ O ₃			
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
0,10	0,275(26)	0,278(20)	0,245(17)
0,20	0,28(3)	0,284(24)	0,245(20)
0,40	0,210(19)	0,217(20)	0,193(15)
0,60	0,183(15)	0,190(14)	0,174(11)

Legenda:

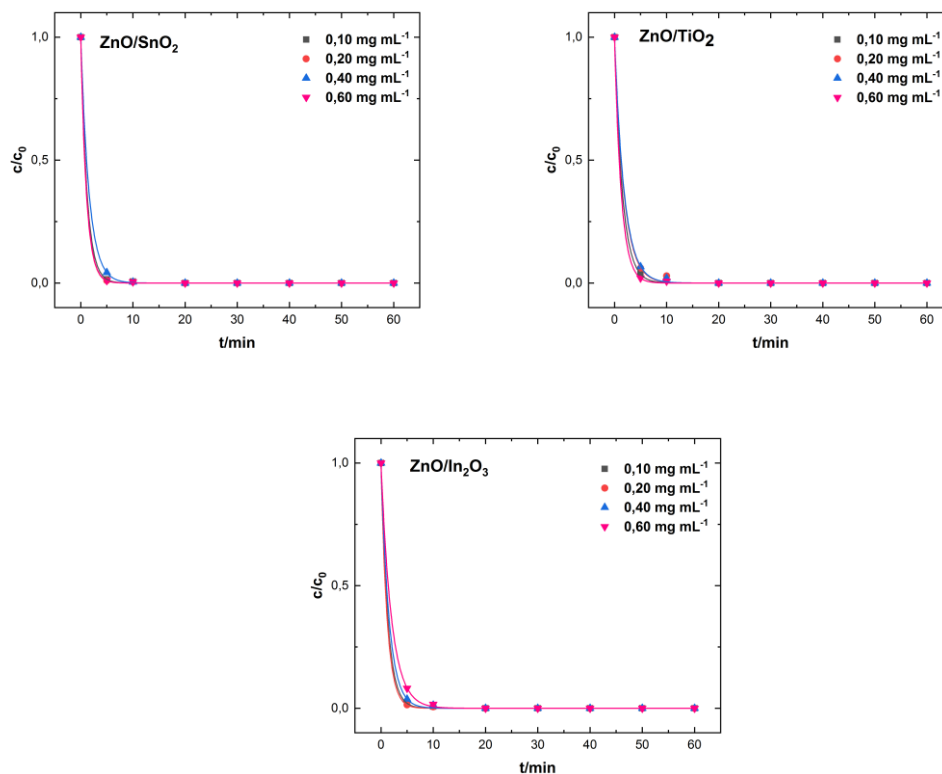
k - degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za sve analizirane tačke

k_1 - degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za prva tri merenja

k_2 - degradaciona konstanta za linearno fitovanje za prva tri merenja

Ketoprofen

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je kompletna degradacija ketoprofena je postignuta nakon izloženosti UV zracima od 10 minuta. Intezivna dekompozicija je postignuta za sva analizirane nanomaterijale. Rezultati su prikazani na slici 11.12. Uticaj koncentracije od 0,10 do 0,60 mg mL⁻¹ za efikasnu fotokatalitičku razgradnju ketoprofena ne utiče značajno.



Slika 11.12. Uticaj koncentracije fotokatalizatora na dekompoziciju ketoprofena

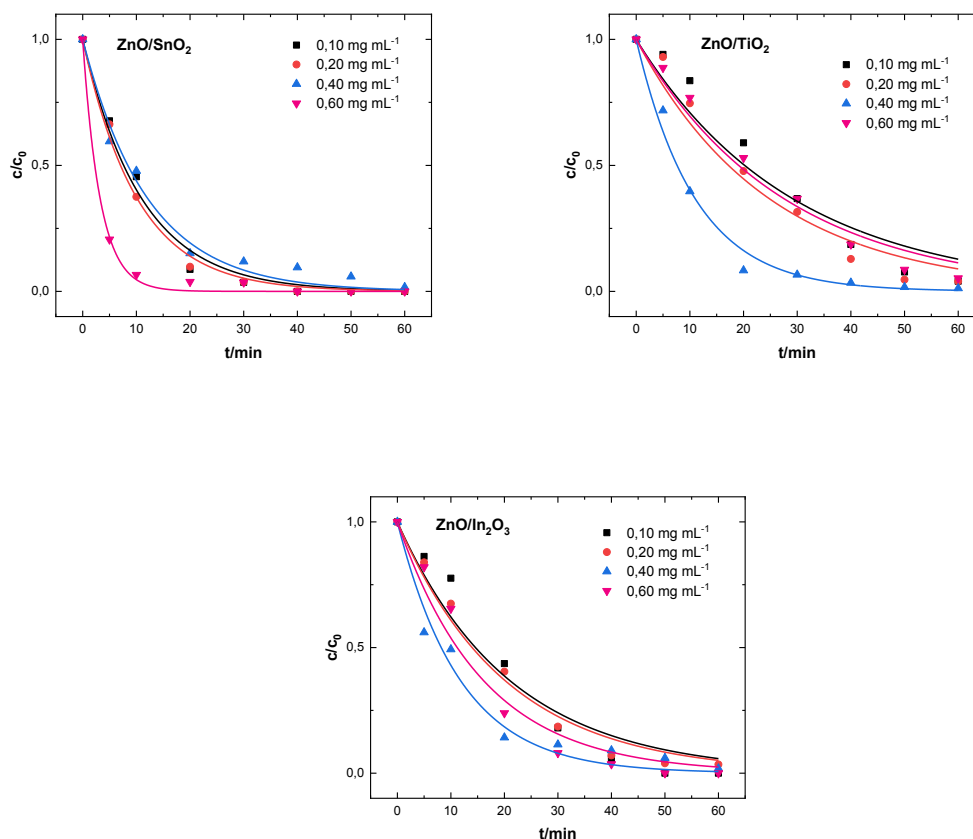
U tabeli 11.3 prikazane su vrednosti degradacionih konstanti primenom različitih koncentracija selektovanih nanomaterijala. U slučaju primene ZnO/SnO₂, maksimalna degradaciona konstanta u vrednosti od $k \sim 0,628(8) \text{ min}^{-1}$ za koncentraciju od $0,40 \text{ mg mL}^{-1}$, dok pri ostalim vrednostima je postignuta relativno ista vrednost (u opsegu od $0,447(6)$ do $0,4710(5) \text{ min}^{-1}$). Visoki koeficijent korelacije ($R^2 \geq 0,99$) ukazuje na dobro poklapanje dobijenih rezultata sa kinetikom pseudo prvog reda. Maksimalna vrednost konstante je iznosila $0,78(4) \text{ min}^{-1}$ primenom najviše koncentracije ZnO/TiO₂. Ukoliko se posmatra primena ZnO/In₂O₃, najviša vrednost konstante je postignuta pri koncentraciji od $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ ($k \sim 0,850(6) \text{ min}^{-1}$).

Tabela 11.3. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju ketoprofena

ZnO/SnO₂	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL⁻¹)	k/min⁻¹
0,10	0,4710(5)
0,20	0,481(6)
0,40	0,628(8)
0,60	0,447(6)
ZnO/TiO₂	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL⁻¹)	k/min⁻¹
0,10	0,66(5)
0,20	0,55(6)
0,40	0,62(3)
0,60	0,78(5)
ZnO/In₂O₃	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL⁻¹)	k/min⁻¹
0,10	0,78(4)
0,20	0,85(6)
0,40	0,65(4)
0,60	0,498(16)

Naproksen

Uticaj koncentracije testiranih nanomaterijala na dekompoziciju naproksena je prikazan na slici 11.13. Fotodegradacija je značajno sporija u poređenju sa diklofenakom. U slučaju primene minimalne i maksimalne koncentracije ZnO/In₂O₃ (0,10 i 0,60 mg mL⁻¹) kompletna degradacija naproksena je postignuta nakon 40 minuta izloženosti UV zracima. Primenom mešanih oksida ZnO/SnO₂, kompletna degradacija naproksena je postignuta za 30 minuta za koncentracije 0,10, 0,20 i 0,60 mg mL⁻¹ sa izuzetkom za koncentraciju od 0,40 mg mL⁻¹. Upoređujući ukupnu efikasnost u razgradnji naproksena, nanostrukturne mešavine ZnO/In₂O₃ i ZnO/SnO₂ su efikasnije u odnosu na ZnO/TiO₂ gde u svim ispitivanim koncentracijama nije postignuta kompletna transformacija naproksena u fotokatalitičke produkte. Maksimalna dekompozicija naproksena primenom ZnO/TiO₂ je postignuta pri koncentraciji od 0,40 mg mL⁻¹.



Slika 11.13. Uticaj koncentracije ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃ na fotokatalitičku dekompoziciju naproksena

U tabeli 11.3 su prikazane dobijene degradacione konstante za sve ispitivane nanostrukturalne mešavine. Stopa degradacije naproksena je određena primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda (odnos vremena zračenja i c/c_0). Eksponencijalno fitovanje dobijenih podataka je sprovedeno. Visoki koeficijenti korelacije (raspona od $R^2=0,95$ do $0,98$) ukazuju da se eksperimentalni podaci u velikoj meri uklapaju u kinetiku pseudo-prvog reda. Konstanta pseudo prvog reda raste od $0,090(0,00811)$ na $0,10 \text{ mg mL}^{-1}$ do $0,098(0,00584)$ na $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ za ZnO/SnO₂. Daljim porastom koncentracije fotokatalizatora, vrednost konstante se neznatno smanjuje na vrednost od $0,081(0,00511) \text{ min}^{-1}$, dok je daljim porastom od $0,60 \text{ mg mL}^{-1}$, postignuta maksimalna degradaciona konstanta ($k \sim 0,306(0,02321) \text{ min}^{-1}$).

Za dalja istraživanja korišćena je optimalna koncentracija od $0,40 \text{ mg mL}^{-1}$. Uprkos maksimalnoj vrednosti degradacione konstante, koncentracija nanomaterijala od $0,60 \text{ mg mL}^{-1}$ nije primenjivana u daljim istraživanjima kako bi se izbegle poteškoće prilikom separacije nanočestica i zamućenosti vodenog rastvora.

U slučaju primene ostala dva nanomaterijala, porast degradacione konstante je zabeležen do koncentracije od 0,40 mg mL⁻¹ koja je definisana kao maksimalna vrednost (od 0,034(4) do 0,090(7) min⁻¹ i 0,047(5) do 0,085(8) min⁻¹ za ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃, respektivno). Prikazani trend se može objasniti činjenicom da dolazi do povećanja aktivnih mesta na površini fotokatalizatora, što pospešuje reakciju formiranih hidroksilnih radikala sa molekulom naproksena promovisući povećanje degradacionih efikasnosti. Slični rezultati su prikazani u studiji (Fan et al., 2020a). Ispitivana koncentracija analiziranog fotokatalizatora je bila između 0 g L⁻¹ do 1,2 g L⁻¹, dok je optimalna koncentracija iznosila 0,4 g L⁻¹. Prekomerna koncentracija nanomaterijala može izazvati smanjenje prodiranja svetlosti i smanjenje produkcije hidroksilnih radikala.

Tabela 11.4. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju naproksena

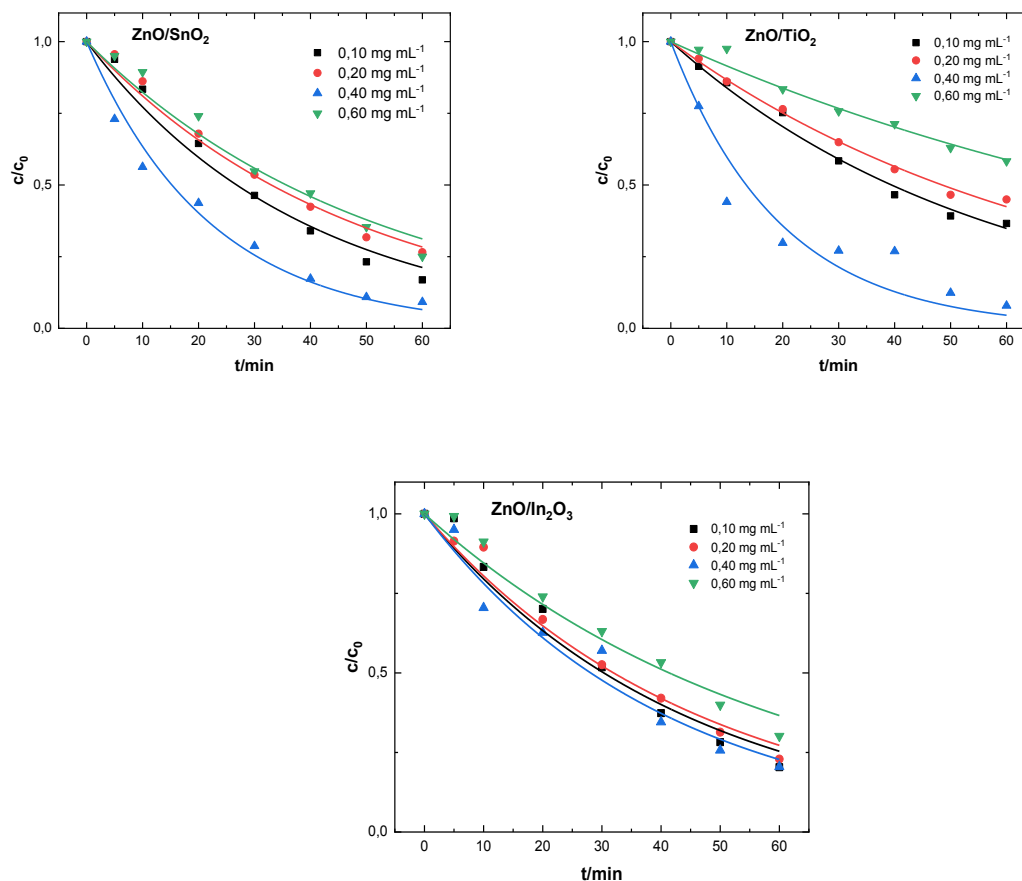
ZnO/SnO ₂	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min ⁻¹
0,10	0,090(0,00811)
0,20	0,098(0,00584)
0,40	0,081(0,00511)
0,60	0,306(0,02321)
ZnO/TiO ₂	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min ⁻¹
0,10	0,034(4)
0,20	0,040(4)
0,40	0,090(7)
0,60	0,036(3)
ZnO/In ₂ O ₃	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min ⁻¹
0,10	0,047(5)
0,20	0,049(3)
0,40	0,085(8)
0,60	0,061(6)

Legenda:

k- degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje

Ibuprofen

Konverzija ibuprofena u degradacione produkte tokom fotokatalitičkog tretmana primenom opsega koncentracija nanomaterijala od 0,10 do 0,60 mg mL⁻¹ je prikazana na slici 11.14. U odnosu na fotokatalitičku degradaciju diklofenaka i naproksena, kompletna transformacija ibuprofena nije postignuta. Prema prikazanim rezultatima, može se zaključiti da je ibuprofen rezistentan ka fotokatalitičkoj degradaciji u vremenskom periodu od sat vremena i njegova degradacija je sporija i u odnosu na diklofenak i naproksen. Koncentracioni nivo od 0,40 mg mL⁻¹ za sva tri analizirana nanomaterijala je pokazao najbolje rezultate u degradaciji ibuprofena. Najniža degradacija ibuprofena je zabeležena pri koncentraciji od 0,60 mg mL⁻¹ što se može i u ovom slučaju objasniti činjenicom da koncentracija nanomaterijala iznad optimalne vrednosti može izazvati smanjenje prodiranja UV svetlosti čime se smanjuje i broj fotona koji učestvuju u fotokatalitičkim reakcijama.



Slika 11.14. Uticaj koncentracije ZnO/In₂O₃, ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂ na fotokatalitičku dekompoziciju ibuprofena

Kako bi se utvrdila degradaciona konstanta pri razgradnji ibuprofena sa različitim koncentracijama nanomaterijala kao što je slučaj sa prva dva analizirana farmaceutika, kinetička jednačina pseudo-prvog reda je korišćena.

Za određivanje konstante pseudo prvog reda korišćeno je eksponencijalno fitovanje. Rezultati su prikazani u tabeli 11.5. Ukoliko se uzme u obzir primena ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃, može se primetiti da se vrednost konstante razgradnje ibuprofena nije značajno menjala (od 0,0260(14) do 0,0190(12) za ZnO/SnO₂ i od 0,0230(15) do 0,0170(11) min⁻¹ za ZnO/In₂O₃) sa izuzetkom od vrednosti 0,40 mg mL⁻¹ koja je izražena kao maksimalna vrednost, posebno kod ZnO/SnO₂. Izražene niske vrednosti konstante su izračunate za mešane okside ZnO/TiO₂ i iznosile su: $k_{0,10} \sim 0,0170(6)$ min⁻¹, $k_{0,20} \sim 0,0140(3)$ min⁻¹ i $k_{0,60} \sim 0,0080(4)$ min⁻¹. I u slučaju ovog fotokatalizatora postoji značajan skok u vrednosti konstante za koncentraciju od 40 mg mL⁻¹. Niske vrednosti degradacione konstante ukazuju na perzistentnost ibuprofena ka transformaciji intermedijera za vremenski period od 60 minuta. Preliminarni rezultati ukazuju da veće koncentracije selektovanih nanomaterijala nisu neophodne za postizanje zadovoljavajućeg procenta dekompozicije ibuprofena. Visok koeficijent korelacije ($R^2 > 0,92$) ukazuje da fotokatalitičku razgradnju ibuprofena sa analiziranim nanomaterijalima dobro opisuju kinetički model pseudo-prvog reda.

Tabela 11.5. Uticaj koncentracije fotokatalitičkih materijala na degradaciju ibuprofena

ZnO/SnO ₂	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min ⁻¹
0,10	0,0260(14)
0,20	0,0210(9)
0,40	0,045(3)
0,60	0,0190(12)
ZnO/TiO ₂	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min ⁻¹
0,10	0,0170(6)
0,20	0,0140(3)
0,40	0,051(6)
0,60	0,0080(4)
ZnO/In ₂ O ₃	
Koncentracija fotokatalizatora (mg mL ⁻¹)	k/min ⁻¹
0,10	0,0230(15)

0,20	0,0220(11)
0,40	0,0250(16)
0,60	0,0170(11)

Legenda:

k- degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za sve analizirane tačke

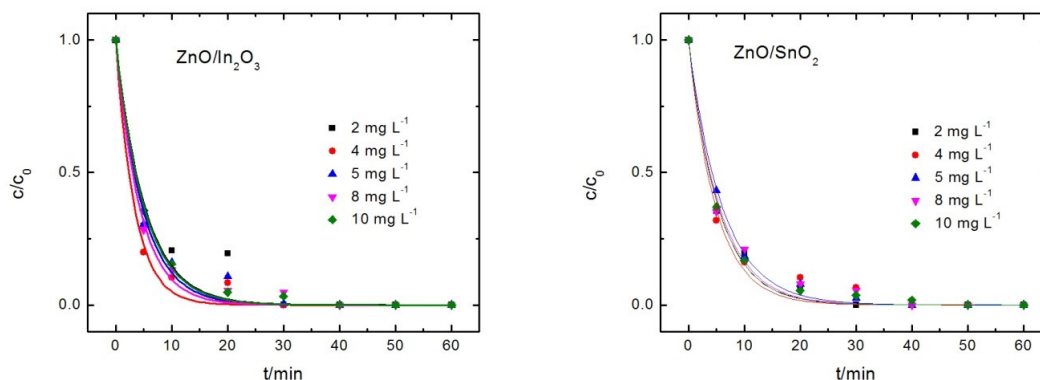
11.5. Uticaj početne koncentracije selektovanih farmaceutika

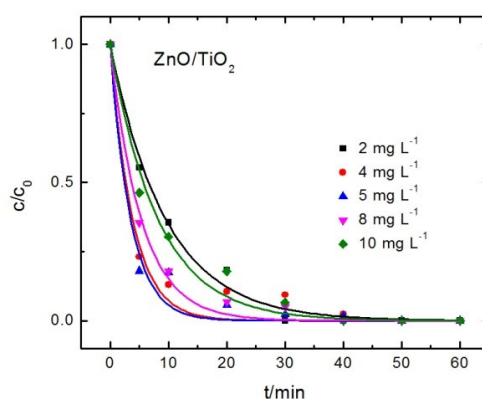
Farmaceutski aktivna jedinjenja su detektovana u akvatičnim sistemima u niskim koncentracionim nivoima (ng L^{-1}). Kako bi se pratila kinetika fotokataličkog procesa, neophodno je ispitivati više koncentracije ciljanih polutanata. Kao što je literaturno navedeno, vrednost degradacione konstante bi trebalo da se smanjuje sa porastom koncentracije analiziranog polutanta, što nije slučaj kada je u pitanju diklofenak. Prema prethodnim studijama (Hapeshi et al., 2009) degradaciona efikasnost je redukovana sa porastom koncentracije polutanata, kako je veći broj aktivnih centara na površini nanomaterijala okupiran od strane polutanta i površina postaje zasićena.

Uticaj početne koncentracije farmaceutika na fotokatalitički proces je ispitivan u opsegu koncentracija od 2 do 10 mg L^{-1} . Koncentracioni nivoi analiziranih fotokatalizatora u svim eksperimentima su iznosili 0,4 mg mL^{-1} .

Diklofenak

Uklanjanje diklofenaka iz vodenog rastvora je postignuto nakon 30 minuta (slika 11.15). Sličan trend je uočen u slučaju svih analiziranih koncentracija. Dobijeni rezultati se u velikoj meri slažu sa rezultatima u studiji (Kanakaraju et al., 2015).





Slika 11.15. Uticaj početne koncentracije diklofenaka na fotokatalitičku razgradnju

Prema predstavljenim rezultatima u tabeli 11.6, značajne razlike u degradacionoj konstanti prvog reda nisu zapažene u slučaju ZnO/In₂O₃ i ZnO/SnO₂. Umereni porast u vrednosti konstante je postignut primenom koncentracije od 4 mg L⁻¹, naročito kod fotokatalizatora ZnO/In₂O₃.

U slučaju ZnO/TiO₂, početna koncentracija diklofenaka ukazuje na kompleksan uticaj na degradacionu konstantu sa izraženim maksimumom. Rezultati pokazuju da primenom ZnO/TiO₂, degradaciona konstanta je mnogo izraženija na koncentraciji farmaceutika 5 mg L⁻¹, sa oštrijim padom u vrednosti na višim i nižim početnim koncentracijama.

Tabela 11.6. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije diklofenaka

ZnO/SnO ₂			
Početna koncentracija diklofenaka (mg L ⁻¹)	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
2	0,186(10)	0,189(16)	0,173(12)
4	0,204(20)	0,211(17)	0,191(13)
5	0,164(6)	0,1685(7)	0,1693(6)
8	0,180(14)	0,186(19)	0,167(15)
10	0,188(8)	0,190(7)	0,182(6)
ZnO/TiO ₂			
Početna koncentracija diklofenaka (mg L ⁻¹)	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
2	0,105(6)	0,109(5)	0,106(4)
4	0,26(4)	0,27(3)	0,222(25)
5	0,29(4)	0,29(7)	0,34
8	0,188(12)	0,193(13)	0,179(10)
10	0,122(11)	0,135(13)	0,126(10)
ZnO/In ₂ O ₃			
Početna koncentracija diklofenaka (mg mL ⁻¹)	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
2	0,19(3)	0,21(3)	0,175(24)
4	0,30(3)	0,30(3)	0,246(27)
5	0,210(19)	0,217(20)	0,193(15)

8	0,233(16)	0,236(17)	0,213(14)
10	0,197(8)	0,199(7)	0,191(6)

Legenda:

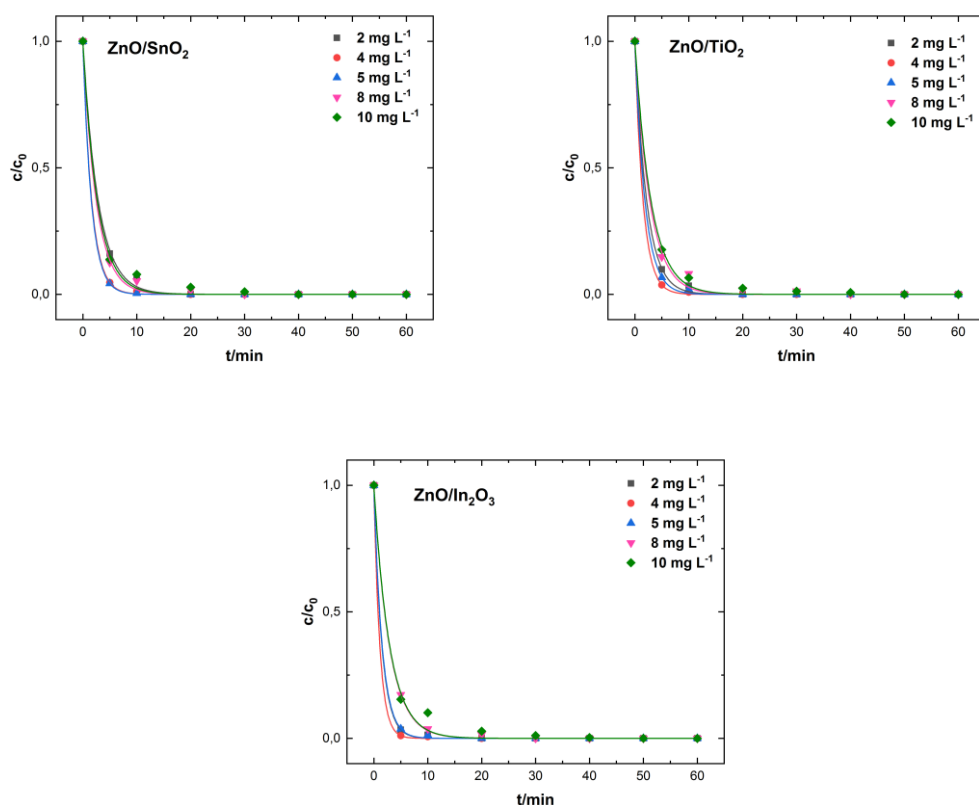
k- degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za sve analizirane tačke

*k*₁- degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za prva tri merenja

*k*₂- degradaciona konstanta za linearno fitovanje za prva tri merenja

Ketoprofen

Uticaj početne koncentracije ketoprofena na efikasne performanse fotokatalitičke dekompozicije je prikazan na slici 11.16. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da promena koncentracije ketoprofena u opsegu od 2 do 8 mg L⁻¹ nema značajan uticaj, dok je koncentracija od 10 mg L⁻¹ prolongirala dekompoziciju do 20 minuta fotokatalitičkog procesa. Sličan trend je zapažen za sva tri analizirana nanomaterijala.



Slika 11.16. Uticaj početne koncentracije ketoprofena na fotokatalitičku razgradnju

Vrednosti degradacione konstante pri različitim koncentracijama ketoprofena su prikazane u tabeli 11.7. Eksponencijalni pad u vrednosti degradacione konstante pri porastu koncentracije ketoprofena nije zabeležen. Maksimalne vrednosti konstanti primenom ZnO/SnO₂ su zabeležene pri koncentracijama od 4 do 5 mg L⁻¹ (od 0,61(3) - 0,628(8) min⁻¹). Sličan trend je zabeležen i kod druga dva analizirana nanomaterijala.

Tabela 11.7. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije ketoprofena

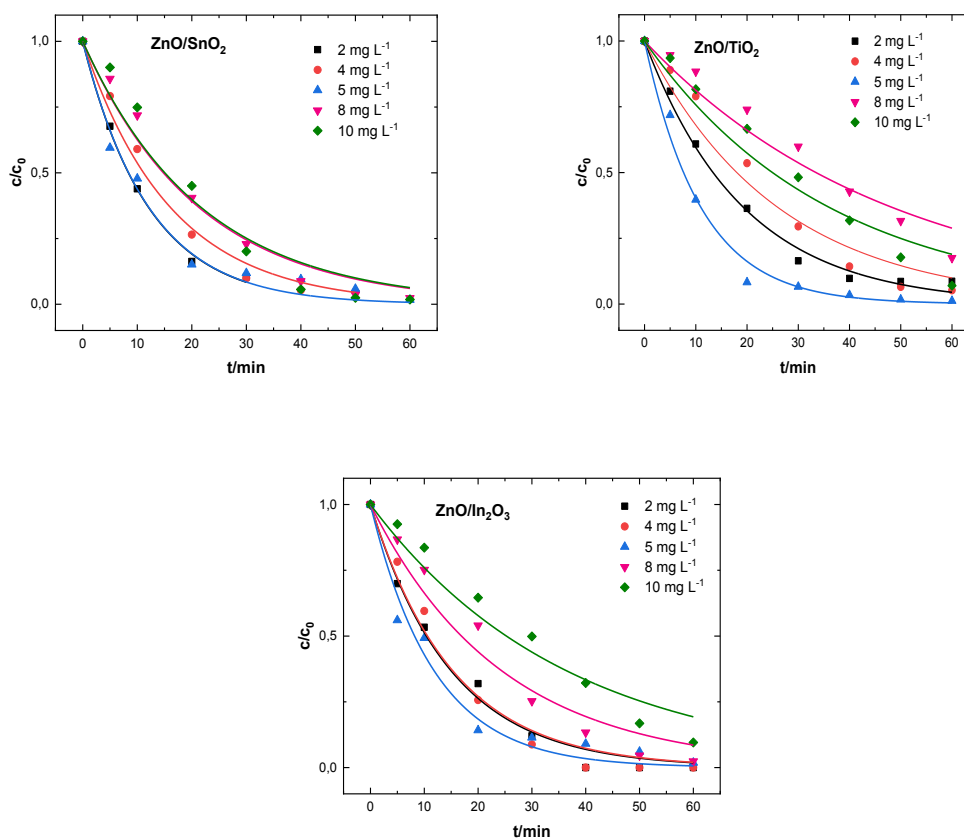
ZnO/SnO₂	
Početna koncentracija ketoprofena (mg L⁻¹)	k/min⁻¹
2	0,35(3)
4	0,61(3)
5	0,628(8)
8	0,40(3)
10	0,37(4)
ZnO/TiO₂	
Početna koncentracija ketoprofena (mg L⁻¹)	k/min⁻¹
2	0,45(3)
4	0,65(3)
5	0,53(3)
8	0,36(3)
10	0,333(9)
ZnO/In₂O₃	
Početna koncentracija ketoprofena (mg L⁻¹)	k/min⁻¹
2	0,67(5)
4	0,90(8)
5	0,65(4)
8	0,348(10)
10	0,34(4)

Naproksen

Uticaj početne koncentracije naproksena primenom tri analizirane nanostrukturne mešavine je prikazan na slici 11.17, dobijenim eksponencijalnim fitovanjem. U slučaju primene mešanih oksida ZnO/SnO₂, stopa razgradnje sa porastom koncentracije ispitivanog farmaceutika iznad 5 mg L⁻¹ se smanjivala. Razlog smanjenja procenta razgradnje zbog smanjenja optičke transmisije tokom porasta koncentracije naproksena dovodi do redukovanja broja fotona koje katalizator prima. Druga činjenica je kompeticija formiranih intermedijera i prvobitnog molekula analiziranog polutanta tokom fotokatalitičkog procesa za aktivna mesta na površini analiziranih nanomaterijala što rezultuje niskim procentom dekompozicije naproksena (Hao et al., 2012). Primenom

ZnO/SnO₂, nakon 30 minuta izloženosti vodenog rastvora naproksena pri koncentraciji od 2 mg L⁻¹, koncentracioni nivoi tretiranog molekula naproksena nisu kvantifikovani, dok pri koncentraciji od 4 mg L⁻¹ i nakon 40 minuta fotokatalitičkog tretmana, naproksen nije identifikovan. Porastom koncentracije naproksena u rasponu od 5 do 10 mg L⁻¹, kompletna transformacija farmaceutске komponente naproksena nije postignuta. Sličan trend se može zapaziti i kod primene ZnO/In₂O₃, gde se koncentracioni nivoi naproksena nisu mogli kvantifikovati nakon 30 minuta fotokatalitičkog tretmana, dok je u opsegu od 5 do 10 mg L⁻¹ prisutnost molekula naproksena u nepromenjenom obliku moguće detektovati.

Komparacijom performansi ispitivanih nanomaterijala, nanostrukturni fotokatalizator ZnO/TiO₂ se smatra najneefikasnijim imajući u vidu da kompletna degradacija u celom koncentracionom opsegu naproksena nije postignuta. Vreme fotokatalitičkog tretmana od 60 minuta, nije dovoljno za kompletnu transformaciju naproksena u fotokatalitičke intermedijere.



Slika 11.17. Uticaj početne koncentracije naproksena na fotokatalitičku razgradnju

U tabeli 11.8 su predstavljene eksperimentalno određene degradacione konstante za uticaj početne koncentracije naproksena na fotokatalitičku razgradnju primenom ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃. Visok stepen korelacije ($R^2 > 0,95$) ukazuje na dobru funkcionalnu vezu između vremena fotokatalitičkog tretmana i c/c_0 . Za razliku od

diklofenaka gde je fitovanje sprovedeno uključujući različit broj tačaka zbog intezivne brzine degradacije, u slučaju naproksena određena je samo jedna vrednost degradacione konstante. U tabeli 11.8 se može primetiti da maksimalna vrednost konstante zabeležena koncentraciju od 5 mg L⁻¹ (0,081(5) min⁻¹, 0,090(7) min⁻¹, 0,085(8) min⁻¹ za ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃, respektivno), dok je za nanostrukturalne mešavine ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂, visoka vrednost konstante obeležena i kod minimalne ispitivane koncentracije od 2 mg L⁻¹.

Rezultati pokazuju da fotokatalitička degradacija naproksena sa sva tri nanomaterijala odgovara *L-H* kinetičkoj jednačini pseudo prvog reda.

Tabela 11.8. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije naproksena

ZnO/SnO ₂	
Početna koncentracija naproksena (mg L ⁻¹)	k/min ⁻¹
2	0,083(3)
4	0,062(4)
5	0,081(5)
8	0,046(4)
10	0,046(5)
ZnO/TiO ₂	
Početna koncentracija naproksena (mg L ⁻¹)	k/min ⁻¹
2	0,0502(22)
4	0,038(4)
5	0,090(7)
8	0,0200(18)
10	0,027(3)
ZnO/In ₂ O ₃	
Početna koncentracija naproksena (mg L ⁻¹)	k/min ⁻¹
2	0,066(4)
4	0,065(5)
5	0,085(8)
8	0,041(4)
10	0,027(0,00237)

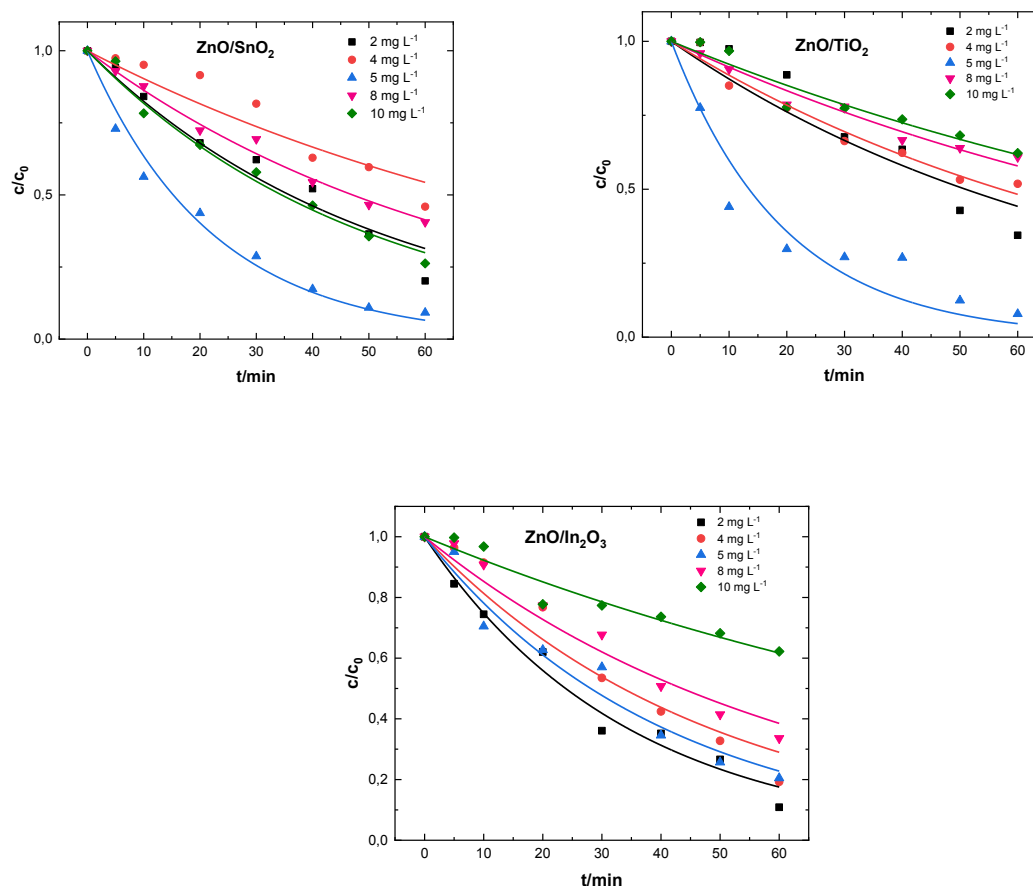
Legenda:

k- degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za sve analizirane tačke

Ibuprofen

Uticaj inicijalne koncentracije selekovatnog farmaceutskog jedinjenja ibuprofena na fotokatalitičke performanse različitih materijala je prikazana na slici 11.18 na kojem su eksperimentalni podaci fitovani eksponencijalnom funkcijom.

Pri niskim koncentracionim nivoima kao što je 2 mg L^{-1} u slučaju primene sva tri nanomaterijala nije postignuta kompletna degradacija.



Slika 11.18. Uticaj početne koncentracije ibuprofena na fotokatalitičku razgradnju

Konstante degradacije u slučaju primene opsega od 2 do 10 mg L^{-1} ibuprofena prikazane su u tabeli 11.9. Sa porastom koncentracije ibuprofena iznad 5 mg L^{-1} , vrednost konstante razgradnje je opadala. Izražen pad vrednosti degradacione konstante za najvišu ispitivanu koncentraciju (10 mg L^{-1}) je primećen u slučaju primene nanostrukturnih mešavina ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃ ($k \sim 0,0080(6) \text{ min}^{-1}$). Pri minimalnoj koncentracija od 2 mg L^{-1} za mešane okside ZnO/TiO₂ izračunata je vrednost degradacione konstante od $0,014(16) \text{ min}^{-1}$, međutim zbog niskog korelacionog koeficijenta od 0,89 vrednost nije sigurna.

Upoređujući fotokatalitičku efikasnost nanomaterijala za dekompoziciju ibuprofena na osnovu vrednosti degradacionih konstanti, nanostrukturna mešavina ZnO/In₂O₃ pokazuje najviši potencijal ($k \sim 0,0290(16) - 0,0080(6) \text{ min}^{-1}$). Najmanja

promena u vrednosti degradacione konstante je zapažena u primeni mešanih oksida ZnO/SnO₂ sa izuzetkom koncentracije od 5 mg L⁻¹ ($k \sim 0,045(0,003) \text{ min}^{-1}$).

Zavisnost degradacione konstante od početne koncentracije farmaceutika pokazuje sličanu, kompleksnu zavisnost, sa maksimumom pri koncentracijama od 5 mg L⁻¹ za i daljim padom sa povećanjem početne koncentracije. Pri upotrebi ZnO/In₂O₃ kao fotokatalizatora ponašanje je nešto složenije pri nižim početnim koncentracijama farmaceutika.

Porastom koncentracije analiziranog polutanta, prekomerna količina ciljanih molekula će se nakupiti na površini katalizatora što može rezultirati redukcijom efektivne specifične površine neophodne za degradaciju. Shodno tome, spomenuti fenomen može dovesti do smanjene produkcije hidroksilnih radikala (Das et al., 2015; Mahdavi and Ashraf Talesh, 2017).

Tabela 11.9. Konstanta pseudo-prvog reda za početne koncentracije ibuprofena

ZnO/SnO₂	
Početna koncentracija ibuprofena (mg L⁻¹)	k/min⁻¹
2	0,0190(14)
4	0,0100(10)
5	0,045(0,003)
8	0,0150(5)
10	0,0200(8)
ZnO/TiO₂	
Početna koncentracija ibuprofena (mg L⁻¹)	k/min⁻¹
2	0,0140(16)
4	0,0120(6)
5	0,051(6)
8	0,0090(4)
10	0,0080(6)
ZnO/In₂O₃	
Početna koncentracija ibuprofena (mg L⁻¹)	k/min⁻¹
2	0,0290(16)
4	0,0210(19)
5	0,0250(16)
8	0,0160(10)
10	0,0080(6)

Legenda:

k- degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za sve analizirane tačke

11.6. Uticaj pH vrednosti**Diklofenak**

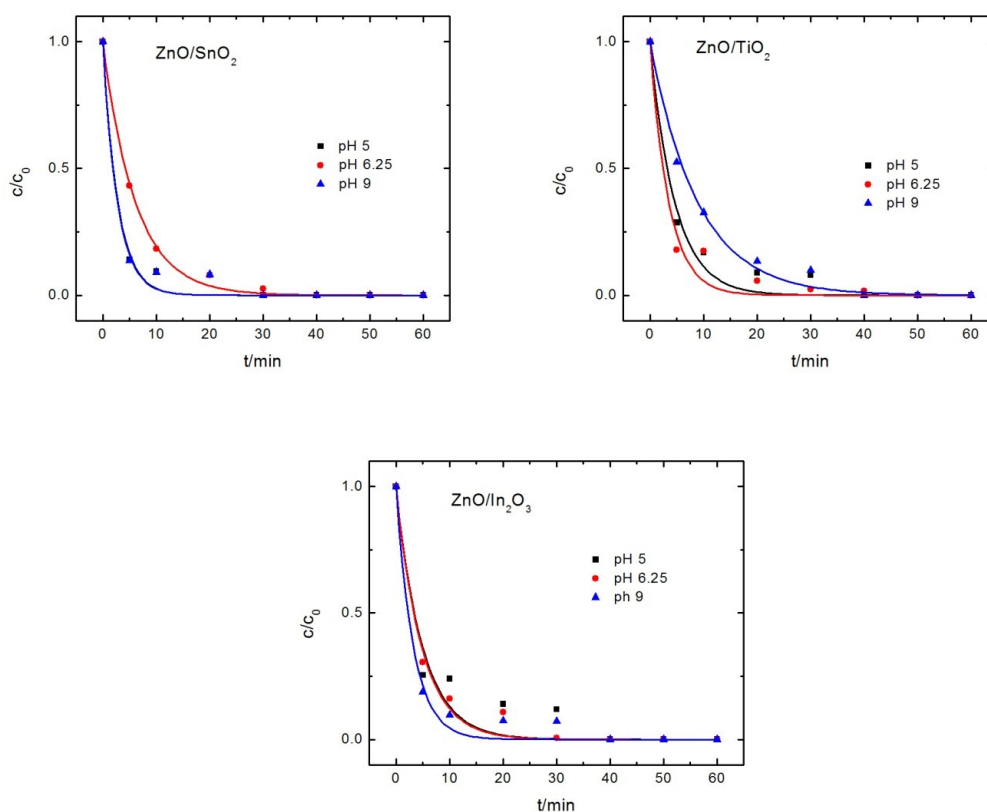
Da bi se ispitao uticaj pH vrednosti na dekompoziciju diklofenaka, eksperimenti su sprovedeni sa tri različite pH vrednosti kako bi se obuhvatili uslovi koji odgovaraju kiseloj (pH 5), baznoj sredini (pH 9) i bez modifikacije (pH 6,25). Početna koncentracija diklofenaka i analiziranih nanomaterijala je iznosila 5 mg L⁻¹ i 0,40 mg mL⁻¹, respektivno. Promene u koncentraciji diklofenaka su predstavljene na slici 11.19. Uzimajući u obzir da je diklofenak slaba sirćetna kiselina sa konstantom disocijacije pKa 4,15 i zbog

hemijske strukture, može se naći u protonovanom i deprotonovanom obliku. Uticaj pH vrednosti je u korelaciji sa amfoternom prirodom nanomaterijala.

pH vrednost predstavlja značajan i kompleksan parametar koji ima uticaj na naelektrisanje površine katalizatora, formiranje aglomerata od čestica nanomaterijala, kao i poziciju provodne i valentne zone.

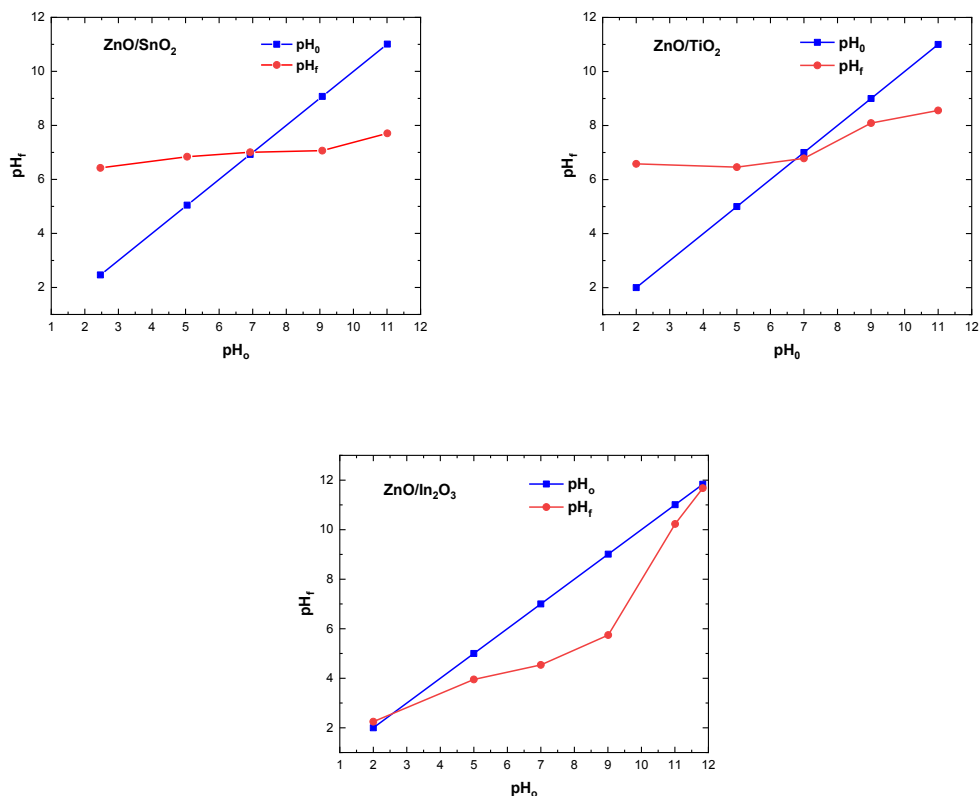
Naelektrisanje površine fotokatalizatora je definisano hemijskom prirodom i tačkom nultog naelektrisanja (*zero-point charge, pH_{zpc}*).

Prema literaturnim podacima, ako je pH vrednost vodenog rastvora iznad vrednosti tačke nultog naelektrisanja, površina nanomaterijala kao i molekula polutanta postaje negativno naelektrisana prouzrokujući elektrostatičko odbijanje između nanočestica i polutanata. Sa druge strane, ukoliko je pH vrednost ispod pH_{zpc} , površina fotokatalizatora postaje pozitivno naelektrisana, dok su molekuli polutanata negativno naelektrisani što dovodi do elektrostatičkog privlačenja. U tom slučaju molekuli polutanata će imati veći afinitet da se adsorbuju na površini nanomaterijala.



Slika 11.19. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka primenom ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃

Na osnovu dobijenih rezultata, tačka nultog naelektrisanja za ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂ je između 6,80 i 7,00, dok u slučaju ZnO/In₂O₃ tačka nultog naelektrisanja iznosi 2,50 (slika 11.20).



Slika 11.20. Tačke nultog naelektrisanja selektovanih nanostrukturnih fotokatalizatora (pH_0 – početna pH vrednost, pH_f – finalna pH vrednost)

Na osnovu dobijenih rezultata koji su prikazani u tabeli 11.10 uticaj pH vrednosti na fotokatalitički proces degradacije diklofenaka primenom tri različite nanostrukturne mešavine varira. Degradaciona konstanta za ZnO/In₂O₃ je najviša u alkalnoj sredini i ona iznosi 0,31 (4) min⁻¹, što nije slučaj u primeni druga dva fotokatalizatora. Na pH vrednosti 5, degradaciona konstanta za ZnO/In₂O₃ značajno opada. U radu (Sarasidis et al., 2014) je objašnjeno da na nižim pH vrednostima, adsorpcija molekula polutanta na površini fotokatalizatora postaje intenzivna što prouzrokuje redukciju aktivnih centara na površini katalizatora, kao i moguću aglomeraciju fotokatalitičkih nanočestica.

Maksimalna degradaciona konstanta u slučaju primene ZnO/TiO₂ je postignuta na nemodifikovanoj pH vrednosti vodenog rastvora ($k=0.29(4)$ min⁻¹), dok ovaj trend nije obeležen u slučaju primene ZnO/SnO₂ gde je na nemodifikovanoj pH vrednosti najniža vrednost, a značajno raste u alkalnoj i kiseloj sredini. Tokom alkalnih uslova, degradaciona konstanta za ZnO/TiO₂ opada do 0,112(6) min⁻¹.

Tabela 11.10. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju diklofenaka

ZnO/SnO ₂			
pH vrednost	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
5	0,36(5)	0,36(6)	0,27(4)
bez modifikacije	0,164(6)	0,1685(7)	0,1693(6)
9	0,37(5)	0,37(6)	0,27(4)
ZnO/TiO ₂			
pH vrednost	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
5	0,218(24)	0,223(26)	0,192(20)
bez modifikacije	0,29(4)	0,29(7)	0,34
9	0,112(6)	0,119(6)	0,115(5)
ZnO/In ₂ O ₃			
pH vrednost	k/min^{-1}	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}
5	0,20(4)	0,22(5)	0,17(4)
bez modifikacije	0,210(19)	0,217(20)	0,193(15)
9	0,31(4)	0,31(4)	0,253(29)

Legenda:

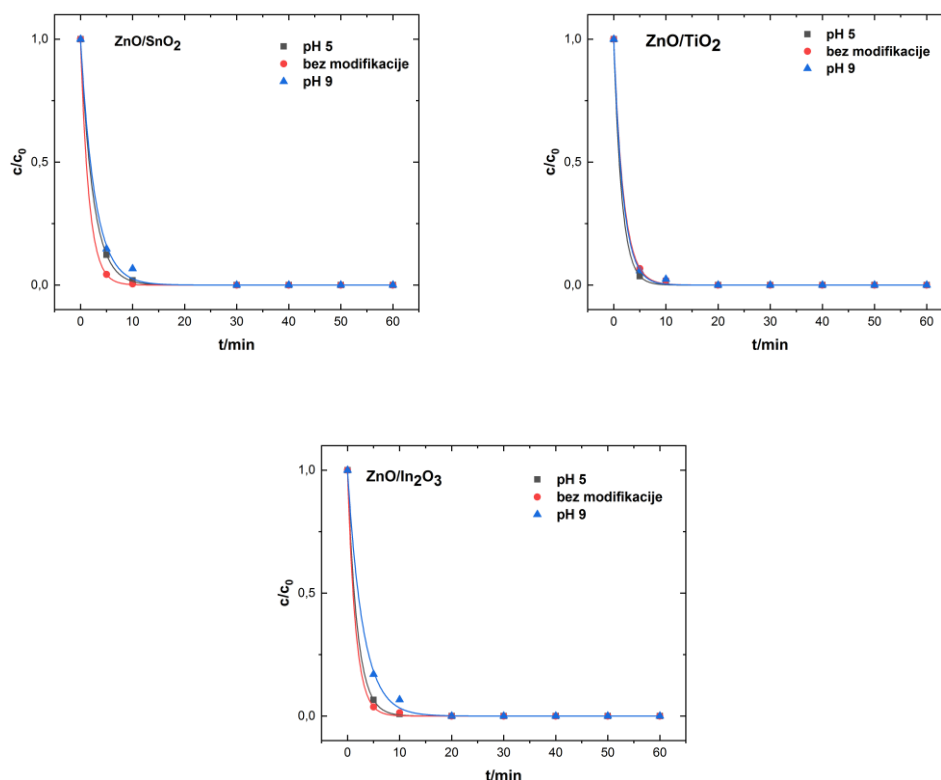
k - degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za sve analizirane tačke

k_1 - degradaciona konstanta za ekponencijalno fitovanje za prva tri merenja

k_2 - degradaciona konstanta za linearno fitovanje za prva tri merenja

Ketoprofen

Za ispitivanje uticaja pH vrednosti na fotokatalitički proces je korišćena vrednost ketoprofena od 5 mg L⁻¹ i koncentracija analiziranih nanomaterijala od 0,40 mg mL⁻¹. Modifikacijom pH vrednosti, značajan uticaj na efikasnu dekompoziciju ketoprofena nije zapažen. Kompletna degradacija ketoprofena je postignuta u prvih 10 minuta fotokatalitičkog eksperimenta. Rezultati su prikazani na slici 11.21.



Slika 11.21. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku dekompoziciju ketoprofena

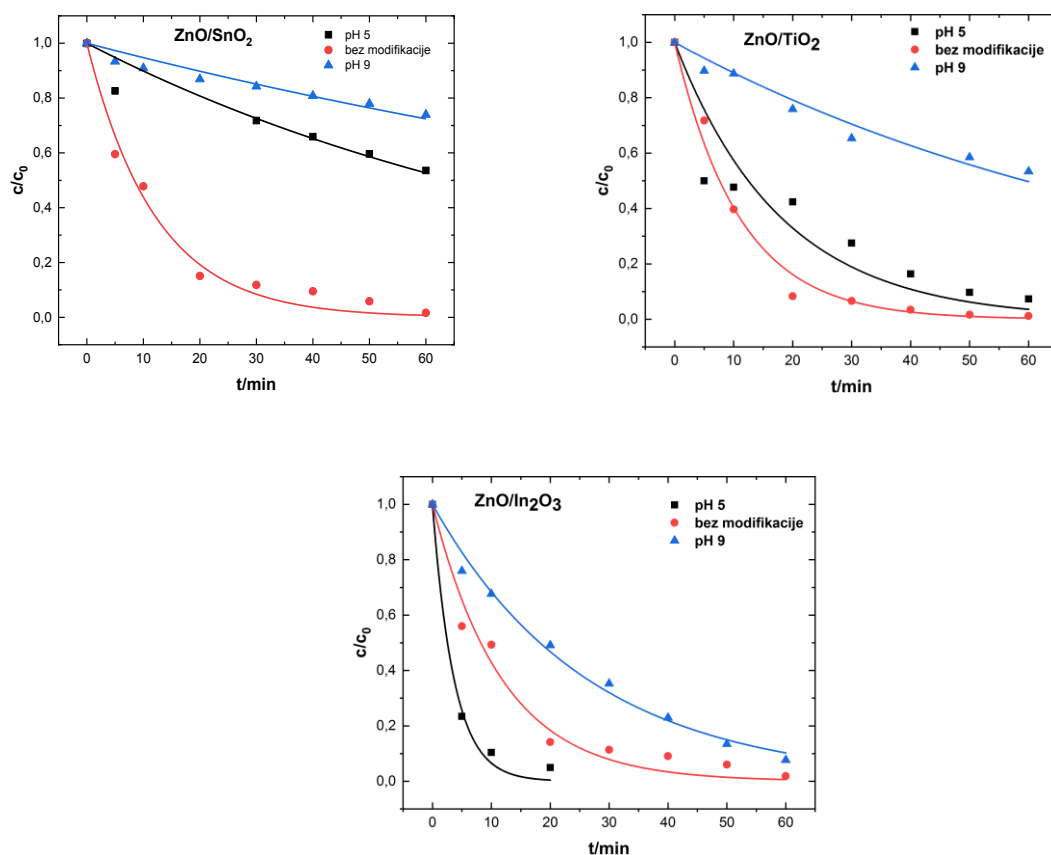
Prema dobijenim vrednostima degradacionih konstanti koji su prikazani u tabeli 11.11, nemodifikovana pH vrednost ima pozitivan uticaj na fotokatalitičku dekompoziciju ketoprofena u slučaju primene ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃. Bazna sredina je imala negativne efekte imajući u vidu da je došlo do smanjenja vrednosti konstante od 0,628(8) do 0,36(0,04) min⁻¹ u slučaju ZnO/SnO₂ i od 0,65(4) do 0,34(3) min⁻¹ u slučaju primene ZnO/In₂O₃. Odstupanje od navedenih činjenice se može zapaziti kod ZnO/TiO₂ gde uticaj nije značajan pri ispitivanim pH vrednostima. Pad u vrednosti konstante nije značajan (od 0,66(6) do 0,56(5) min⁻¹ pri pH 5 i pH 9, respektivno). Visoka vrednost koeficijenta korelacije od 0,99 ukazuje na slaganje dobijenih vrednosti sa kinetikom pseudo prvog reda.

Tabela 11.11. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju ketoprofena

ZnO/SnO ₂	
pH vrednost	k/min ⁻¹
5	0,417(4)
bez modifikacije	0,628(8)
9	0,36(0,04)

ZnO/TiO ₂	
pH vrednost	k/min^{-1}
5	0,66(6)
bez modifikacije	0,54(3)
9	0,56(5)
ZnO/In ₂ O ₃	
pH vrednost	k/min^{-1}
5	0,541(9)
bez modifikacije	0,65(4)
9	0,34(3)

Na slici 11.22 je prikazan uticaj pH vrednosti vodenog rastvora primenom sve tri fotokatalitičke mešavine. Kao što može da se primeti kod ZnO/SnO₂ nakon 60 minuta fotokatalitičkog tretmana pri nemodifikovanoj pH vrednosti vodenog rastvora, koncentracija naproksena je bila ispod limita detekcije. Degradacija naproksena je favorizovana pri nemodifikovanoj pH vrednosti. Najniža stopa konverzije naproksena je pri pH 9.



Slika 11.22. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju naproksena primenom ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃

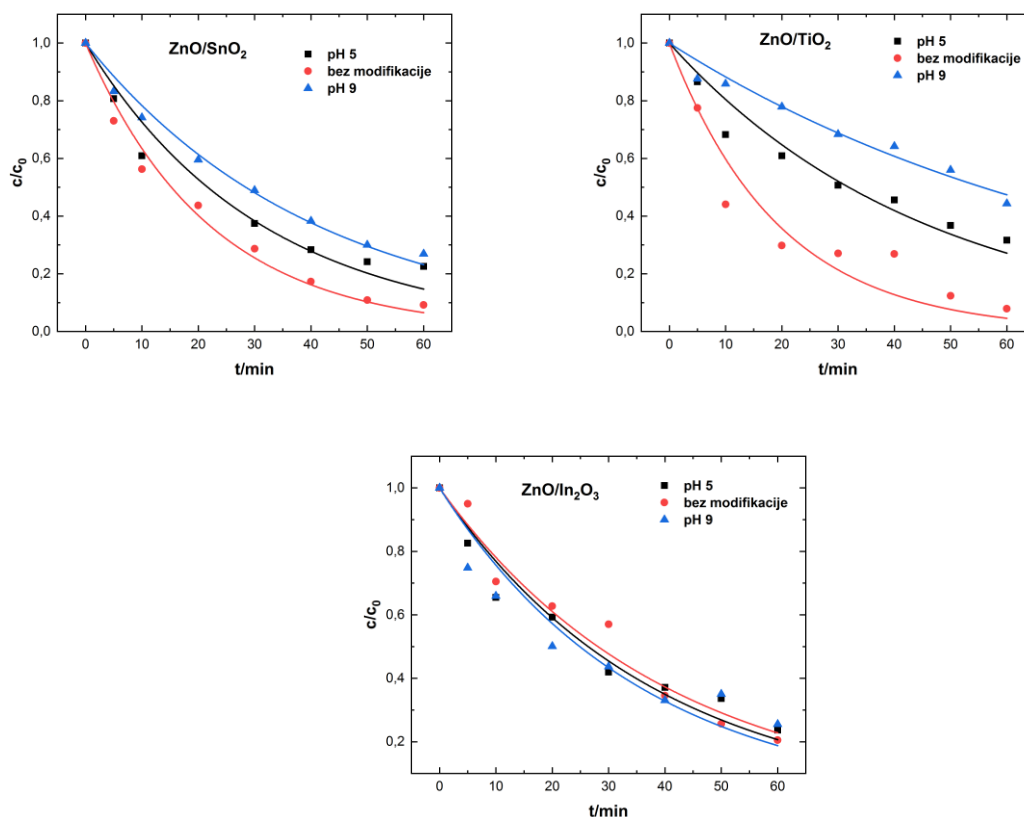
Degradacione konstante primenom ZnO/SnO₂ pri pH 5, nemodifikovanoj pH i pH 9 iznose 0,0090(3) min⁻¹, 0,081(5) min⁻¹ i 0,0050(3) min⁻¹, respektivno (tabela 11.12). Fitovanje podataka je sprovedeno eksponencijalnim pristupom. Visok korelacioni koeficijent ukazuje na to da je fotokatalitička razgradnja naproksena praćena kinetičkim modelom pseudo-prvog reda. Pored uticaja na jonizaciono stanje nanomaterijala i naproksena, pH vrednost rastvora utiče i na oksidacionu moć fotogenerisanih šupljina i na naknadno generisanje HO• radikala. Procesi pozitivnih šupljina su favorizovani u kiseljoj sredini, dok se pri alkalnoj pH hidroksilni radikali HO• mogu lako ukloniti, što ograničava reakciju između molekula naproksena i hidroksilnih radikala čime se prouzrokuje smanjenje degradacione konstante (Kanakaraju et al., 2015).

U slučaju primene ZnO/TiO₂, maksimalna vrednost degradacione konstante je iznosila $k \sim 0,090(7)$ min⁻¹ pri nemodifikovanoj pH vrednosti. Prema dobijenim rezultatima, efikasna degradacija naproksena nije favorizovana pri baznim uslovima. Sličan trend je zapažen i kod ZnO/In₂O₃. Pri nemodifikovanoj akvatičnoj sredini, maksimalna degradaciona konstanta je iznosila 0,085(8) min⁻¹. Približne vrednosti konstante su zabeležene pri kiseljoj i baznoj sredini (0,37(3) i 0,043(3) min⁻¹, respektivno).

Tabela 11.12. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju naproksena

ZnO/SnO ₂	
pH vrednost	k/min ⁻¹
5	0,0090(3)
bez modifikacije	0,081(5)
9	0,0050(3)
ZnO/TiO ₂	
pH vrednost	k/min ⁻¹
5	0,056(3)
bez modifikacije	0,090(7)
9	0,0110(6)
ZnO/In ₂ O ₃	
pH vrednost	k/min ⁻¹
5	0,37(3)
bez modifikacije	0,085(8)
9	0,043(3)

Na slici 11.23 je prikazana je promena u koncentraciji prilikom fotokatalitičkog tretmana ibuprofena primenom nanostrukturnih mešavina. Na osnovu predstavljenih rezultata na grafiku, može se zaključiti da vremenski period fotokatalitičkog tretmana od 60 minuta nije dovoljan za kompletnu degradaciju ibuprofena. Značajna razlika u performansama ZnO/In₂O₃ pri različitim pH vrednostima nije primećena. U slučaju ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂, maksimalna degradacija je postignuta pri nedomifikovanoj pH vrednosti, dok nepovoljan efekat na fotokatalitičku degradaciju ibuprofena ima bazna sredina.



Slika 11.23. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju ibuprofena primenom ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃

U tabeli 11.13 su prikazane degradacione konstante pri različitim pH vrednostima. Na osnovu dobijenih vrednosti, značajan uticaj nije zapažen kod ZnO/In₂O₃ (vrednosti od 0,025(0,00158) do 0,031(0,00274) min⁻¹). Maksimalne degradacione konstante su iznosile u slučaju primene ostalih nanomaterijala ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂ pri nedomifikovanoj pH vrednostima 0,045(0,00262) i 0,051(6) min⁻¹, respektivno. Najniža vrednost je zapažena pri baznoj sredini (0,015(0,00051) i 0,0110(3) min⁻¹, respektivno).

Tabela 11.13. Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora na fotokatalitičku degradaciju ibuprofena

ZnO/SnO₂	
pH vrednost	k/min⁻¹
5	0,027(0,00122)
bez modifikacije	0,045(0,00262)
9	0,015(0,00051)
ZnO/TiO₂	
pH vrednost	k/min⁻¹
5	0,0160(5)
bez modifikacije	0,051(6)
9	0,0110(3)
ZnO/In₂O₃	
pH vrednost	k/min⁻¹
5	0,026(0,00076)
bez modifikacije	0,025(0,00158)
9	0,031(0,00274)

11.7. Stepen mineralizacije selektovanih farmaceutskih jedinjenja

Kako bi se utvrdio udeo mineralizacije tokom fotokatalitičkog tretmana, koncentracija ukupnog organskog ugljenika je određena pri određenim vremenskim intervalima. U svakom vremenskom intervalu, alikvoti tretiranih uzoraka su profiltrirani kroz membranske filtere pre analize na TOC analizatoru. Analizirana koncentracija svih farmaceutika je iznosila 5 mg L⁻¹, dok je koncentracija svih nanomaterijala iznosila 0,40 mg mL⁻¹. U slučaju primene sva tri fotokatalizatora i diklofenaka, nakon 60 minuta procesa, kompletna mineralizacija nije postignuta iako je kompletna degradacija postignuta u dužem vremenskom intervalu. Na kraju fotokatalitičkog procesa, 51 % TOC je uklonjeno u slučaju primene nanostrukturne mešavine ZnO/TiO₂, dok u slučaju primene ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃, uklanjanje ukupnog organskog ugljenika je iznosilo 43 % i 32 %, respektivno (slika 11.24). Izabrani nanomaterijali su pokazali sličan trend u stepenu mineralizacije diklofenaka.

Prethodne studije su pokazale varijaciju u stepenu degradacije diklofenaka u različitim vremenskim intervalima. U radu (Wang et al., 2019), degradacija diklofenaka je sprovedena primenom hijerarhijskih mikrosfera bizmut bromid oksida (BiOBr) u kojoj je postignuto samo 42 % mineralizacije nakon 120 minuta. U drugoj studiji, (S. Li et al., 2019) nakon 12 h fotokatalitičkog tretmana, 87,8 % diklofenaka je mineralizovano uz prisustvo Fe₃O₄ nanetog na metalni-organski okvir tipa (MIL-100(Fe)) primenom

zračenja u vidljivom regionu i uz prisustvo vodonik peroksida. U studiji (Zhang et al., 2017) fotokatalizator AgI/g-C₃N₄ je korišćen za fotokatalitičku dekompoziciju diklofenaka. Nakon 80 minuta, 54,2 % diklofenaka je mineralizovano.

Posmatrajući stepen mineralizacije naproksena, može se primetiti da porast kontakta naproksena i nanostrukturnih fotokatalizatora prati i porast u stepenu mineralizacije. Kompletna mineralizacija naproksena nije postignuta prilikom jednočasovnog fotokatalitičkog procesa. Dobijeni rezultati ukazuju da su i nakon 60 minuta prisutni formirani produkti fotokatalize. Nakon 60 minuta, naproksen je mineralizovan do 60 % u slučaju ZnO/TiO₂. Najmanji procenat mineralizacije je primećen za ZnO/In₂O₃ (43,7%).

U radu (Zhao et al., 2009) je korišćen bizmut molibden oksid (Bi₂MoO₆) nanet na dijamant dopiran borom elektrodu (BDD) za fotokatalitičku i fotoelektrohemijsku razgradnju naproksena. Dobijeni rezultati u studiju ukazuju da je pri koncentraciji od 15 mg L⁻¹, 85 % naproksena je uklonjeno sa stepenom mineralizacije od 78 % nakon 6 časova. U studiji (Ahmadpour et al., 2020) je ispitivana mogućnost uklanjanja naproksena primenom magnetnih nanočestica cink ferita ZnFe₂O₄ u kombinaciji sa bakrom i titanijum dioksidom (TiO₂/Cu). Ispitivano vreme zračenja je iznosilo 120 minuta. Stopa mineralizacije nakon 2h tretmana je iznosila 39,3 %. Nizak nivo degradacije TOC-a ukazuje da su u rastvoru prisutni perzistentni produkti.

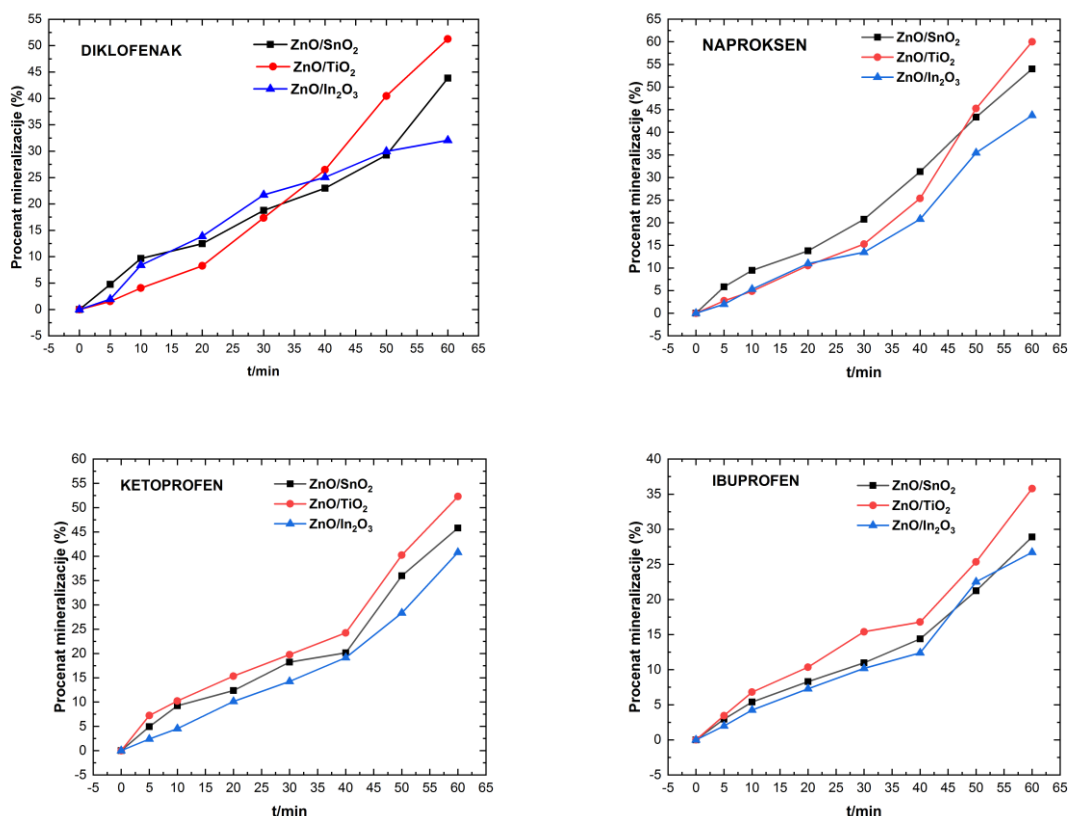
Maksimalan stepen mineralizacije ketoprofena prilikom fotokatalitičkog tretmana je postignut u slučaju ZnO/TiO₂ (52,3 %). Najniži stepen mineralizacije ketoprofena je obeležen u slučaju ZnO/In₂O₃ (40,8%).

U radu (Djouadi et al., 2018b) je korišćen fotokatalitički materijal formiran kombinacijom bizmut sulfida, titanijum dioksida i montmorilonita (Bi₂S₃/TiO₂-Mt) pri različitim odnosima za uklanjanje ketoprofena. Porastom odnosa Bi₂S₃/TiO₂ je poboljšan procenat mineralizacije primenom odnosa 50:50 Ti/Bi. Međutim, nizak procenat uklanjanja ukupnog organskog ugljenika približno 16 % ukazuje potrebu za porast vremena tretmana u vremenskom periodu većem od > 2 h. Ketoprofen je transformisan u produkte koji su visoko perzistentni i dovode do niskog procenta TOC redukcije. U radu (Miao et al., 2020) kao fotokatalizator je korišćen novoformiran materijal od platine (Pt), metalnog organskog okvira tipa MIL-125 (Ti) i srebra (Pt/MIL-125(Ti)/Ag) gde je stepen mineralizacije iznosio oko 51,5 %.

Procenat mineralizacije ibuprofena je iznosio 35,8 % u slučaju primene ZnO/TiO₂ nakon 60 minuta fotokatalitičkog procesa. Najniža vrednost procenata mineralizacije je primećena za ZnO/In₂O₃ (26,7 %), dok je primenom ZnO/SnO₂ je procenat mineralizacije iznosio 28,9 %.

U radu (Peng et al., 2021) je korišćene su različite vrste nanocevi srebra i titanijuma (Ag/TNA) za fotokatalitičku razgradnju ibuprofena u koncentraciji od 5 mg L⁻¹. Uklanjanje ukupnog organskog ugljenika je iznosilo 43,6, 31,6, 26,2 i 19,8 % za Ag/TNA-c, Ag/TNA-t, Ag/TNA, i TNA, respektivno nakon 4h fotokatalitičkog tretmana. U

studiji (Yao et al., 2020) su korišćene nanočestice zlata nanete na mezkristale TiO_2 za razgradnju ibuprofena. Oko 24 % redukcije TOC-a je postignuta postignuto u vremenu od 1 časa, iako je kompletna degradacija ibuprofena postignuta. Zadovoljavajući stepen mineralizacije je povećan sa porastom vremenom zračenja od 6 sati.



Slika 11.24. Efikasnost uklanjanja ukupnog organskog ugljenika (TOC) tokom fotokatalize

11.8. Identifikacija produkata fotokatalize

11.8.1. Fotokatalitički produkti diklofenaka

Formiranje produkata diklofenaka je analizirano nakon 20 minuta tretmana. Formirani produkti su detektovani primenom tečne hromatografije sa kvadripol masenim spektrometrom na osnovu odnosa mase/naelektrisanja jona (eng. *mass to charge ratio*, m/z). Neophodno je napomenuti da su retenciona vremena detektovanih produkata diklofenaka znatno kraća u odnosu na retenciono vreme prvobitne supstance diklofenaka, ukazujući na činjenicu da su formirani produkti hidrofилniji od diklofenaka ($t_R=9,71$ min).

Najintezivniji signali su prikazani u tabeli 11.14. Prvi degradacioni put podrazumeva proces fotociklizacije koji se odnosi na gubitak atoma vodonika i hlora, prouzrokujući formiranje karbazola, 2-(8-hloro-9H-karbazol-1-il) sirećna kiselina ($t_R=6,54$ min) koji je takođe detekovan kao intermedijer diklofenaka u drugim

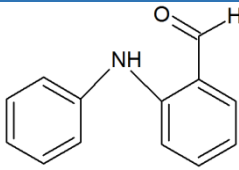
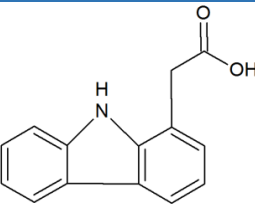
studijama.

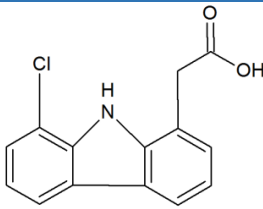
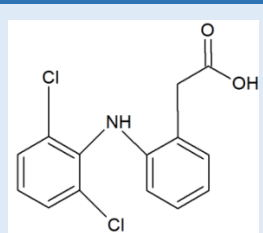
Dalji degradacioni put podrazumeva proces dehlorisanja što ukazuje na formiranje produkta sa m/z 224, 2-(9H-karbazol-1-il) sirćetna kiselina, koja je takođe detekovan u studiji (Roscher et al., 2016). Smatra se da je formiranje produkta sa m/z 196, 2-(fenilamino)benzaldehyd, posledica procesa dehlorisanja i oksidacije.

Prema prethodnim studijama, produkt transformacije diklofenaka sa odnosom mase i naelektrisanja 479 je nastao kao posledica formiranja dimera. Formirani intermedijer je takođe detekovan u studijama (Agüera et al., 2005) i (Alharbi et al., 2017).

Identični produkti transformacije diklofenaka su identifikovani za sve tri nanostrukturne mešavine.

Tabela 11.14. Detektovani degradacioni produkti diklofenaka nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO₂, ZnO/In₂O₃ i ZnO/TiO₂

Produkt	Retenciono vreme	Odnos mase i naelektrisanja (m/z)	Hemijska formula	Struktura	Reference
2-(fenilamino)benzaldehyd	2,62	196	C ₁₃ H ₁₀ NO		(Kanakaraju et al., 2016; Martínez et al., 2011; Novakovic et al., 2020)
Neutralni molekul	2,80	479	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₆	-	(Agüera et al., 2005; Alharbi et al., 2017)
2-(9H-karbazol-1-il)sirćetna kiselina	4,41	224	C ₁₄ H ₁₀ NO ₂		(Roscher et al., 2016)

2-(8-hloro-9H-karbazol-1-il)sirćetna kiselina	6,54	258	$C_{14}H_{10}ClNO_2$		(Alharbi et al., 2017; Kanakaraju et al., 2016; Kovacic et al., 2016; Martínez et al., 2011)
Diklofenak	9,71	294	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$		(Kanakaraju et al., 2016; Martínez et al., 2011)

Uzimajući u obzir karakteristike apsorpcije diklofenaka (značajna apsorpcija UV svetlosti u opsegu od 230 do 340 nm sa apsorpcionim maksimumom na 276 nm), direktna fotoliza se može desiti (Bucci et al., 1998; Iovino et al., 2017).

Procesom fotolize ne postiže se potpuna mineralizacija diklofenaka, generišući produkte transformacije koji mogu biti toksičniji za životnu sredinu nego molekul diklofenaka u prvobitnoj formi (Cordero-García et al., 2017; Iovino et al., 2017). Produkti direktne fotolize diklofenaka prouzorkuju pojavu crvenkasto smeđe boje rastvora što nije bio slučaj primenom analiziranih nanomaterijala. Dodatno, UV svetlost korišćena prilikom izvođenja eksperimentalnih fotokatalitičkih procedura odgovara optičkoj energiji procepa (*eng. band gap*) korišćenih fotokatalizatora, čime se potvrđuje da je fotokatalitička dekompozicija dominantan proces.

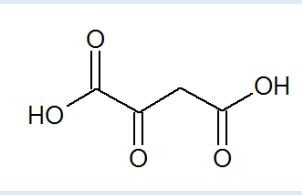
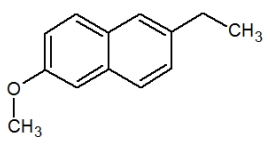
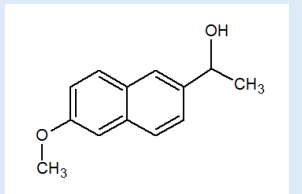
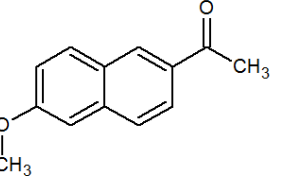
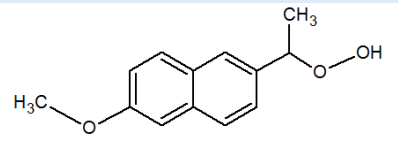
11.8.2. Fotokatalitički produkti naproksena

U tabeli 11.15 su prikazani intermedijeri formirani fotokataličkom degradacijom naproksena. Detektovani produkti su određeni nakon 20 minuta fotokatalitičkog tretmana. Mogući degradacioni put naproksena se ogleda kroz dva načina, kroz reakcije hidroksilacija hidroksilacije i dekarboksilacija dekarboksilacije (F. Wang et al., 2018). Prvi put formiranja degradacionih produkata je proces dekarboksilacije karboksilnih grupa koje reaguju sa superoksidnim radikalima (Fan et al., 2020b, 2019). Kao što je objavljeno u drugim studijama (Fan et al., 2020b), naproksen je oksidovan od strane superoksidnih radikala $O_2\bullet$ koji formiraju produkte sa m/z 186, 200 i 218 koji odgovaraju intermedijerima 2-etil-6-metoksinaftalen, 2-acetil-6-metoksinaftalen i 1-(6-metoksi-2-naftiletil) vodonik peroksid, respektivno (Gao et al., 2017). Takođe, naproksen može reagovati sa hidroksilnim radikalima formirajući 1-(6-metoksi-2-naftil metil) etanol koji je se kasnije oksidovazatim oksidujen do produkta m/z 200. Produkt definisan kao dimer je takođe identifikovan i u studiji (Kanakaraju et al., 2015).

Na osnovu masenog spektra, zapaženi su molekuli malih molekulskih masa koji odgovaraju kiselinama (propanska, sirćetna, oksalosirćetna kiselina) što ukazuju na

produkte otvaranja prstena. Daljim procesom degradacije, smatra se da bi došlo do mineralizacije do ugljen dioksida i vode. Detektovani produkt na retencionom vremenu 13,44 min predstavlja 1-(6-metoksinaftalen-2-il)etanol koji se formira kao posledica zarobljavanja kiseonika benzilnim radikalima i njihovim naknadnim raspadanjem (Kanakaraju, 2013).

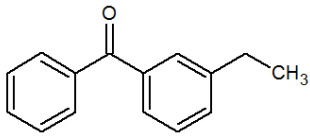
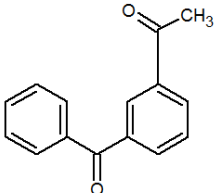
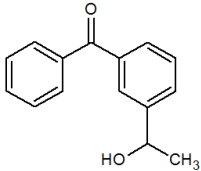
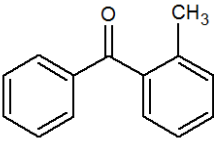
Tabela 11.15. Detektovani degradacioni produkti naproksena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO₂, ZnO/In₂O₃ i ZnO/TiO₂

Produkt	Retenciono vreme	Odnos mase i naelektrisanja(m/z)	Hemijska formula	Struktura	Reference
Oksalosirćetna kiselina	12,262	132	C ₄ H ₄ O ₅		(Fan et al., 2019)
2-etil-6-metoksinaftalen	12,636	186	C ₁₃ H ₁₄ O		(Fan et al., 2019; Gao et al., 2017)
1-(6-metoksinaftalen-2-il)ethanol	13,440	202	C ₁₃ H ₁₄ O ₂		(Fan et al., 2019)
2-acetil-6-metoksinaftalen	13,797	200	C ₁₃ H ₁₂ O ₂		(Arany et al., 2013; Fan et al., 2019; Gao et al., 2017)
1-(6-metoksi-2-naftiletil) vodonik peroksid	18,787	218	C ₁₃ H ₁₄ O ₃		(Arany et al., 2013; Fan et al., 2019; Gao et al., 2017)
Dimer	21,211	358	C ₂₄ H ₂₂ O ₃	-	(Kanakaraju et al., 2015)

11.8.3. Fotokatalitički produkti ketoprofena

U tabeli 11.16 su prikazani detektovani produkti fotokatalitičke razgradnje ketoprofena nakon 20 minuta. Kao što je navedeno u prethodnim studijama o fotokatalitičkoj degradaciji ketoprofena, prvi korak u degradaciji predstavlja proces dekarboksilacije što prouzrokuje formaciju formiranje produkta 3-etilbenzofenona (Djouadi et al., 2018b). Pri vrednostima pH većim od 7, ketoprofen uglavnom postoji u anjonskom obliku, što ga čini podložnim procesu dekarboksilacije. Daljom reakcijom, 3-etilbenzofenon reaguje sa hidroksilnim radikalima ili superoksidnim radikalima prouzrokujući formiranje produkta sa m/z 226 koji je identifikovan kao 3-(1-hidroksietil) benzofenon.

Tabela 11.16. Detektovani degradacioni produkti ketoprofena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO₂, ZnO/In₂O₃ i ZnO/TiO₂

Produkt	Retenciono vreme	Odnos mase i naelektrisanja(m/z)	Hemijska formula	Struktura	Reference
3-etilbenzofenon	12,849	211	C ₁₅ H ₁₄ O		(Djouadi et al., 2018b; Kosjek et al., 2011; Martínez et al., 2013b)
3-acetilbenzofenon	14,841	224	C ₁₅ H ₁₂ O ₂		(Kosjek et al., 2011)
3-(1-hidroksietil) benzofenon	15,072	226	C ₁₅ H ₁₄ O ₂		(Illés et al., 2014; Szabó et al., 2011)
3-metilbenzofenon	18,550	196	C ₁₄ H ₁₂ O		(Kosjek et al., 2011)

11.8.4. Fotokatalitički produkti ibuprofena

U tabeli 11.17 su prikazani detektovani degradacioni produkti fotokatalitičke degradacije ibuprofena nakon dvočasovnog tretmana. Vreme od 2h je izabrano, zbog sporog formiranja degradacionih produkata u okviru jednočasovnog tretmana. Detektovani produkt 1-hidroksi-ibuprofen (m/z 221) je veći molekul nego prvobitni ibuprofen i smatra se produktom hidroksilacije ibuprofena. Produkt sa m/z 178 je identifikovan kao 1-(4-izobutil-fenil) etanol za koji se smatra da podleže hidroksilaciji i gubitku 2-propanola koji vodi formiranju produkta 4-etilbenzaldehida (m/z 134) (Da Silva et al., 2014). Produkt 4-(1-karboksietil) benzoeva kiselina sa m/z od 190 je detektovan i u prethodnim studijama (Aziz et al., 2019). U radu (Jiménez-Salcedo et al., 2019a) je detektovan produkt 1-(4-acetilfenil)-2-metilpropan-1-on. Fotokatalitički produkt je detektovan sa m/z 191 što odgovara elementarnoj kompoziciji supstance sa hemijskom formulom $C_{12}H_{14}O_2$. Pretpostavlja se da je formiranje produkta sa m/z 191 posledica dekarboksilacije i oksidacije od strane hidroksilnih radikala. Produkti sa m/z 148, 162 i 176 su identifikovani kao 4-izopropilbenzaldehyd, 4-izobutilbenzaldehyd i 4-izobutilacetofenon, respektivno (Aziz et al., 2019).

Tabela 11.17. Detektovani degradacioni produkti ibuprofena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO₂, ZnO/In₂O₃ i ZnO/TiO₂

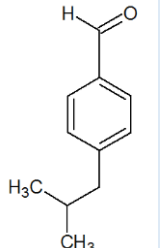
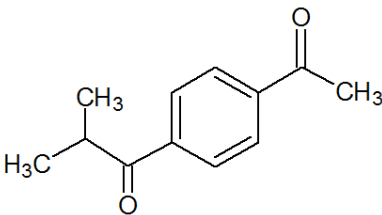
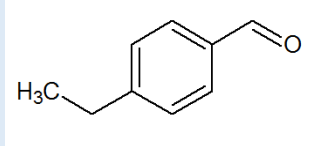
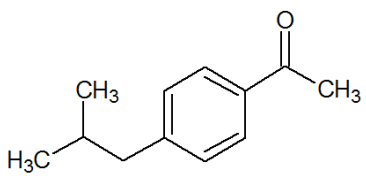
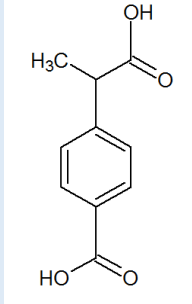
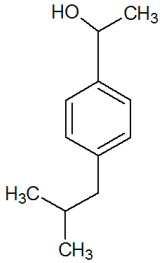
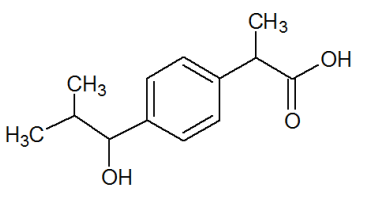
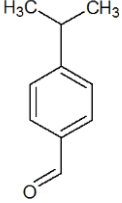
Produkt	Retenciono vreme	Odnos mase i naelektrisanja(m/z)	Hemijska formula	Struktura	Reference
4-izobutillbenzaldehyd	5,18	162	C ₁₁ H ₁₄ O		(Aziz et al., 2019)
1-(4-acetilfenil)-2-metilpropan-1-on	9,050	190	C ₁₂ H ₁₄ O ₂		(Jiménez-Salcedo et al., 2019b)
4-etilbenzaldehyd	10,15	134	C ₉ H ₁₀ O		(Da Silva et al., 2014)
4-izobutilacetofenon	10,31	176	C ₁₂ H ₁₆ O		(Aziz et al., 2019)
4-(1-karboksietil)benzoeva kiselina	10,81	194	C ₁₀ H ₁₀ O ₄		(Caviglioli et al., 2002; Chakma and Moholkar, 2016; Madhavan et al., 2010)

Tabela 11.17. Detektovani degradacioni produkti ibuprofena nakon fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO₂, ZnO/In₂O₃ i ZnO/TiO₂

1-(4-izobutil-fenil) etanol	13,84	178	C ₁₂ H ₁₈ O		(Da Silva et al., 2014)
1-hidroksi-ibuprofen	15,325	221	C ₁₃ H ₁₈ O ₃		(Lin et al., 2019)
4-izopropilbenzaldehyd	20,19	148	C ₁₀ H ₁₂ O		(Aziz et al., 2019)

11.9. Ekonomska razmatranja i SWOT analiza

Pri primeni naprednih oksidacionih tretmana u realnim sistemima postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda neophodno je uzeti u obzir i ekonomski aspekt koji uključuje procenu ukupnih operativnih troškova tretmana.

Ekonomske troškovi u fotokatalitičkom procesu u velikoj meri zavise od operativnih parametara kao što su pH vrednost, masa fotokatalizatora, početna koncentracija i priroda analiziranog farmaceutskog mikropolutanta. Analiza je sprovedena za opseg početnih koncentracija diklofenaka od 0,002 do 0,010 mg mL⁻¹. Glavni operativni parametri koji su uzeti u obzir u proračunu troškova prikazani su u tabeli 11.18. Prethodne studije su utvrdile da je fotokatalitička degradacija intenzivan proces koji zavisi od energije.

Tabela 11.18. Osnovni operativni parametri u fotokatalitičkom procesu

Parametar	Vrednost
Snaga magnetne mešalice	415 W
Snaga UV lampe	125W
Ukupna snaga	540 W
Cena električne energije	0,145 US\$/kWh
Radna zapremina farmaceutskih rastvora	100 mL

Ukupni troškovi primene fotokatalitičkog procesa za razgradnju diklofenaka korišćenjem nanostrukturnih smeša i ukupna potrošnja energije izračunati su jednačinama 1 i 2, takođe primenjenim u istraživanju (Vishnuganth et al., 2016)

$$\begin{aligned}
 & \text{Ukupni operativni troškovi} \left(\frac{\text{US\$}}{\text{g}} \text{ razloženog farmaceutika} \right) \\
 & = \frac{\text{Utrošak energije po mg razgradnje farmaceutika (kWh)} \times \text{cena električne energije} \left(\frac{\text{US\$}}{\text{kWh}} \right) \times 10^3}{\text{Uklanjanje farmaceutika po mg (mg)}} \quad (11.1)
 \end{aligned}$$

$$\text{Utrošak energije po mg razgradnje farmaceutika (kWh)} = \frac{\text{Ulazna snaga (kW)} \times \text{Vreme reakcije (min)}}{1000 \times 60} \quad (11.2)$$

Pri jednoj sintezi se mogu sintetisati velike količine fotokatalizatora koje se koriste u malim količinama i moguće ih ponovo koristiti u većem broju fotokatalitičkih ciklusa. Još jedan vid smanjenja troškova fotokatalitičke razgradnje mogu predstavljati rešenja poput imobilizacije nanočestica u transparentnom nosaču i slično. Rezultati analize troškova predstavljeni su u tabeli 11.19.

Tabela 11.19. Procena troškova fotokatalitičke razgradnje diklofenaka

Broj	Koncentracija diklofenaka (mg mL ⁻¹)	Procenat uklanjanja (%)	Uklanjanje diklofenaka po mg (mg)	Vreme tretmana (min)	Utrošak energije po mg uklonjenog diklofenaka (kWh)	Ukupni operativni troškovi (RSD/g uklonjenog diklofenaka)	US\$/g uklonjenog diklofenaka
1	0,002	100	0,2	60	0,54	40500,00	385,71
2	0,004	100	0,4	60	0,54	20250,00	192,86
3	0,005	100	0,5	60	0,54	16200,00	154,29
4	0,008	100	0,8	60	0,54	10125,00	96,43

5	0,010	100	1,0	60	0,54	8100,00	77,14
---	-------	-----	-----	----	------	---------	-------

Prema dobijenim rezultatima, može se uočiti da se povećanjem koncentracije diklofenaka smanjuju ukupni operativni troškovi procesa. Sličan trend primećen je u prethodnim studijama.

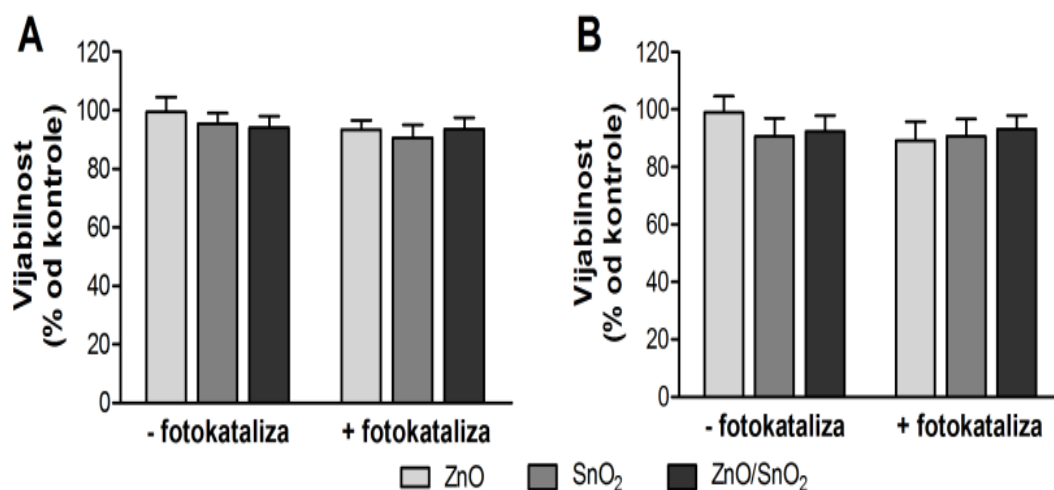
Kako bi se utvrdila moguća implementacija analiziranog procesa prečišćavanja otpadnih voda zagađenih farmaceutskim komponentama, sprovedena je SWOT analiza kojom su utvrđene snage i slabosti kao interni uticaji, a i prilike i opasnosti kao eksterni uticaji (tabela 11.20). U tabeli 11.20 se jasno mogu videti mnogobrojne snage kada je u pitanju fotokatalitički proces u pogledu efikasne razgradnje farmaceutskih jedinjenja.

Tabela 11.20. SWOT analiza fotokatalitičkog procesa farmaceutskih jedinjenja

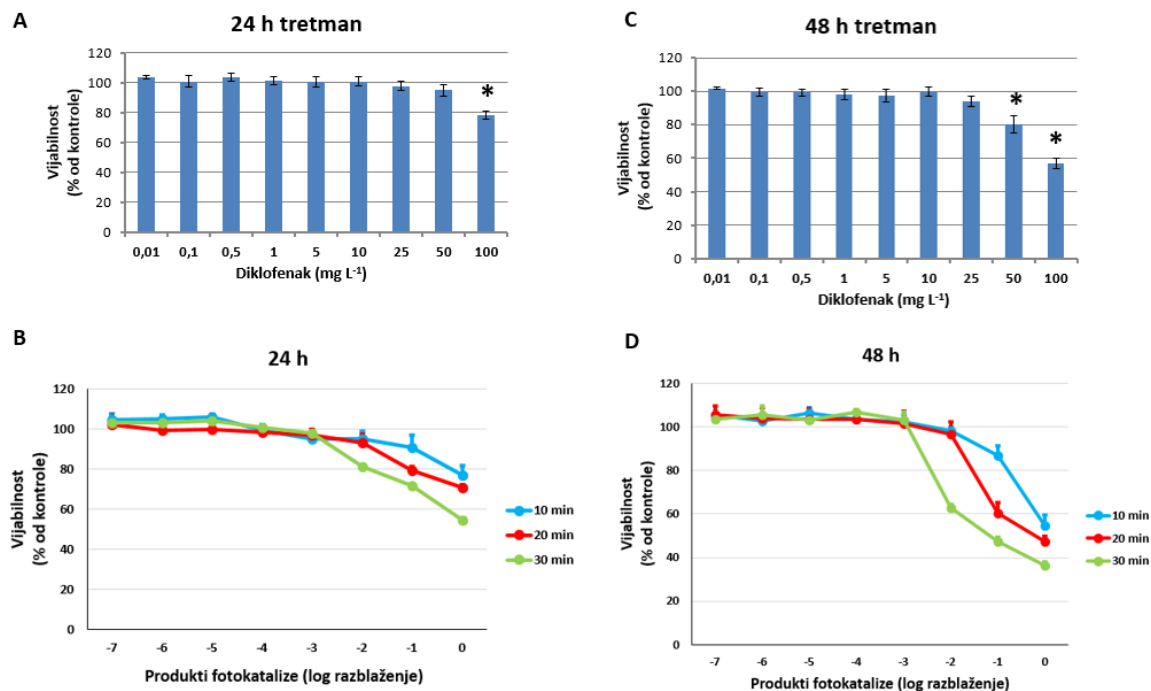
INTERNI UTICAJI	
<u>SNAGE</u>	<u>SLABOSTI</u>
<ol style="list-style-type: none"> 1. Jednostavan proces sinteze nanostrukturnih materijala. 2. Niska koncentracija selektovanih nanomaterijala potrebna za efikasan fotokatalitički tretman. 3. Efikasna dekompozicija selektovanih nesteroidnih antiinflamatornih farmaceutskih komponenata. 4. Efikasan i rezistentan fotokatalitički proces za većinu neorganskih konstituenata u realnom vodenom matriksu. 5. Mogućnost ponovne upotrebe nanomaterijala u više fotokatalitičkih ciklusa i process regeneracije. 6. Nastali fotokatalitički intermedijeri ne ispoljavaju citotoksičan efekat po ispitivanin medijum. 7. Poboľšane performanse nanostrukturnih mešavina (smanjenje procesa rekombinacije). 8. Mogućnost primene fotokatalizatora pod u vidljivom delu spektra (VIS region) čime se olakšava buduća primena u industrijskim postrojenjima i korišćenje sunčeve svetlosti kao izvora zračenja. 9. Energetski efikasan tretman. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Nepotpuna mineralizacija selektovanih farmaceutika. 2. Neophodno izdvajanje nanočestica nakon tretiranog farmaceutskog rastvora. 3. Nepotpuna fotokatalitička degradacija ibuprofena i produženja produženje procesa.
EKSTERNI UTICAJI	
<u>PRILIKE</u>	<u>OPASNOSTI</u>
<ol style="list-style-type: none"> 1. Smanjenje potencijalnog negativnog uticaja analiziranih farmaceutskih komponenata na kvalitet akvatičnih ekosistema. 2. Mogućnost primene u realnim sistemima za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda (tercijarni tretman). 3. Mogućnost implemantacije fotokatalitičkog procesa u industrijskim postrojenjima (farmaceutskoj, veterinarskoj). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Konačno odlaganje iskorišćenih nanomaterijala na kraju životnog ciklusa. 2. Troškovi i broj lampi imajući u vidu kapacitet postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda ukoliko se posmatra primena u realnom sistemu. . 3. Neophodna stručna osposobljenost za rad na fotoreaktorima.

11.10. Rezultati toksičnosti selektovanih nanomaterijala i farmaceutskih aktivnih jedinjenja

Citotoksični testovi su sprovedeni sa ciljem ispitivanja uticaja nanokompozitnih nanomaterijala individualnih ZnO i SnO₂ i smeše ZnO/SnO₂ na vijabilnost humanih HepG2 ćelija. Ispitivani nanomaterijali nisu ispoljili negativan efekat tokom citotoksičnih ispitivanja (slika 11.25). Uticaj selektovanih NSAIL na vijabilnost HepG2 ćelija je ispitivan u periodu od 24 i 48h. Umereni citotoksični efekat je ispoljavao diklofenak pri najvišim koncentracijama od 50 – 100 mg L⁻¹ nakon 24 i 48 h izloženosti. Izražen negativan uticaj u slučaju diklofenaka je zabeležen nakon 30 minuta fotokatalitičkog tretmana i može se zaključiti da se formiraju toksični intermedijeri (slika 11.26). Ostale analizirane farmaceutske komponente: ibuprofen, naproksen i ketoprofen, kao i njihovi degradacioni produkti tokom 24 i 48 h citotoksičnih testova nisu značajno uticali na vijabilnost HepG2 ćelija (slike 11.28, 11.29 i 11.30) (Stanić et al., 2018).

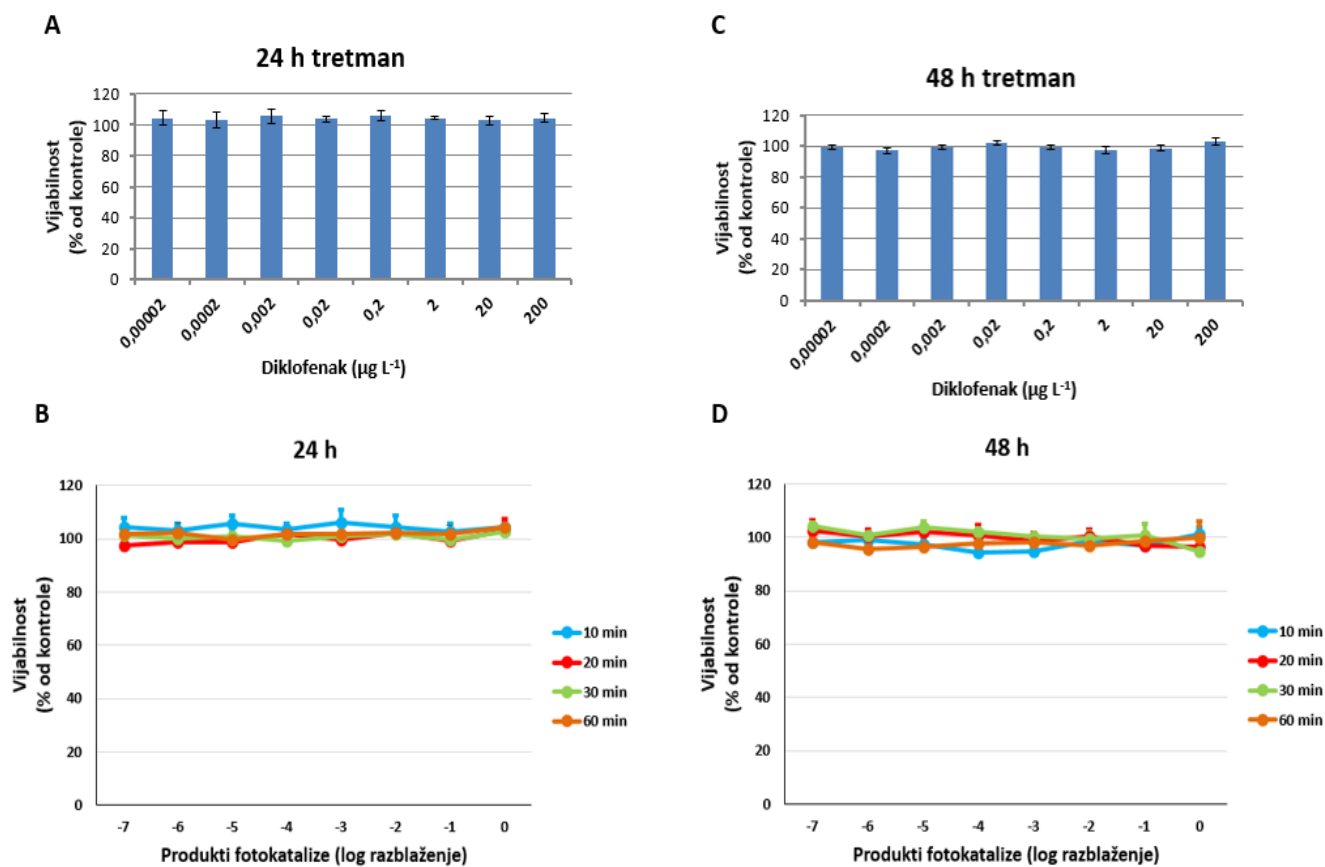


Slika 11.25. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon (A) 24 h i (B) 48 h izloženosti nanočesticama pre i posle fotokatalize.

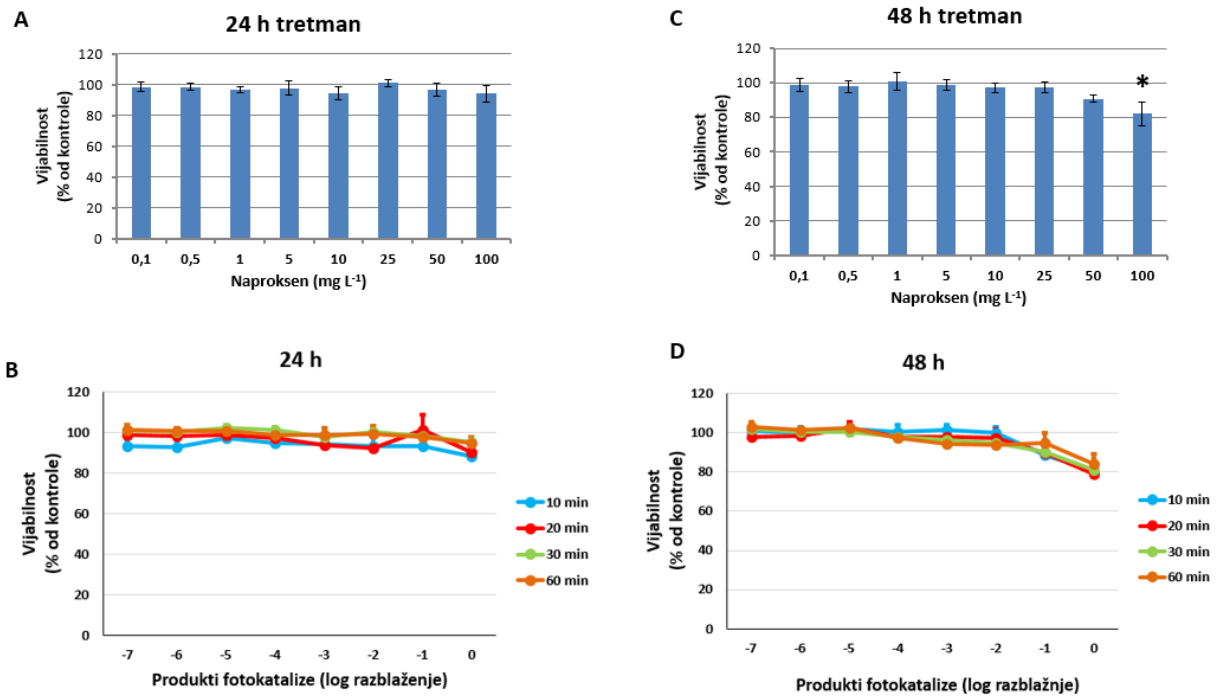


Slika 11.26. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama diklofenaka (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d).

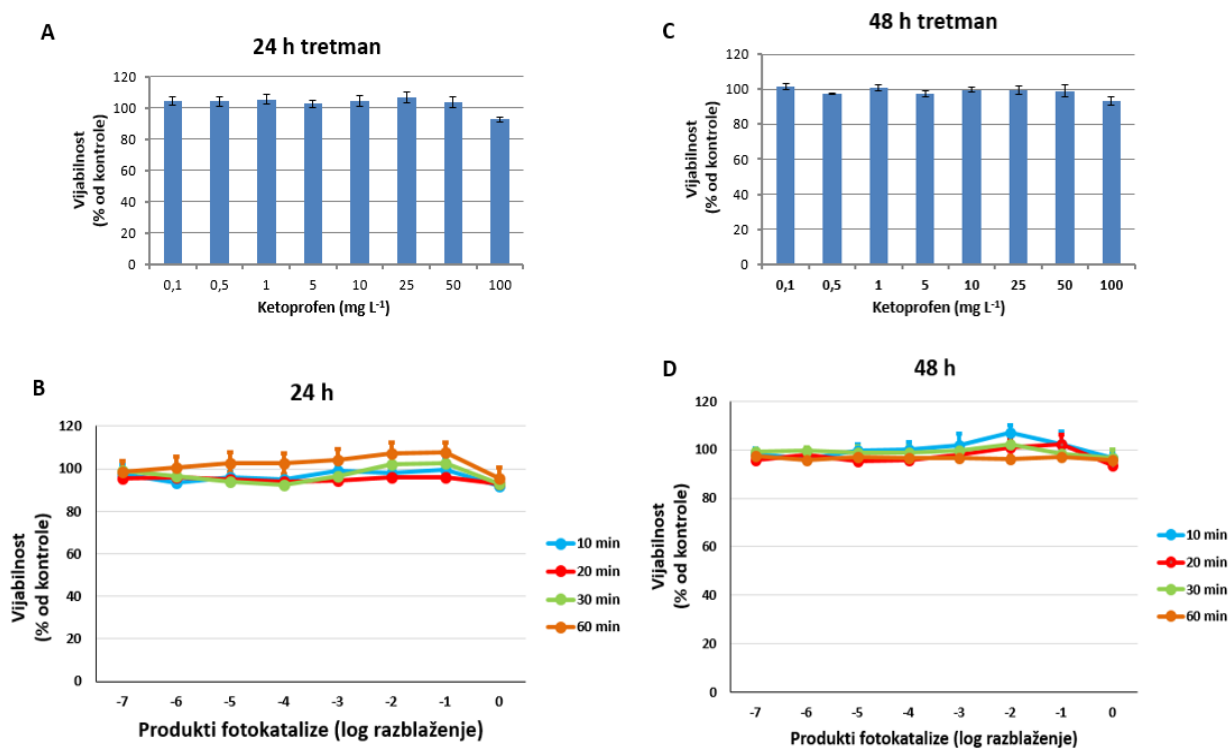
U niskim koncentracionim nivoima, diklofenak nije ispoljavao negativan efekat na vijabilnost ćelija pre i nakon fotokatalize (slika 11.27). Dobijeni rezultati ukazuju na potencijal analiziranog fotokatalitičkog procesa sa ispitivanim nanomaterijalima u smislu biokompatibilnosti pri niskim koncentracionim nivoima selektovanih NSAID u životnoj sredini.



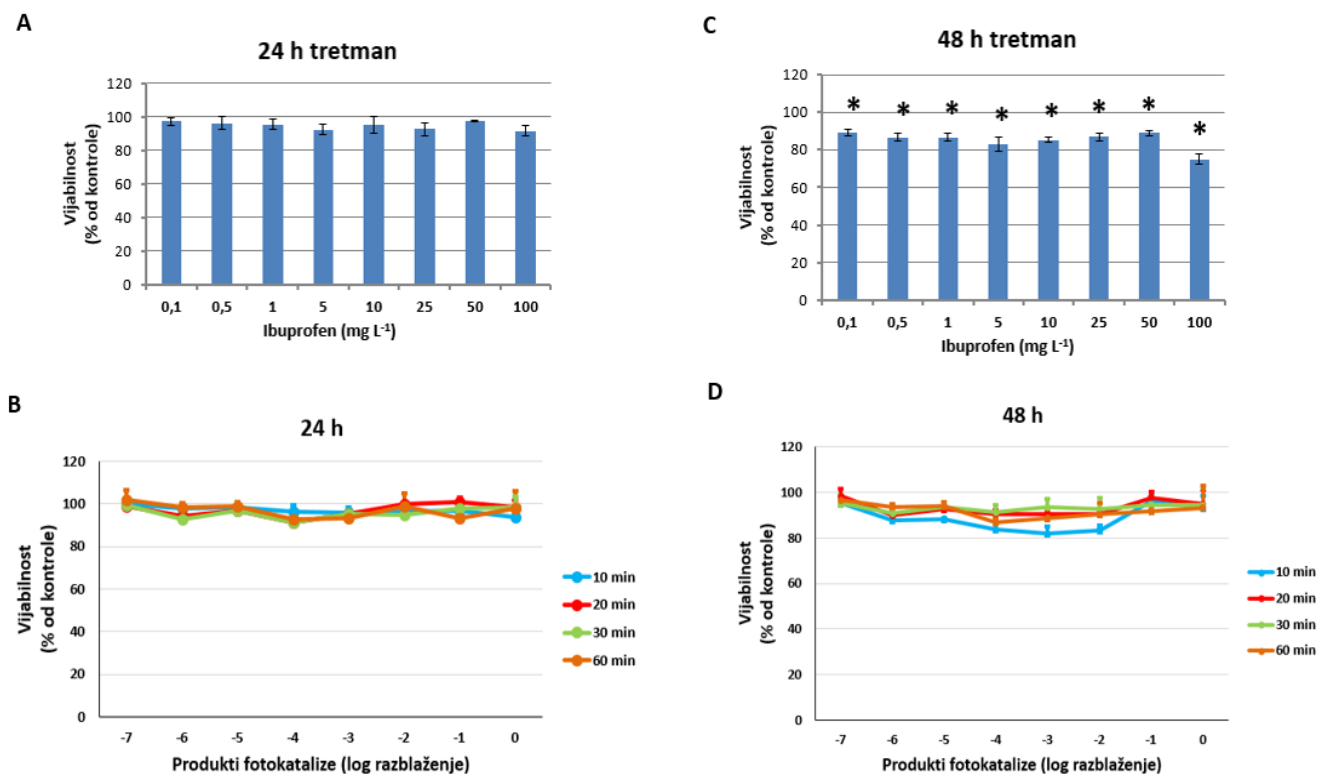
Slika 11.27. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24h i 48h izloženosti niskim koncentracijama diklofenaka (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d)



Slika 11.28. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama naproksena (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d)



Slika 11.29. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama ketoprofena (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d)

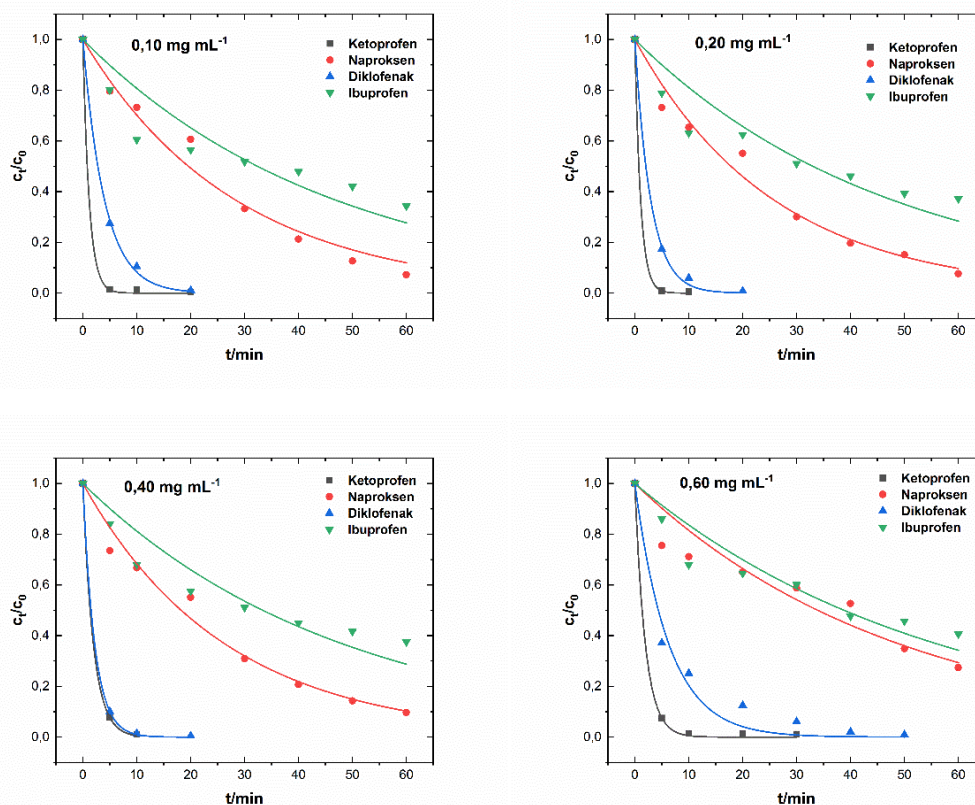


Slika 11.30. Vijabilnost HepG2 ćelija nakon 24 h i 48 h izloženosti visokim koncentracijama ibuprofena (a, c) i produktima nastalim tokom fotokatalize (b, d)

11.11. Uticaj početne koncentracije nanomaterijala na fotokatalitičku razgradnju mešavine farmaceutskih komponenata

Na slici 11.31 je prikazana eksponencijalna promena u koncentraciji selektovanih farmaceutskih jedinjenja pri upotrebi različitih koncentracija nanostrukturnog materijala ZnO/In₂O₃. Na osnovu prikazanih grafika, može se primetiti da promena u vrednosti koncentracije strukturnih nanomaterijala od 0,10 do 0,40 mg mL⁻¹ nije ukazala na značajnu razliku u vremenu dekompozicije ketoprofena i diklofenaka. Vremenski period od 20 minuta je bio dovoljan za kompletnu degradaciju. Prilikom daljeg porasta koncentracije do 0,60 mg mL⁻¹, vremenski period za kompletnu dekompoziciju ketoprofena i diklofenaka je iznosio 40 i 60 minuta, respektivno.

Maksimalna analizirana koncentracija od 0,60 mg mL⁻¹ nije bila dovoljna za potpunu transformaciju naproksena i ibuprofena, dok je sličan trend u eksponencijalnom padu koncentracije je zabeležen u opsegu od 0,10 do 0,40 mg mL⁻¹. Jedno od mogućih objašnjenja za ovako ponašanje je da je optimalna koncentracija nanomaterijala je iznosila 0,40 mg mL⁻¹, nakon čega je došlo do pada u efikasnosti razgradnje. Porast koncentracije implementiranog nanomaterijala nije direktno povezan sa efikasnošću degradacije.



Slika 11.31. Uticaj početne koncentracije ZnO/In₂O₃ za kompetitivni fotokatalitički sistem

U tabeli 11.21 su predstavljene vrednosti degradacionih konstanti za individualne fotokatalitičke komponente i u kompetitivnom sistemu u slučaju primene nanostrukturne mešavine ZnO/In₂O₃ u opsegu koncentracije nanomaterijala od 0,10 – 0,60 mg mL⁻¹. Ukoliko se posmatra fotokatalitička dekompozicija naproksena u individualnom i kompetitivnom sistemu, značajna razlika u vrednostima degradacionih konstanti se može primetiti. Manja promena u vrednosti je primećena primenom koncentracije nanomaterijala od 0,10 – 0,20 mg mL⁻¹. Posebno izražen pad u vrednosti degradacionih konstanti se može primetiti u slučaju koncentracije fotokatalizatora od 0,40 mg mL⁻¹ i 0,60 mg mL⁻¹ (pad od 0,085(8) min⁻¹ do 0,0370(20) min⁻¹ i 0,061(6) min⁻¹ do 0,0200(20) min⁻¹, respektivno). Pri koncentraciji nanomaterijala od 0,60 mg mL⁻¹, bitno je napomenuti da je vrednost degradacione konstante dobijena sa koeficijentom korelacije od 0,88 i zbog toga je neophodno istaći da ova vrednost nije sigurna. Međutim uzimajući u obzir mernu nesigurnost konstante može se zaključiti da dolazi do pada u vrednosti pri najvišoj koncentraciji ZnO/In₂O₃.

Kod diklofenaka je zabeležen porast u vrednosti degradacione konstante u kompetitivnom sistemu u slučaju primene koncentracija od 0,20 do 0,40 mg mL⁻¹ (porast vrednosti degradacione konstante od 0,28(3) do 0,338(17) i 0,210(19) do 0,456(7) min⁻¹, respektivno), dok primenom minimalne i maksimalne koncentracije nanomaterijala značajne promene u vrednosti nisu zabeležene.

Na osnovu dobijenih rezultata, ibuprofen predstavlja najrezistentnije farmaceutsko jedinjenje ukoliko se posmatra i individualni i kompetitivni sistem. Značajne promene u vrednosti degradacione konstante nisu uočene. U analiziranom opsegu koncentracije fotokatalitičke mešavine ZnO/In₂O₃ u oba sistema, vrednost konstante je iznosila od 0,0170(11) do 0,0250(16) i od 0,0170(17) do 0,021(3) min⁻¹, respektivno. Porast koncentracije nanomaterijala do maksimalne koncentracije od 0,60 mg mL⁻¹, prouzrokovao je pad u vrednosti degradacione konstante do 0,0170(17) min⁻¹ u oba procesa. Prema dobijenim koeficijentima korelacije za ispitivane koncentracije nanomaterijala, ibuprofen se najlošije pokorava predloženoj eksponencijalnoj zavisnosti kad se radi o kompetitivnom sistemu i što nije slučaj kada se posmatra individualan sistem. Sa druge strane, eksponencijalni fitovi sugerišu da ne treba očekivati značajne promene konstante reakcije sa koncentracijom ZnO/In₂O₃.

Ukoliko se posmatra celokupni uticaj u kompetitivnom sistemu, najintezivniji proces dekompozicije je zapažen kod ketoprofena imajući u vidu vrednosti degradacionih konstanti koje su u opsegu od 0,511(10) do 0,94(8) min⁻¹. Maksimalna vrednost degradacione konstante je iznosila 0,94(8) min⁻¹ u slučaju primene koncentracije od 0,20 mg mL⁻¹. Nakon ketoprofena, intezivan proces degradacije je obeležen i kod diklofenaka. Ibuprofen se pokazao kao najperzistentniji farmaceutik čija kompletna degradacija nije postignuta ni u individualnom niti u kompetitivnom sistemu.

Tabela 11.21. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim procesima i kompetitivnih procesa (ZnO/In_2O_3)

KETOPROFEN		
Koncentracija ZnO/In_2O_3 ($mg\ mL^{-1}$)	k_1^* (min^{-1})	k_2^{**} (min^{-1})
0,10	0,78(4)	0,85(11)
0,20	0,85(6)	0,94(8)
0,40	0,65(4)	0,511(10)
0,60	0,498(16)	0,514(24)
NAPROKSEN		
Koncentracija ZnO/In_2O_3 ($mg\ mL^{-1}$)	k_1^* (min^{-1})	k_2^{**} (min^{-1})
0,10	0,047(5)	0,0350(24)
0,20	0,049(3)	0,0380(25)
0,40	0,085(8)	0,0370(20)
0,60	0,061(6)	0,0200(20)
DIKLOFENAK		
Koncentracija ZnO/In_2O_3 ($mg\ mL^{-1}$)	k_1^* (min^{-1})	k_2^{**} (min^{-1})
0,10	0,275(26)	0,248 (9)
0,20	0,28(3)	0,338(17)
0,40	0,210(19)	0,456(7)
0,60	0,183(15)	0,159(17)
IBUPROFEN		
Koncentracija ZnO/In_2O_3 ($mg\ mL^{-1}$)	k_1^* (min^{-1})	k_2^{**} (min^{-1})
0,10	0,0230(15)	0,021(3)
0,20	0,0220(11)	0,021(2)
0,40	0,0250(16)	0,020(21)
0,60	0,0170(11)	0,0170(17)

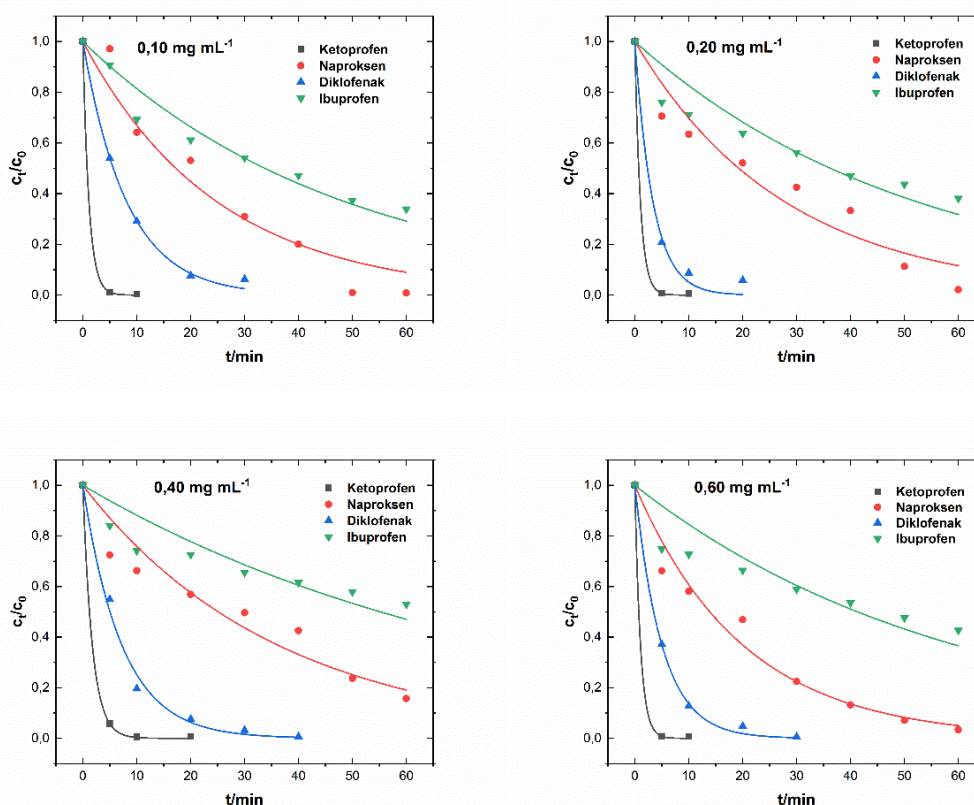
Legenda:

* k_1 - degradaciona konstanta individualne farmaceutske komponente

** k_2 – degradaciona konstanta farmaceutske komponente u kompetitivnom sistemu

Na slici 11.32 prikazana je eksponencijalna promena u koncentraciji selektovanih farmaceutskih jedinjenja pri upotrebi različitih koncentracija nanostrukturnog materijala ZnO/SnO_2 . Sličan trend je zapažen kao i u slučaju primene ZnO/In_2O_3 .

Ketoprofen i diklofenak su potpuno uklonjeni u periodu od 10 i 20 minuta, respektivno. Daljim porastom u koncentraciji ZnO/SnO₂ od 0,40 mg mL⁻¹, kompletna degradacija ketoprofena je postignuta nakon 20 minuta, dok diklofenaka nakon 40 minuta. Značajna promena u koncentraciji naproksena i ibuprofena nije zabeležena u opsegu ispitivanih koncentracija ZnO/SnO₂ od 0,10 do 0,40 mg mL⁻¹. Brži proces degradacije naproksena se može primetiti pri primeni analiziranog nanomaterijala u koncentraciji od 0,60 mg mL⁻¹.



Slika 11.32. Uticaj početne koncentracije ZnO/SnO₂ za kompetitivni fotokatalitički sistem

U tabeli 11.22 su prikazane degradacione konstante dobijene fotokatalitičkom razgradnjom selektovanih farmaceutskih jedinjenja primenom različitih koncentracija fotokatalizatora ZnO/SnO₂. Značajna promene u vrednosti konstante degradacije je izražena kod naproksena. Ukoliko se posmatraju samo vrednosti dobijene pri individualnim fotokatalitičkim eksperimentima, vrednosti konstante su u opsegu od 0,081(0,00511) do 0,306(0,02321) min⁻¹. U kompetitivnim sistemima vrednosti konstante su iznosile od 0,027(0,00275) do 0,049(0,00415) min⁻¹. Maksimalne vrednosti konstanti u oba sistema su dobijene pri koncentraciji od 0,60 mg mL⁻¹ (0,306(0,02321) i 0,049 (0,00415), respektivno). Razlike postoje i kod ketoprofena.

Različite početne koncentracije korišćenog fotokatalizatora u kompetitivnom sistemu farmaceutskih aktivnih jedinjenja ne ispoljavaju značajan uticaj kada je u pitanju ibuprofen. Izuzetak predstavlja vrednost od $0,045(3) \text{ min}^{-1}$ koja odgovara koncentraciji od $0,40 \text{ mg mL}^{-1}$, dok je za istu koncentraciju vrednost konstante iznosila $0,0130(14) \text{ min}^{-1}$ što odgovara najnižoj vrednosti u kompetitivnom sistemu. Ukoliko se posmatra uticaj drugih korišćenih koncentracija, značajna promena nije uočena. I u slučaju primene fotokatalizatora ZnO/SnO_2 , ibuprofen se loše pokorava predloženoj eksponencijalnoj zavisnosti u kompetitivnoj mešavini zbog nezadovoljavajućih fitova.

Za razgradnju diklofenaka, prisustvo drugih analiziranih farmaceutika ne ispoljava značajan efekat imajući u vidu vrednost konstanti dekompozicije. Maksimalne vrednosti konstanti su obeležene zabeležene primenom koncentracije ZnO/SnO_2 od $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ ($0,249(23)$ i $0,30(3) \text{ min}^{-1}$, respektivno).

Upoređujući vrednosti konstanti svih posmatranih farmaceutika, najviše vrednosti su prikazani dobijene u slučaju ketoprofena. Najviše vrednosti su zabeležene za koncentracije od $0,20$ i $0,60 \text{ mg mL}^{-1}$, i iznosile su $0,97(11)$ i $0,95(12) \text{ min}^{-1}$, respektivno, dok je najniža je konstanta iznosila $0,568(14) \text{ min}^{-1}$.

Kao što je slučaj sa $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$, sličan trend prati se može se primetiti primenom ZnO/SnO_2 . Ketoprofen je najviše podložan fotokatalitičkoj degradaciji, potom diklofenak, naproksen i najperzistentniji je ibuprofen.

Tabela 11.22. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim i kompetitivnim fotokatalitičkim procesima (ZnO/SnO₂)

KETOPROFEN		
Koncentracija ZnO/SnO₂ (mg mL⁻¹)	k₁[*] (min⁻¹)	k₂^{**} (min⁻¹)
0,10	0,4710(5)	0,89(5)
0,20	0,481(6)	0,97(11)
0,40	0,628(8)	0,568(14)
0,60	0,447(6)	0,95(12)
NAPROKSEN		
Koncentracija ZnO/SnO₂ (mg mL⁻¹)	k₁[*] (min⁻¹)	k₂^{**} (min⁻¹)
0,10	0,090(0,00811)	0,040 (0,00459)
0,20	0,098(0,00584)	0,035 (0,00388)
0,40	0,081(0,00511)	0,027 (0,00275)
0,60	0,306(0,02321)	0,049 (0,00415)
DIKLOFENAK		
Koncentracija ZnO/SnO₂ (mg mL⁻¹)	k₁[*] (min⁻¹)	k₂^{**} (min⁻¹)
0,10	0,158(20)	0,123(4)
0,20	0,249(23)	0,30(3)
0,40	0,164(6)	0,138(9)
0,60	0,189(15)	0,198(7)
IBUPROFEN		
Koncentracija ZnO/SnO₂ (mg mL⁻¹)	k₁[*] (min⁻¹)	k₂^{**} (min⁻¹)
0,10	0,0260(14)	0,0210(14)
0,20	0,0210(9)	0,0190(20)
0,40	0,045(3)	0,0130(14)
0,60	0,0190(12)	0,0170(19)

Legenda:

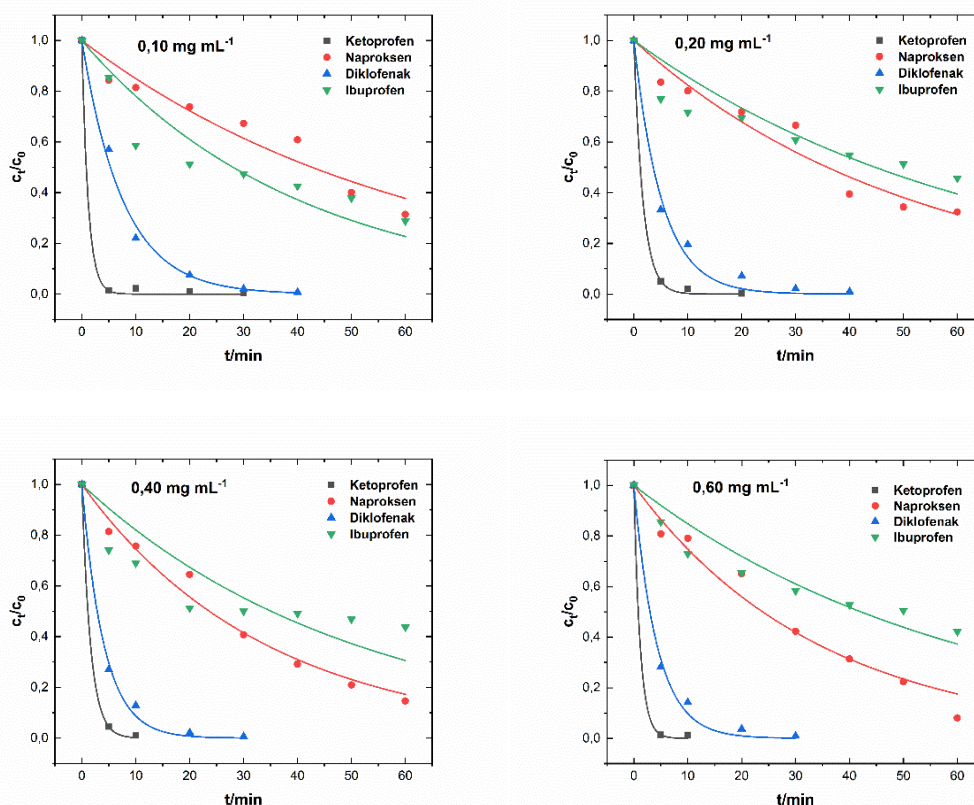
*k₁- degradaciona konstanta individualne farmaceutske komponente

**k₂ – degradaciona konstanta farmaceutske komponente u kompetitivnom sistemu

Na slici 11.33 je prikazana eksponencijalna promena u koncentraciji selektovanih farmaceutskih jedinjenja pri upotrebi različitih koncentracija nanostrukturnog materijala ZnO/TiO₂. Za razliku od do sada posmatranih nanostrukturnih mešavina,

porast u koncentraciji ZnO/TiO₂ je pokazao pozitivan efekat na razgradnju posmatranih farmaceutika u kompetitivnim reakcijama.

U slučaju ketoprofena i diklofenaka, porastom koncentracije do 0,40 mg mL⁻¹, brza transformacija je postignuta od 10 do 30 minuta, respektivno. U slučaju naproksena i ibuprofena, značajna promena u finalnoj koncentraciji nakon 60-to minutog tretmana nije zapažena prilikom porasta koncentracije ZnO/TiO₂.



Slika 11.33. Uticaj početne koncentracije ZnO/TiO₂ za kompetitivni fotokatalitički sistem

U tabeli 11.23 su predstavljene vrednosti degradacionih konstanti prilikom primene ZnO/TiO₂. Najniže vrednosti su zabeležene za vrednosti naproksena i ibuprofena primenom ZnO/TiO₂. Ukoliko se uporede vrednosti za individualne i kompetitivne eksperimente za naproksen, uticaj drugih prisutnih farmaceutskih kontaminanata je izražen. Najizraženiji uticaj je prikazan prilikom primene koncentracije od 0,40 mg mL⁻¹ gde je vrednost konstante od 0,090(7) umanjen do vrednosti od 0,0290(15) min⁻¹.

Kao što je slučaj za prethodno ispitivane nanomaterijale, ZnO/In₂O₃ i ZnO/SnO₂, ibuprofen je definisan kao farmaceutik koji je najrezistentniji ka fotokatalitičkoj razgradnji primenom različitih koncentracija nanomaterijala. Trend ponašanja sa promenom koncentracije fotokatalizatora i u slučaju pojedinačnog farmaceutika i u

slučaju kompetitivnog sistema je sličan sa mnogo manje izraženim skokom kod koncentracije od 0,40 mg mL⁻¹, za kompetitivni sistem.

Najniža vrednost konstante je iznosila 0,0080(4) min⁻¹ i 0,0160(14) min⁻¹, respektivno za koncentraciju od 0,60 mg mL⁻¹. Ibuprofen se najlošije pokorava eksponencijalnoj zavisnosti ukoliko se posmatra kompetitivni sistem

Ukoliko se posmatra diklofenak, značajan pad u vrednosti konstante između individualnog sistema i mešavine se može da se primeti prilikom primene niži koncentracionih nivoa selektovanog fotokatalizatora (0,47(6) do 0,131(8) min⁻¹ u slučaju primene 0,10 mg mL⁻¹ i 0,34(4) do 0,192(16) min⁻¹ za koncentraciju od 0,20 mg mL⁻¹). Pri višim koncentracionim nivoima, pad u vrednosti konstante nije značajan. Najviše vrednosti degradacionih konstanti za ketoprofen su iznosile 0,85(0,18) i 0,85(11) min⁻¹ primenom minimalne i maksimalne koncentracije ZnO/TiO₂. Kao što je slučaj za ZnO/In₂O₃ i ZnO/SnO₂, implementacijom nanostrukturnog materijala ZnO/TiO₂ intezitet degradacije za selektovane farmaceutike je sledeći: ketoprofen > diklofenak > naproksen > ibuprofen.

Tabela 11.23. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/TiO₂)

KETOPROFEN		
Koncentracija ZnO/TiO₂ (mg mL⁻¹)	k₁* (min⁻¹)	k₂** (min⁻¹)
0,10	0,66(5)	0,85(0,18)
0,20	0,55(6)	0,59(4)
0,40	0,62(3)	0,62(3)
0,60	0,78(5)	0,85(11)
NAPROKSEN		
Koncentracija ZnO/TiO₂ (mg mL⁻¹)	k₁* (min⁻¹)	k₂** (min⁻¹)
0,10	0,034(4)	0,0160(13)
0,20	0,040(4)	0,0190(15)
0,40	0,090(7)	0,0290(15)
0,60	0,036(3)	0,0290(20)
DIKLOFENAK		
Koncentracija ZnO/TiO₂ (mg mL⁻¹)	k₁* (min⁻¹)	k₂** (min⁻¹)
0,10	0,47(6)	0,131(8)
0,20	0,34(4)	0,192(16)
0,40	0,29(4)	0,243(15)
0,60	0,25(3)	0,232(16)
IBUPROFEN		
Koncentracija ZnO/TiO₂ (mg mL⁻¹)	k₁* (min⁻¹)	k₂** (min⁻¹)
0,10	0,0170(6)	0,025(3)
0,20	0,0140(3)	0,0150(18)
0,40	0,051(6)	0,019(3)
0,60	0,0080(4)	0,0160(14)

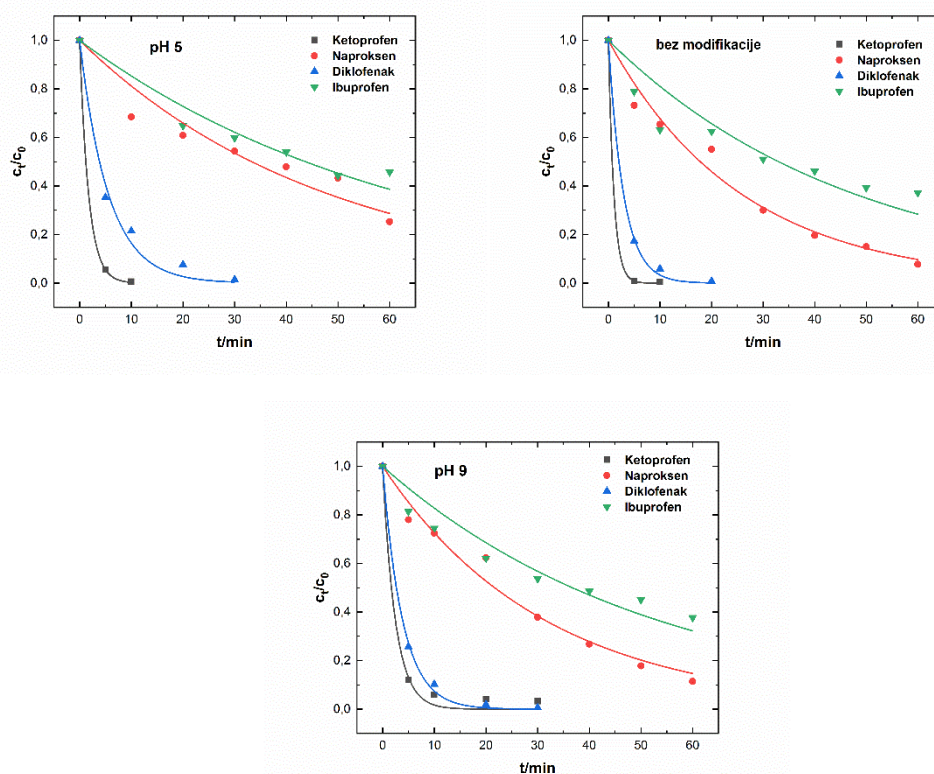
Legenda:

k_1^* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu

k_2^{**} - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

11.12. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju mešavine farmaceutskih komponenata

Na slici 11.34 prikazana je eksponencijalna promena koncentracije mešavine farmaceutskih aktivnih jedinjenja primenom različitih pH vrednosti u slučaju nanostrukturne mešavine ZnO/In₂O₃. Ukoliko se posmatra uticaj kisele, bazne i nedomifikovane pH sredine, najbrža fotokatalitička dekompozicija je postignuta za ketoprofen, a potom za diklofenak pri nedomifikovanoj pH vrednosti farmaceutskog rastvora. Nešto duži period reakcije između ketoprofena i diklofenaka i ispitivanog nanomaterijala je posmatran pri pH vrednosti 9. Kisela sredina akvatičnog matriksa je ukazala pozitivan uticaj na razgradnju ketoprofena (kompletna degradacija je postignuta nakon 10 minuta). Naproksen i ibuprofen su u manjoj meri degradirani pri kiseloj akvatičnoj sredini. Najpogodniji uslovi za degradaciju ibuprofena i naproksena su zabeleženi pri nedomifikovanoj pH vrednosti. Prilikom modifikacije pH vrednosti, porast u efikasnosti fotokatalitičke dekompozicije nije značajan.



Slika 11.34. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/In₂O₃

U tabeli 11.24 su prikazane vrednosti degradacionih konstanti dobijene prilikom modifikacije pH vrednosti vodenog rastvora farmaceutske mešavine i individualnih

komponentata u interakciji sa nanostrukturnim fotokatalizatorom ZnO/In₂O₃. Posmatrajući naproksen, znatno niže vrednosti su zapažene u kompetitivnom sistemu.

Na osnovu dobijenih vrednosti, najpogodnija sredina za degradaciju naproksena je nemodifikovana ($k \sim 0,038(3) \text{ min}^{-1}$). Značajan pad u vrednosti konstante u poređenju sa individualnim sistemom je zabeležen pri kiseloj sredini (pad od $0,37(3)$ do $0,0210(18) \text{ min}^{-1}$).

U slučaju diklofenaka, blagi pad u vrednosti konstante je zabeležen u kiseloj sredini (od $0,20(4)$ do $0,179(16) \text{ min}^{-1}$), dok je maksimalna vrednost zabeležena na nemodifikovanoj pH vrednosti ($0,339(17) \text{ min}^{-1}$). U slučaju ibuprofena, kompetitivni sistem pri različitim pH vrednostima utiče negativno na fotokatalitičku razgradnju. Najniža vrednost konstante je zabeležena pri pH 5 vrednosti farmaceutskog rastvora ($k \sim 0,0160(11) \text{ min}^{-1}$). Prema dobijenim podacima, za efikasnu fotokatalitičku degradaciju je najpogodnija nemodifikovana pH vrednost i ona beleži blagi pad u vrednosti od $0,025(0,00158)$ do $0,0210(24) \text{ min}^{-1}$. Iako je najviša vrednost konstante određena pri nemodifikovanoj, nezadovoljavajući koeficijent korelacije ukazuje da fotokatalitički dekompozicija ibuprofena nije izražena kroz eksponencijalnu zavisnost.

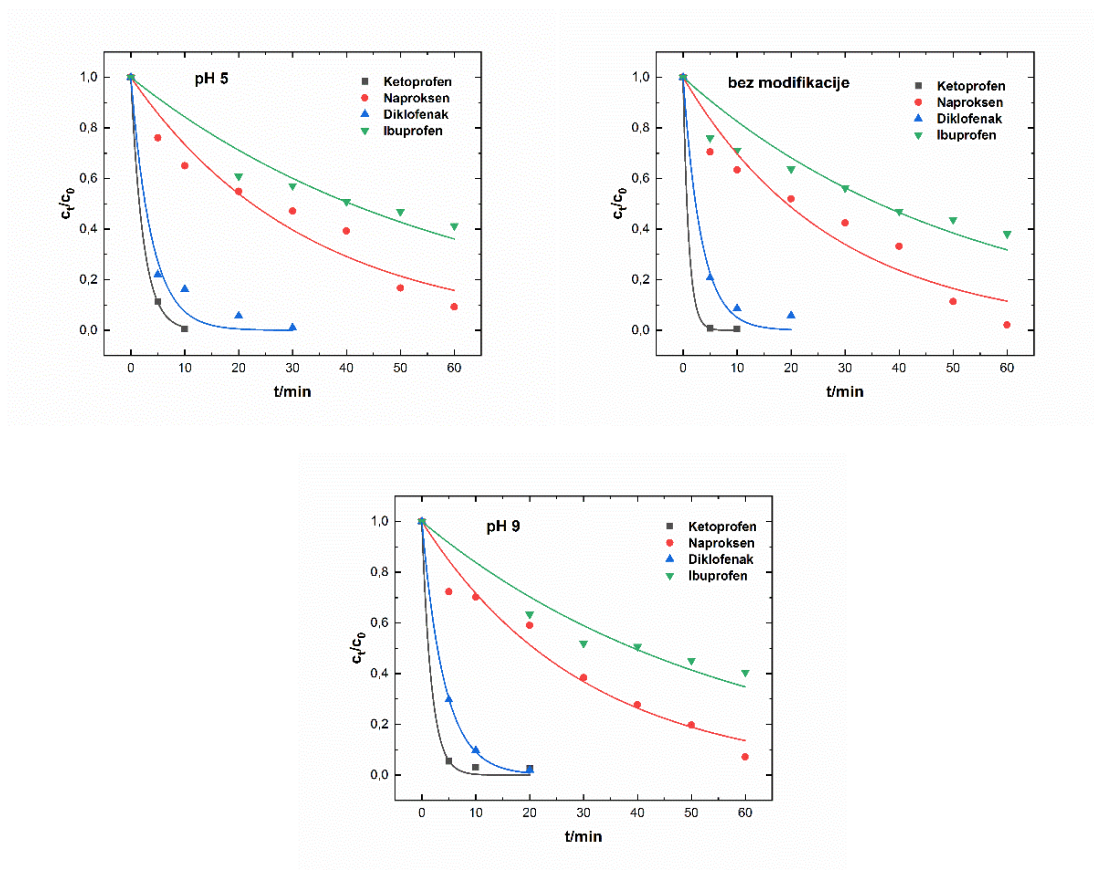
Ketoprofen predstavlja najbrže degradiran farmaceutik uzimajući u obzir vrednosti konstanti. Prema dobijenim podacima, najviša vrednost konstante dekompozicije iznosi $0,94(9) \text{ min}^{-1}$ pri nemodifikovanoj pH vrednosti. Modifikacija pH vrednosti rastvora i u kiselu i u baznu sredinu je nepovoljno uticala na fotokatalitičku razgradnju ukoliko se posmatraju vrednosti degradacionih konstanti ($0,575(9)$ za pH 5 i $0,40(5)$ za pH 9). Ukoliko se posmatra uticaj pH vrednosti na degradaciju svih farmaceutika, najefikasnija dekompozicija se postiže pri nemodifikovanoj vrednosti.

Tabela 11.24. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/In₂O₃)

KETOPROFEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,541(9)	0,575(9)
bez modifikacije	0,65(4)	0,94(9)
pH 9	0,34(3)	0,40(5)
NAPROKSEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,37(3)	0,0210(18)
bez modifikacije	0,085(8)	0,038(3)
pH 9	0,043(3)	0,0310(19)
DIKLOFENAK		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,20(4)	0,179(16)
bez modifikacije	0,210(19)	0,339(17)
pH 9	0,31(4)	0,259(11)
IBUPROFEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,026(0,00076)	0,0160(11)
bez modifikacije	0,025(0,00158)	0,0210(24)
pH 9	0,031(0,00274)	0,0180(16)

Legenda: k_1^* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu k_2^{**} - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

Na slici 11.35 je prikazana je eksponencijalna promena u koncentraciji izabranih farmaceutika pri različitim pH uslovima akvatične sredine primenom nanostrukturnog fotokatalizatora ZnO/SnO₂. Nemodifikovana pH vrednost akvatičnog rastvora i u ovom slučaju se pokazala kao najpogodniji uslov za efikasnu fotokatalitičku razgradnju farmaceutika u kompetitivnom sistemu. Kompletna dekompozicija ketoprofena pri nemodifikovanoj pH vrednosti je postignuta u prvih 10 minuta, dok je dekompozicija diklofenaka postignuta u prvih 20 minuta. Značajne promene u eksponencijalnom padu koncentracije naproksena i ibuprofena nisu zabeležene.



Slika 11.35. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/SnO_2

U tabeli 11.25 predstavljeni su vrednosti konstanti dekompozicije selektovanih farmaceutika pri različitim uslovima pH vrednosti primenom nanostrukturnog fotokatalizatora ZnO/SnO_2 . Naproksen u interakciji sa drugim farmaceutskim jedinjenjima je pokazao pozitivan uticaj pri modifikaciji pH vrednosti do kisele i bazne sredine imajući u vidu značajan porast u vrednosti konstante (od $0,0090(3)$ do $0,031(3)$ min^{-1} za pH 5 i $0,0050(3)$ do $0,031(3)$ min^{-1} za pH 9). Maksimalna vrednost konstante degradacije je iznosila $0,036(4)$ min^{-1} za nemodifikovanu sredinu.

Blagi pad u vrednosti konstanti je primećena u slučaju diklofenaka u vrednosti od $0,36(5)$ do $0,26(4)$ min^{-1} i od $0,37(5)$ do $0,239(4)$ min^{-1} za pH 5 i 9, respektivno u slučaju prisustva i drugih farmaceutika. S druge strane, kompeticija diklofenaka sa ostalim farmaceuticima je prouzrokovala pozitivan uticaj na vrednost konstanti i porast u vrednosti od $0,164(6)$ do $0,30(3)$ min^{-1} u nemodifikovanoj sredini. Vrednosti degradacionih konstanti ibuprofena u kompetitivnom sistemu su približnih vrednosti (između od $0,0170(13)$ do $0,0190(20)$ min^{-1}) sa promenom pH. Međutim, nezadovoljavajući eksponencijalni fit od 0,85 ukazuju da dobijena vrednost konstante pri nemodifikovanoj pH vrednosti u kompetitivnom sistem nije sigurna. Ukoliko se uzme u obzir merna nesigurnost dobijene konstante, može se zaključiti da ne postoji značajan uticaj na fotokatalitičku razgradnju ibuprofena u kompetitivnom sistemu.

Najpovoljniji uslov za fotokatalitičku degradaciju ketoprofena je nemodifikovana pH vrednost na kojoj je postignuta maksimalna degradaciona konstanta od 0,97(9) min⁻¹.

Tabela 11.25. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/SnO₂)

KETOPROFEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,417(4)	0,439(8)
bez modifikacije	0,628(8)	0,97(9)
pH 9	0,36(0,04)	0,57(8)
NAPROKSEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,0090(3)	0,031(3)
bez modifikacije	0,081(5)	0,036(4)
pH 9	0,0050(3)	0,0330(25)
DIKLOFENAK		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,36(5)	0,26(4)
bez modifikacije	0,164(6)	0,30(3)
pH 9	0,37(5)	0,239(4)
IBUPROFEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,027(0,00122)	0,0170(11)
bez modifikacije	0,045(0,00262)	0,0190(20)
pH 9	0,015(0,00051)	0,0170(13)

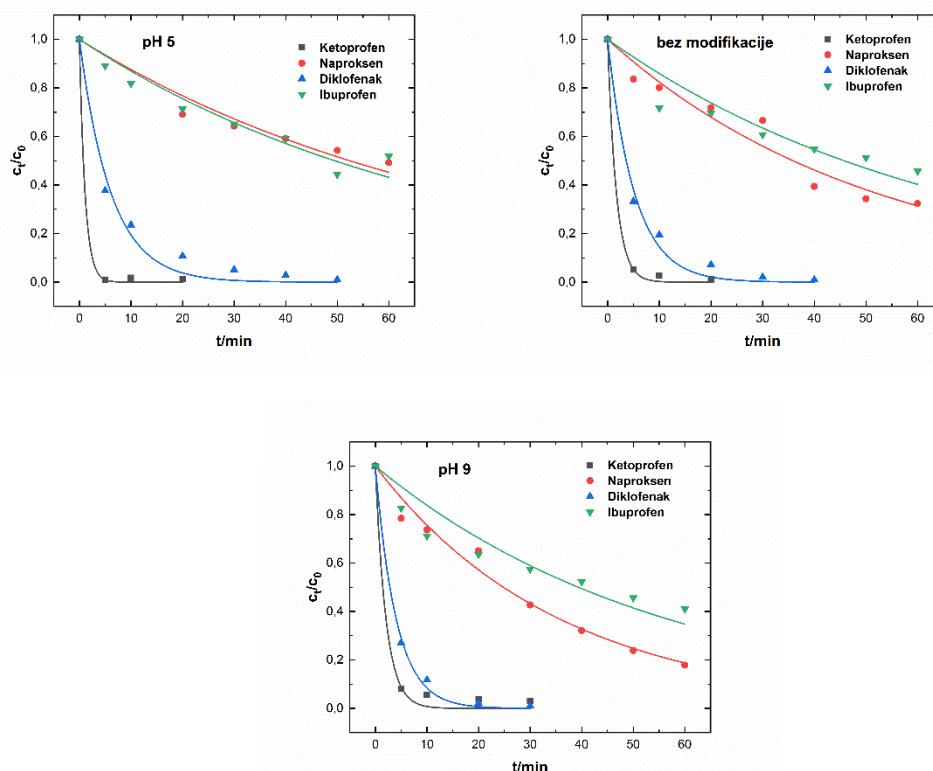
Legenda:

k_1^* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu

k_2^{**} - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

Na slici 11.36 je prikazan uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/TiO₂. Za razliku od prethodna dva nanostrukturalna materijala, ZnO/TiO₂ je pokazao drugačije ponašanje u slučaju primene različitih pH vrednosti. Inhibitorski efekat na razgradnju naproksena i ibuprofena je zapažen u kiseljoj sredini akvatičnog farmaceutskog sistema, dok su najpogodniji uslovi za degradaciju su prilikom bazne akvatične sredine. Ketoprofen je efikasno degradiran

pri nemođifikovanoj pH vrednosti (20 minuta), dok je diklofenak degradiran pri pH vrednosti od 9 (30 minuta).



Slika 11.36. Uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju farmaceutske mešavine primenom ZnO/TiO_2

U tabeli 11.26 je prikazan uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku razgradnju farmaceutske mešavine primenom nanostrukturnog fotokatalizatora ZnO/TiO_2 . Veliki pad u vrednosti konstante je posebno izražen kod naproksena sa izuzetkom od vrednosti pH 9 gde je u kompetitivnom sistemu zabeležena maksimalna vrednost od $0,0270(16) \text{ min}^{-1}$. Pri nemođifikovanoj sredini zabeležen je pad degradacione konstante od $0,090(7)$ do $0,0190(5) \text{ min}^{-1}$. Blagi pad u vrednosti degradacionih konstanti je primećen i kod diklofenaka u kiseloj i nemođifikovanoj sredini (od $0,218(24)$ do $0,163(16) \text{ min}^{-1}$ i od $0,29(4)$ do $0,192(16) \text{ min}^{-1}$, respektivno). Bazna sredina je pokazala pozitivan uticaj gde je zabeležena maksimalna vrednost od $0,246(2) \text{ min}^{-1}$. Isti trend fotokatalitičke razgradnje je zapažen i kod ibuprofena, ali za razliku od diklofenaka i naproksena je mnogo slabije izražen što ukazuje i vrednost degradacione konstante.

Maksimalna vrednost konstante je zabeležena pri baznim uslovima ($k \sim 0,0170(16) \text{ min}^{-1}$). Na osnovu koeficijenta korelacije dobijenih eksponencijalnim fitovanjem za nemođifikovanu i baznu sredinu pri kompetitivnom sistemu, dobijene vrednosti degradacione konstante nisu sigurne. Ukoliko se uzmu u obzir i merne nesigurnosti dobijenih vrednosti, može se zaključiti da pH vrednost nema značajan uticaj na fotokatalitičku razgradnju ibuprofena u kompetitivnom procesu. Uticaj pH vrednosti na

dekompoziciju ketoprofena je posebno izražen. Maksimalna vrednost degradacione konstante je iznosila $0,91(24) \text{ min}^{-1}$ pri kiseloj sredini.

Slične vrednosti su obeležene pri nemodifikovanoj i baznoj sredini, ($0,59(6)$ i $0,48(7) \text{ min}^{-1}$ za nemodifikovanu i baznoj sredini), respektivno.

Tabela 11.26. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima (ZnO/TiO_2)

KETOPROFEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,66(6)	0,91(24)
bez modifikacije	0,54(3)	0,59(6)
pH 9	0,56(5)	0,48(7)
NAPROKSEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,056(3)	0,0130(8)
bez modifikacije	0,090(7)	0,0190(5)
pH 9	0,0110(6)	0,0270(16)
DIKLOFENAK		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,218(24)	0,163(16)
bez modifikacije	0,29(4)	0,192(16)
pH 9	0,112(6)	0,246(2)
IBUPROFEN		
pH vrednost	k_1^*	k_2^{**}
pH 5	0,0160(5)	0,014(10)
bez modifikacije	0,051(6)	0,0150(14)
pH 9	0,0110(3)	0,0170(16)

Legenda:

k_1^* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu

k_2^{**} - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

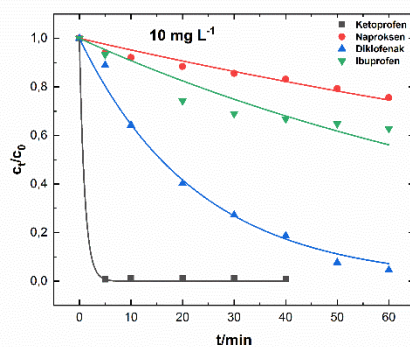
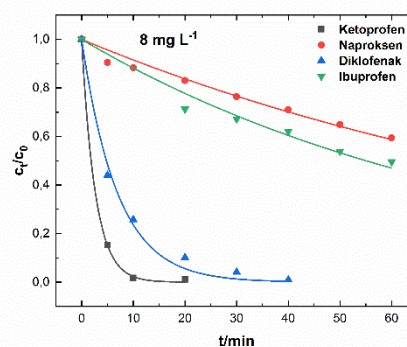
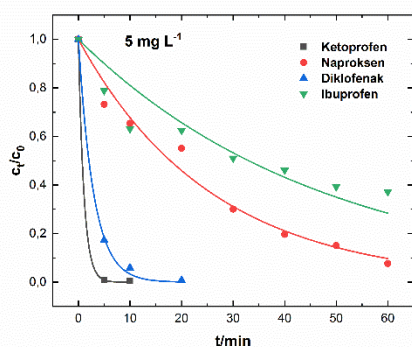
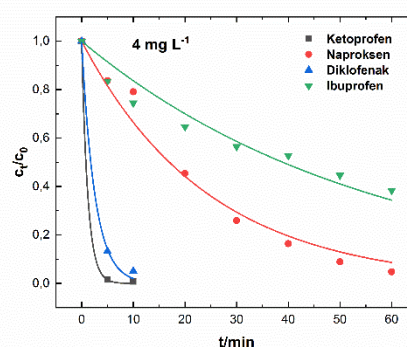
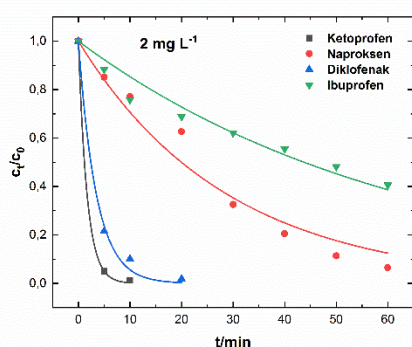
11.13. Uticaj početne koncentracije selektovanih farmaceutskih jedinjenja u kompetitivnom sistemu fotokatalitičke razgradnje

Na slici 11.37 je prikazana eksponencijalna zavisnost promene koncentracije farmaceutskih mešavina u toku fotokatalitičkog procesa primenom $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$. Na osnovu trenda u promeni koncentracionih nivoa selektovanih farmaceutskih jedinjenja, može se uočiti da porast u početnoj koncentraciji ima efekat kada su u pitanju

diklofenak, naproksen i ibuprofen. Porast u početnoj koncentraciji farmaceutika nije ispoljavao negativan trend kada je u pitanju ketoprofen.

Potpuna degradacija u kratkom vremenskom periodu (~10 min) je postignuta za ketoprofen. Duži vremenski period za kompletnu dekompoziciju je definisan za diklofenak posebno u slučaju početnih koncentracija koncentracija od 8 i 10 mg L⁻¹.

Kompetitivni efekat posmatranih farmaceutika ukoliko se posmatra uticaj početne koncentracije je posebno izražen kada su u pitanju ibuprofen i naproksen. Početna koncentracija od 10 mg L⁻¹ ima izrazit uticaj na fotokatalitičku degradaciju naproksena tokom posmatranog perioda zračenja. Eksponencijalni pad u koncentracionom nivou od 2 – 5 mg L⁻¹ je sličnog trenda u slučaju naproksena i ibuprofena.



Slika 11.37. Uticaj početne koncentracije farmaceutskih mešavina na fotokatalitički proces primenom ZnO/In₂O₃

U tabeli 11.27 prikazane su komparacije vrednosti konstante brzine degradacije za individualna farmaceutska jedinjenja i u kompetitivnom sistemu primenom nanostrukturnog materijala ZnO/In₂O₃. Početna koncentracija u opsegu od 2 – 10 mg L⁻¹ utiče na vrednost degradacione konstante u oba slučaja kod naproksena, u individualnom i kompetitivnom procesu. U slučaju primene koncentracije od 8 i 10 mg L⁻¹ farmaceutskih jedinjenja pad u vrednosti je procentualno iznosio 80 % i 81 % od individualnih vrednosti (od $k \sim 0,041(4)$ do $0,0080(4) \text{ min}^{-1}$ i $k \sim 0,027(0,00237)$ do $0,0050(3) \text{ min}^{-1}$ za 8 i 10 mg L⁻¹, respektivno). U slučaju koncentracija od 2 i 4 mg L⁻¹, vrednost degradacije se smanjila za 50 % i 36 % (od $k \sim 0,066(4)$ do $0,035(3) \text{ min}^{-1}$ i $k \sim 0,065(5)$ do $0,041(3) \text{ min}^{-1}$ za 2 i 4 mg L⁻¹, respektivno).

Oprečni efekat na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u kontaktu sa drugim farmaceuticima je zapažen pri nižim koncentracijama farmaceutika. Porast u vrednosti konstante je posmatran za koncentracije u opsegu od 2 do 5 mg L⁻¹ (rast od $0,287(23)$ do $0,339(17) \text{ min}^{-1}$), dok se prilikom porasta koncentracije diklofenaka od 8 do 10 mg L⁻¹ je došlo do pada (od $0,144(9)$ do $0,0430(22) \text{ min}^{-1}$).

Nepovoljan uticaj na fotokatalitičku razgradnju u mešavini sa drugim farmaceuticima je zabeležen kod ibuprofena u ispitivanom opsegu koncentracija. Maksimalna vrednost je zabeležena za koncentraciju od 5 mg L⁻¹ ($k \sim 0,0210(24) \text{ min}^{-1}$), dok je minimalna vrednost je obeležena za 10 mg L⁻¹ ($k \sim 0,0090(9) \text{ min}^{-1}$). Nezadovoljavajući fitovi za koncentraciju od 5 i 10 mg L⁻¹, ukazuju da se ibuprofen ne pokorava eksponencijalnoj zavisnosti, ali uzimajući u obzir i mernu nesigurnost može se zaključiti da je minimalna vrednost konstante degradacije obeležena kod maksimalne ispitivane koncentracije ibuprofena.

Za slučaj ketoprofena, porast u početnoj koncentraciji praćen je trendom povećanja vrednosti konstante reakcije pri malim početnim koncentracijama farmaceutika. Pri višim vrednostima pokazuje složen tip zavisnosti od početne koncentracije. Maksimalna vrednost konstante je određena pri koncentracijama od 5 mg L⁻¹ i 10 mg L⁻¹ ($k \sim 0,94(9) \text{ min}^{-1}$ i $0,97(26) \text{ min}^{-1}$).

Tabela 11.27. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima za različite početne koncentracije farmaceutskih jedinjenja (ZnO/In_2O_3)

KETOPROFEN		
početna koncentracija (c_0 , mg L ⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,67(5)	0,595 (26)
4	0,90(8)	0,84(7)
5	0,65(4)	0,94(9)
8	0,348(10)	0,376(9)
10	0,34(4)	0,97(26)
NAPROKSEN		
početna koncentracija (c_0 , mg L ⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,066(4)	0,035(3)
4	0,065(5)	0,041(3)
5	0,085(8)	0,038(3)
8	0,041(4)	0,0080(4)
10	0,027(0,00237)	0,0050(3)
DIKLOFENAK		
početna koncentracija (c_0 , mg L ⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,19(3)	0,287(23)
4	0,30(3)	0,391(0,03)
5	0,210(19)	0,339(17)
8	0,233(16)	0,144(9)
10	0,197(8)	0,0430(22)
IBUPROFEN		
početna koncentracija (c_0 , mg L ⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,0290(16)	0,016(0,010)
4	0,0210(19)	0,0170(13)
5	0,0250(16)	0,0210(24)
8	0,0160(10)	0,0130(6)
10	0,0080(6)	0,0090(9)

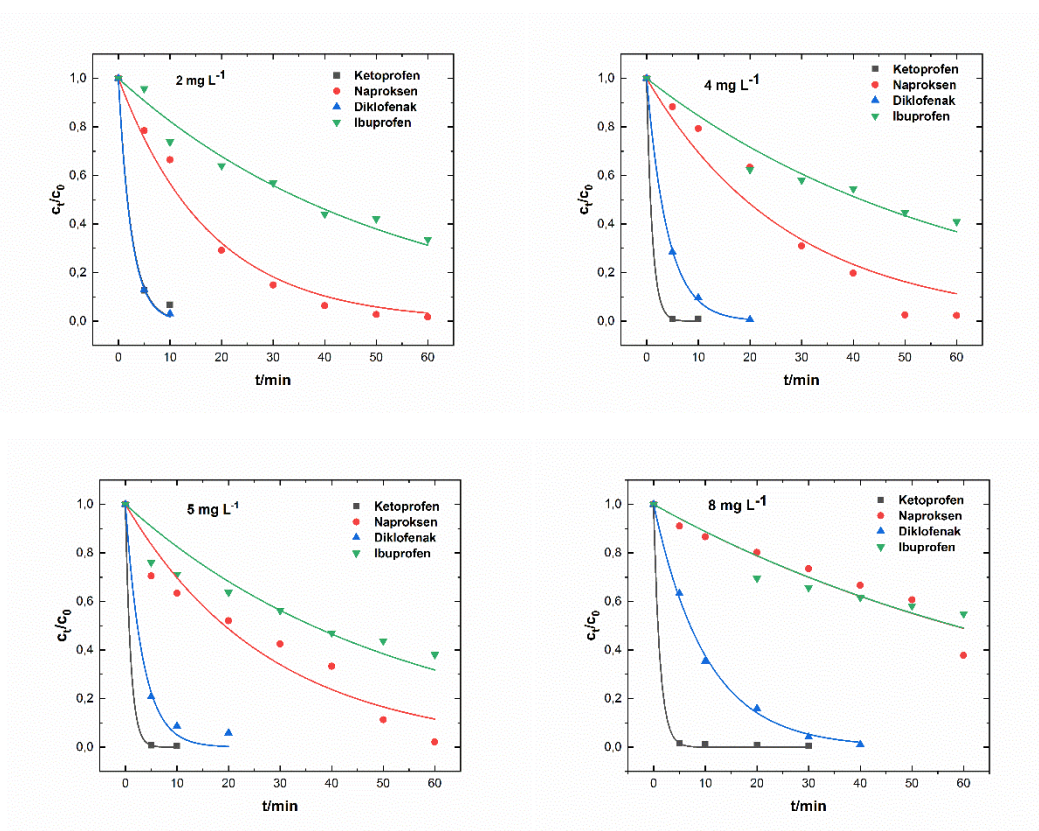
Legenda:

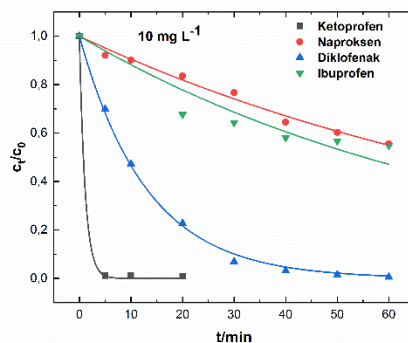
k_1^* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu

k_2^{**} - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

Na slici 11.38 je prikazana eksponencijalna zavisnost promene koncentracije farmaceutskih mešavina u toku fotokatalitičkog procesa primenom ZnO/SnO₂. Ukoliko se posmatra koncentracioni nivo od 2 mg L⁻¹, potpuna degradacija diklofenaka i ketoprofena u fotokatalitičke intermedijare postignuta je nakon deset minuta, dok je u opsegu od 2 – 5 mg L⁻¹ je postignuta kompletna degradacija naproksena nakon sat vremena tretmana. Kompletna degradacija nije postignuta u celokupnom posmatranom opsegu (2 -10 mg L⁻¹) kod ibuprofena. Na slici se može primetiti sličan trend u padu koncentracije od 8 mg L⁻¹ u slučaju naproksena i ibuprofena. Prilikom porasta koncentracije od 4 do 5 mg L⁻¹, kompletna dekompozicija diklofenaka je postignuta nakon 20 minuta, dok je daljim porastom od 8 do 10 mg L⁻¹ je dekompozicija postignuta nakon 40 i 60 minuta, respektivno.

Poseban kompetitivni proces je zabeležen u koncentracionim nivoima od 8 do 10 mg L⁻¹ ukoliko se posmatra naproksen, taj efekat je značajno slabije izražen kod ibuprofena, dok je potpuna degradacija diklofenaka u produkte je prolongirana na sat vremena. Sveobuhvatni uticaj u posmatranom opsegu koncentracionih nivoa ukazuje na to da značajan uticaj na efiksanost degradacije nije zabeležen u slučaju ketoprofena, dok je u slučaju naproksena, diklofenaka i ibuprofena je primećen značajan uticaj.





Slika 11.38. Uticaj početne koncentracije farmaceutskih mešavina na fotokatalitički proces primenom ZnO/SnO₂

U tabeli 11.28 su predstavljene vrednosti konstanti u opsegu različitih koncentracija farmaceutika prilikom fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/SnO₂. Značajan pad u vrednosti konstante prilikom porasta početne koncentracije selektovanih farmaceutika je obeležen kod naproksena. Smanjenje vrednosti je posebno izraženo kod koncentracija od 8 i 10 mg L⁻¹ gde je vrednost od 0,046(4) min⁻¹ kod individualnih fotokatalitičkih procesa je umanjena za 73 % i 80 % ($k \sim 0,0120(10)$ i $0,0090(3)$ min⁻¹).

Ukoliko se posmatra diklofenak, posebno izražen pad je zabeležen kod najviših koncentracionih nivoa od 8 i 10 mg L⁻¹ (od 0,180(14) do 0,097(3) min⁻¹ i 0,180(14) do 0,097(3) min⁻¹) za 46 % i 59 %. Maksimalna vrednost je iznosila 0,402(13) min⁻¹. Prema dobijenim vrednostima konstante degradacije u individualnom i kompetitivnom sistemu, značajne promene u opsegu izabranih koncentracionih nivoa nisu zabeležene kod ibuprofena sa izuzetkom od koncentracije 5 mg L⁻¹ gde je smanjenje konstante iznosio 73 % ($k \sim 0,012$ min⁻¹). Uzimajući u obzir fitove za koncentracije od 5 do 10 mg L⁻¹, može se primetiti da fotokatalitički dekompozicija ibuprofena ne podleže eksponencijalnoj zavisnosti što nije slučaj za individualne procese razgradnje ibuprofena. Međutim ukoliko se uzmu u obzir dobijene merne nesigurnosti za svaku od ispitivanih koncentracija (od 5 do 10 mg L⁻¹), približne vrednosti konstante su dobijene. Maksimalna vrednost degradacione konstante za ketoprofen je iznosila 0,97(11) min⁻¹ za koncentracioni nivo od 5 mg L⁻¹.

Tabela 11.28. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima za različite početne koncentracije farmaceutskih jedinjenja (ZnO/SnO₂)

KETOPROFEN		
početna koncentracija (c_0, mg L⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,35(3)	0,39(5)
4	0,61(3)	0,92(15)
5	0,628(8)	0,97(11)
8	0,40(3)	0,82(9)
10	0,37(4)	0,90(17)
NAPROKSEN		
početna koncentracija (c_0, mg L⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,083(3)	0,056(4)
4	0,062(4)	0,036(4)
5	0,081(5)	0,035(4)
8	0,046(4)	0,0120(10)
10	0,046(5)	0,0090(3)
DIKLOFENAK		
početna koncentracija (c_0, mg L⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,186(10)	0,402(13)
4	0,204(20)	0,246(4)
5	0,164(6)	0,30 (3)
8	0,180(14)	0,097(3)
10	0,188(8)	0,0760(19)
IBUPROFEN		
početna koncentracija (c_0, mg L⁻¹)	k_1^*	k_2^{**}
2	0,0190(14)	0,0190(11)
4	0,0100(10)	0,0160(11)
5	0,045(0,003)	0,0190(20)
8	0,0150(5)	0,0120(10)
10	0,0200(8)	0,0130(12)

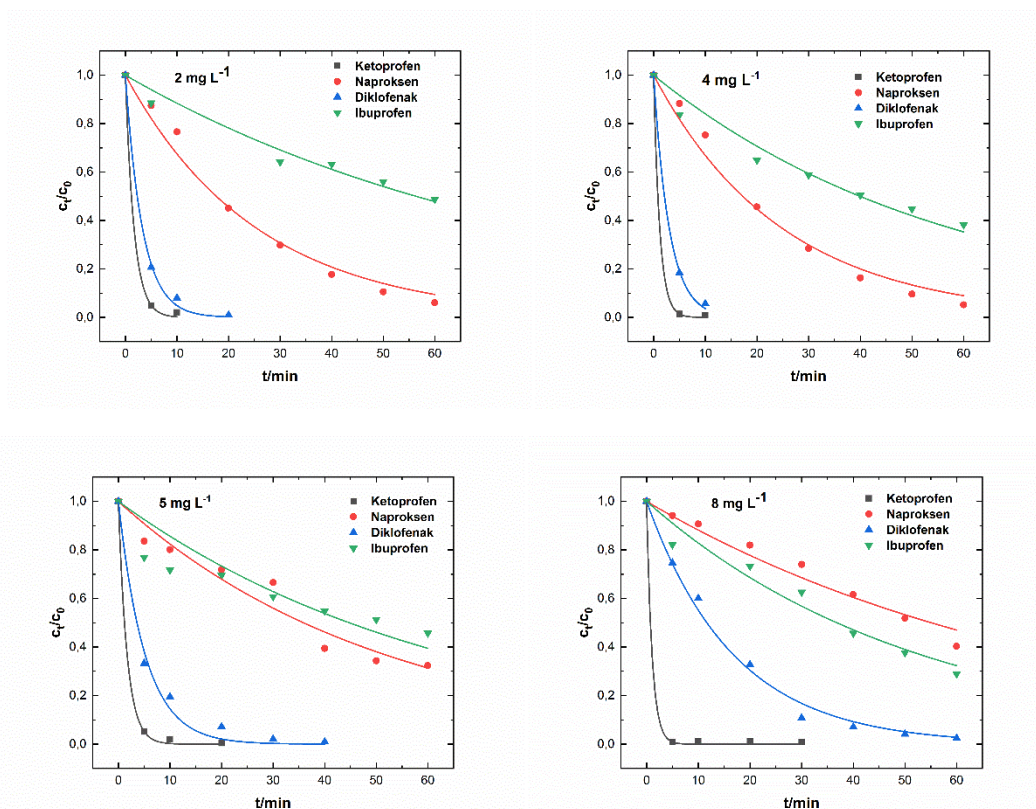
Legenda:

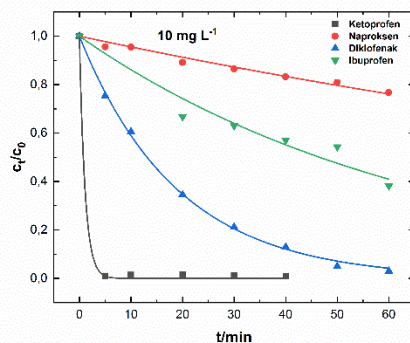
k_1^* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu

k_2^{**} - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

Na slici 11.39 su predstavljene promene u koncentraciji farmaceutskih mešavina prilikom fotokatalitičke dekompozicije primenom ZnO/TiO₂. Kompletna degradacija ketoprofena je postignuta nakon ~10 minuta izloženosti UV zračenju. Porast u koncentraciji analiziranih farmaceutskih aktivnih jedinjenja je prouzrokovalo prolongiranje vremena neophodnog za kompletnu degradaciju diklofenaka. Porast u koncentraciji analiziranih farmaceutskih aktivnih jedinjenja je prouzrokovalo prolongiranje vremena neophodnog za kompletnu degradaciju diklofenaka. Ukolika se posmatra kompetitivni sistem u koncentracionom nivou od 5 mg L⁻¹, diklofenak je kompletno degradiran nakon 40 minuta fotokatalitičke reakcije, dok je porastom koncentracije od 8 do 10 mg L⁻¹ diklofenak je kompletno transformisan nakon 60 minuta.

Kompletna degradacija naproksena i ibuprofena nije postignuta u posmatranom koncentracionom opsegu. Značajan pad u efikasnosti degradacije naproksena je posmatran za početnu vrednost koncentracije od 5 do 10 mg L⁻¹. Najizraženiji kompetitivni efekat na fotokatalitičku efikasnost sa nanostrukturnom mešavinom ZnO/TiO₂ je zabeležen u slučaju naproksena u koncentraciji od 10 mg L⁻¹.





Slika 11.39. Uticaj početne koncentracije farmaceutskih mešavina na fotokatalitički proces primenom ZnO/TiO_2

U tabeli 11.29 su predstavljene vrednosti konstanti u opsegu različitih koncentracija farmaceutika prilikom fotokatalitičke razgradnje sa ZnO/TiO_2 . Ukoliko se posmatra i uporedi fotokatalitička dekompozicija naproksena u oba slučaja, značajan pad u vrednosti degradacione konstante je praćen prilikom porasta koncentracionog nivoa. Maksimalna vrednost degradacione konstante je iznosila $0,0400(25) \text{ min}^{-1}$ za koncentraciju od 4 mg L^{-1} , dok je koncentracija od 10 mg L^{-1} imala najveći uticaj na fotokatalitičku razgradnju uzimajući u obzir snižavanje vrednosti degradacione konstante od $0,027(3)$ do $0,00400(16) \text{ min}^{-1}$.

Kod diklofenaka porast u vrednosti degradacione konstante u komepetitivnom sistemu je primećen kod koncentracije od 2 do 4 mg L^{-1} (vrednosti od $0,301(17)$ i $0,330(14) \text{ min}^{-1}$, respektivno). Na najvišim koncentracionim nivoima, primećen je pad u vrednosti degradacione konstante.

Promene u vrednosti konstante degradacije ibuprofena su zanemarljive osim u slučaju koncentracija od 8 i 10 mg L^{-1} , gde je prisustvo drugih farmaceutskih jedinjenja prouzrokovalo porast vrednosti od $0,0180(12)$ i $0,0150(10) \text{ min}^{-1}$, respektivno. Takođe, uočen je značajan pad u vrednosti konstante reakcije u kompetitivnom sistemu u odnosu na individualni pri koncentraciji od 5 mg L^{-1} . Međutim, konstanta degradacije ibuprofena u koncentraciji od 5 mg L^{-1} je dobijena pri nezadovoljavajućem eksponencijalnom fitu od 0,75 i stoga je neophodno naglasiti da dobijena vrednost nije sigurna. Trend u smanjenju vrednosti konstante degradacije ketoprofena prilikom porasta koncentracije selektovanih farmaceutskih jedinjenja nije uočen. Interesantna je činjenica je da su na maksimalnim koncentracionim nivoima zapažene maksimalne vrednosti od konstanti degradacije $0,94(21)$ i $0,91(22) \text{ min}^{-1}$ (za 8 i 10 mg L^{-1}).

Tabela 11.29. Komparacija degradacionih konstanti pri individualnim fotokatalitičkim i kompetitivnim procesima za različite početne koncentracije farmaceutskih jedinjenja (ZnO/TiO₂)

KETOPROFEN		
početna koncentracija (c ₀ , mg L ⁻¹)	k ₁ *	k ₂ **
2	0,45(3)	0,59(5)
4	0,65(3)	0,84(9)
5	0,53(3)	0,59(4)
8	0,36(3)	0,94(21)
10	0,333(9)	0,91(22)
NAPROKSEN		
početna koncentracija (c ₀ , mg L ⁻¹)	k ₁ *	k ₂ **
2	0,0502(22)	0,0390(23)
4	0,038(4)	0,0400(25)
5	0,090(7)	0,0190(14)
8	0,0200(18)	0,0130(7)
10	0,027(3)	0,00400(16)
DIKLOFENAK		
početna koncentracija (c ₀ , mg L ⁻¹)	k ₁ *	k ₂ **
2	0,105(6)	0,301(17)
4	0,26(4)	0,330(14)
5	0,29(4)	0,192(16)
8	0,188(12)	0,059(3)
10	0,122(11)	0,0530(10)
IBUPROFEN		
početna koncentracija (c ₀ , mg L ⁻¹)	k ₁ *	k ₂ **
2	0,0140(16)	0,0120(7)
4	0,0120(6)	0,0170(10)
5	0,051(6)	0,0150(18)
8	0,0090(4)	0,0180(12)
10	0,0080(6)	0,0150(10)

Legenda:

k₁* - vrednost konstante pseudo prvog reda u individualnom sistemu

k₂** - vrednost konstante pseudo prvog reda u kompetitivnom sistemu

11.14. Uticaj neorganskih konstituenta na fotokatalitičku dekompoziciju farmaceutika

Da bi se simulirali potencijalni efekti vodenog matriksa na aktivnost fotokatalitičke degradacije, nitratni (NO_3^-), sulfatni (SO_4^{2-}), fosfatni (PO_4^{3-}) i hloridni (Cl^-) joni su ispitivani u različitim koncentracionim nivoima.

11.14.1. Uticaj nitratnih jona

Efekat nitratnih jona na fotokatalitičku razgradnju selektovanih nesteroidnih antiinflamatornih lekova je ispitivan u opsegu od 5 do 20 mg L⁻¹. U tabeli 11.30 je prikazana komparacija degradacionih konstanti pre i nakon dodatka različitih koncentracionih nivoa nitrata, NO_3^- (5 - 20 mg L⁻¹). Sa porastom koncentracije nitrata, primećuje se pad u vrednosti degradacione konstante u slučaju svih analiziranih farmaceutika. Sa porastom koncentracije NO_3^- , degradaciona konstanta u slučaju naproksena je umanjena za 60 % (od 0,081(5) do 0,032(3) min⁻¹) pri upotrebi mešavine ZnO/SnO₂.

Izrazit uticaj adicije nitratnih jona na fotokatalitičku efikasnost se može primetiti kod diklofenaka. Na maksimalnom koncentracionom nivou nitratnih jona od 20 mg L⁻¹, degradaciona efikasnost ukoliko se posmatra vrednost konstante je umanjena za 80 % ($k \sim 0,067(7)$ min⁻¹). Najniži koncentracioni nivo nitratnih jona, 5 mg L⁻¹ nije imao značajan uticaj na proces fotokatalitičke dekompozicije diklofenaka što može biti uzrok posledica reakcije NO_3^- sa hidroksilnim radikalima $\cdot\text{OH}$ kako bi se formirao nitratni radikal ($\text{NO}_3\cdot$) (Bel Hadjtaief et al., 2018; Fan et al., 2019). Uprkos tome, konstanta brzine reakcije sa hidroksilnim radikalima je veoma mala, a koncentracija nitratnih jona niska tako da je uticaj na reakciju razgradnje je zanemarljiv. Vrednost konstante za koncentraciju od 5 mg L⁻¹ je iznosila 0,227(10) min⁻¹.

Izražen uticaj porasta koncentracije nitrata na fotokatalitičku efikasnost se može primetiti kod ibuprofena. Na koncentracionim nivoima od 10 i 20 mg L⁻¹, zapažena je opadajuća vrednost degradacione konstante za 84 % (pad od 0,045 do 0,007 min⁻¹). Efekat inhibicije fotokatalitičkog procesa je zabeležen i kod ketoprofena. Najniža vrednost degradacione konstante za ketoprofen je iznosila 0,189 min⁻¹ koja je niža za 66 % od vrednosti bez adicije nitratnog jona u fotokatalitički sistem ukoliko se posmatra ZnO/SnO₂. Izuzetak od trenda smanjenja degradacione konstante dodatkom nitratnih jona u koncentraciji od 10 mg L⁻¹ je zabeležen kod ostala dva nanomaterijala (vrednosti konstante od 0,35(3) i 0,31(4) min⁻¹ za ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃), dok dalji porast koncentracije do 20 mg L⁻¹ je doveo do pada u vrednosti degradacione konstante.

Inhibitorni efekat tokom fotokatalitičkog procesa je prouzrokovan porastom naelektrisanja NO_3^- , što naglašava elektrostatičku odbojnost između jona i dovodi do smanjenja stope aktivnih mesta za adsorpciju na površini fotokatalizatora (Fan et al., 2019). Štaviše, niža fotokatalitička efikasnost nakon dodatka nitratnih jona u akvatični rastvor, može prozrokovati kompeticiju između selektovanih farmaceutskih polutanata i

nitratnog jona za aktivna mesta na površini fotokatalizatora. Sličan trend je zapažen i u slučaju primene ostala dva nanomaterijala.

Tabela 11.30. Uticaj nitratnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃

KETOPROFEN			
<i>početna koncentracija NO₃</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k*</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,628(8)	0,54(3)	0,65(4)
5	0,28(3)	0,316(21)	0,30(3)
10	0,21(3)	0,35(3)	0,31(4)
20	0,189(22)	0,28(4)	0,20(4)
NAPROKSEN			
<i>početna koncentracija NO₃</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k***</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,081(5)	0,090(7)	0,085(8)
5	0,053(3)	0,059(6)	0,055(7)
10	0,040(5)	0,046(9)	0,042(6)
20	0,032(3)	0,038(6)	0,035(6)
DIKLOFENAK			
<i>početna koncentracija NO₃</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,164(6)	0,29(4)	0,210(19)
5	0,227(10)	0,192(18)	0,081(8)
10	0,085(11)	0,0770(25)	0,073(4)
20	0,067(7)	0,069(4)	0,078(3)
IBUPROFEN			
<i>početna koncentracija NO₃</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,045(3)	0,051(6)	0,0250(16)
5	0,0140(4)	0,0130(6)	0,0120(3)
10	0,0070(6)	0,00600(25)	0,00600(22)
20	0,0070(5)	0,0080(6)	0,0080(6)

Legenda:

*k** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/SnO₂)

*k*** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/TiO₂)

*k**** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/In₂O₃)

11.14.2. Uticaj sulfatnih jona

U tabeli 11.31 su prikazani efekti različitih koncentracionih nivoa sulfatnih jona na fotokatalitičku razgradnju selektovanih farmaceutskih komponenata. U slučaju naproksena, redukovanje konstante prvog reda je zapaženo. Minimalna vrednost konstante iznosila je $0,040 \text{ min}^{-1}$ za koncentraciju SO_4^{2-} od 60 mg L^{-1} . Pad u vrednosti je zapažen porastom koncentracije sulfatnih jona sa izuzetkom od vrednosti 40 mg L^{-1} . Međutim ukoliko se uzme u obzir nezadovoljavajući eksponencijalni fit za vrednost od $0,60 \text{ mg mL}^{-1}$, može se zaključiti da degradaciona konstanta od $0,040(8) \text{ min}^{-1}$ nije sigurna. Inhibitorski efekat u fotokatalitičkoj razgradnji je praćen i u slučaju ibuprofena (minimalna vrednost $k \sim 0,0170(13) \text{ min}^{-1}$ za koncentraciju od 60 mg L^{-1}). Izuzetak od pada u vrednosti u odnosu na vrednost bez dodatka sulfatnih jona predstavlja vrednost konstante dobijena pri dodatku nitratnih jona koncentracije 20 mg L^{-1} .

Dodavanjem sulfatnih jona u koncentraciji od 20 i 40 mg L^{-1} u akvatični rastvor diklofenaka dovodi da unapređenja razgradnje, tako da je vrednost konstante iznosila $0,311(5)$ i $0,384(17) \text{ min}^{-1}$ respektivno, dok dalje povećanje koncentracije dovodi do pada do vrednosti od $0,207(11) \text{ min}^{-1}$.

Adicija sulfatnih jona je takođe prouzrokovala inhibitorski efekat na razgradnju ketoprofena. Najniža konstanta je iznosila $0,20(4) \text{ min}^{-1}$ za koncentraciju SO_4^{2-} od 20 mg L^{-1} , dok daljim porastom koncentracije sulfatnih jona dovodi do viših vrednosti od $0,25(4)$ do $0,26(3) \text{ min}^{-1}$. Sličan trend je zapažen i u slučaju primene ostala dva nanomaterijala.

Tabela 11.31. Uticaj sulfatnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃

KETOPROFEN			
<i>početna koncentracija SO₄</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,628(8)	0,54(3)	0,65(4)
20	0,20(4)	0,30(3)	0,22(3)
40	0,25(4)	0,38(4)	0,37(3)
60	0,26(3)	0,38(6)	0,308(22)
NAPROKSEN			
<i>početna koncentracija SO₄</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k*</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,081(5)	0,090(7)	0,085(8)
20	0,051(4)	0,041(3)	0,051(4)
40	0,074(16)	0,077(17)	0,070(14)
60	0,040(8)	0,043(7)	0,043(6)
DIKLOFENAK			
<i>početna koncentracija SO₄</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k*</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,164(6)	0,29(4)	0,210(19)
20	0,311(5)	0,32(3)	0,322(21)
40	0,384(17)	0,413(16)	0,221(24)
60	0,207(11)	0,203(16)	0,148(21)
IBUPROFEN			
<i>početna koncentracija SO₄</i> <i>(c₀, mg L⁻¹)</i>	<i>k*</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>	<i>k**</i> <i>(min⁻¹)</i>
0	0,045(3)	0,051(6)	0,0250(16)
20	0,0260(16)	0,0290(22)	0,0290(19)
40	0,0260(14)	0,0270(21)	0,0220(12)
60	0,0170(13)	0,0190(13)	0,0180(11)

Legenda:*k** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/SnO₂)*k*** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/TiO₂)*k**** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/In₂O₃)**11.14.3. Uticaj fosfatnih jona**

Prisustvo fosfatnih jona može da imati dvostruki uticaj na fotokatalitičku razgradnju organskih mikropolutanata. Sa jedne strane, prisustvo fosfatnih jona može

da pospešiti degradaciju ciljanog polutanta tako što se adsorbuje na površini katalizatora i dovodi do formiranja elektrostatičkog polja. Elektrostatičko polje unapređuje separaciju elektrona i pozitivnih šupljina (Majumder et al., 2019b; Ye et al., 2018). Sa druge strane, fosfatni joni se ponašaju kao hvatači za hidroksilne radikale $\text{OH}\bullet$ koji dovode do niske efikasnosti razgradnje polutanata kao što su analgetici (Kanakaraju et al., 2015). Dodatak fosfatnih jona je imao pozitivan uticaj na fotokatalitičku dekompoziciju diklofenaka. Pri koncentraciji fosfatnih jona od 20 mg L^{-1} , degradaciona konstanta je iznosila $0,351(14) \text{ min}^{-1}$ primenom nanostrukturne mešavine ZnO/SnO_2 . Kompleksniji efekat fosfatnih jona na dekompoziciju diklofenaka je zapažena kod ostala dva nanomaterijala. Dodatkom koncentracije fosfatnih jona u vrednosti od od 5 mg L^{-1} dolazi do pada konstante degradacije u vrednosti od $0,246(5)$ i $0,147(7) \text{ min}^{-1}$ za ZnO/TiO_2 i $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$, dok daljim povećavanjem koncentracije fosfatnih jona dolazi do porasta u vrednosti. Prilikom upotrebe mešavine $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ pri nižim koncentracijama fosfatnih jona se najpre uočava pad u efikasnosti. Inhibitorski efekat na efikasnost degradacije se ispoljavao u slučaju naproksena i ibuprofena primenom koncentracionog nivoa od $5\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$, dok je za koncentraciju od 20 mg L^{-1} zabeležen blagi porast ($k \sim 0,062(9)$ i $0,0250(11) \text{ min}^{-1}$, respektivno) kada je reč o primeni mešavine ZnO/SnO_2 . U tabeli 11.32 su prikazane vrednosti degradacionih konstanti za sva tri nanomaterijala pri dodatku fosfatnih jona. Sličan trend je zapažen i u slučaju primene ostala dva nanomaterijala.

Tabela 11.32. Uticaj fosfatnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂, ZnO/In₂O₃

KETOPROFEN			
početna koncentracija PO₄ (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k** (min⁻¹)
0	0,628(8)	0,54(3)	0,65(4)
5	0,26(4)	0,48(5)	0,41(9)
10	0,23(4)	0,48(7)	0,20(3)
20	0,56(11)	0,52(5)	0,46(7)
NAPROKSEN			
početna koncentracija PO₄ (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k** (min⁻¹)
0	0,081(5)	0,090(7)	0,085(8)
5	0,048(8)	0,081(18)	0,077(15)
10	0,048(9)	0,082(20)	0,075(16)
20	0,062(9)	0,069(12)	0,061(11)
DIKLOFENAK			
početna koncentracija PO₄ (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k** (min⁻¹)
0	0,164(6)	0,29(4)	0,210(19)
5	0,241(5)	0,246(5)	0,147(7)
10	0,253(9)	0,259(8)	0,154(11)
20	0,351(14)	0,364(25)	0,227(3)
IBUPROFEN			
početna koncentracija PO₄ (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k** (min⁻¹)
0	0,045(3)	0,051(6)	0,0250(16)
5	0,0180(14)	0,0190(5)	0,01600(16)
10	0,0110(4)	0,0120(17)	0,0100(4)
20	0,0250(11)	0,0250(12)	0,0220(7)

Legenda:*k** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/SnO₂)*k*** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/TiO₂)*k**** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/In₂O₃)

11.14.4. Uticaj hloridnih jona

Hloridni joni koji su prisutni u vodenim matriksima reaguju sa hidroksilnim radikalima formirajući sekundarne oksidante kao što su $\text{Cl}\bullet$ i $\text{HOCl}\bullet$ sa umereno visokim oksidacionim potencijalom (2,40 V i 1,48 V, respektivno) (Tan et al., 2017, 2016). Navedeni radikali imaju sposobnost dekompozicije organskih polutanata i u korelaciji su sa hemijskom strukturom polutanata i funkcionalnim grupama (Kudlek et al., 2015). Pored navedene činjenice, hloridni radikali imaju jak afinitet prema šupljinama (h^+) sa kojim se postiže odlaganje rekombinacije elektrona i šupljina i time pospešuje produkciju hidroksilnih radikala (Majumder et al., 2019a; Salaeh et al., 2016).

Na osnovu dobijenih rezultata koji su prikazani u tabeli 11.33, porastom koncentracije hloridnih jona od 20 – 100 mg L^{-1} unapređen je dekompozicioni proces diklofenaka, dok izuzetak predstavlja koncentracija od 20 mg L^{-1} Cl^- za slučaj primene ZnO/SnO_2 i $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$. Uočen je porast u vrednosti konstante do 0,404(18) min^{-1} . Ukoliko se posmatraju degradacione konstante naproksena sličan trend je zapažen i kod naproksena gde pri vrednosti od 100 mg L^{-1} dolazi do uvećanja konstante do 0,10(3) min^{-1} . Sekundarni oksidanti ($\text{Cl}\bullet$ i $\text{HOCl}\bullet$) pospešuju fotokatalitičku razgradnju sa $\text{OH}\bullet$ radikalima i prouzrokuju porast degradacione stope (Kanakaraju et al., 2015). Sa druge strane, porast hloridnih jona u akvatičnom rastvoru ketoprofena je prouzrokovao redukovanje degradacione stope za 64 % (redukcija vrednosti od $k \sim 0,628(8)$ do 0,20(3) min^{-1}) u slučaju ZnO/SnO_2 . Kompleksan efekat na degradacionu efikasnost razgradnje je zapažen i kod ibuprofena u slučaju primene nanostrukturne mešavine ZnO/SnO_2 gde je pri dodatku koncentracije od 20 mg L^{-1} Cl^- dolazi do pada u vrednosti konstante do 0,0190(11) min^{-1} , dok daljim dodatkom hloridnih jona dolazi do porasta konstante do 0,0320(24) min^{-1} . Ukoliko se uzme u obzir primena ZnO/TiO_2 i $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$, ovakav efekat nije zapažen. Porastom koncentracije hloridnih jona dolazi do porasta degradacione konstante do vrednosti od 0,075(13) min^{-1} za ZnO/TiO_2 . Međutim vrednosti konstante za najviše koncentracione nivoe hloridnih jona dobijene su pri nezadovoljavajućim fitovima za eksponencijalnu zavisnost i stoga neophodno naglasiti da vrednosti nisu sigurne. Ukoliko se uzme u obzir merna nesigurnost konstanti, porast u vrednosti konstante pri najvišim koncentracijama hloridnih jona se može primetiti. Prilikom primene $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$, dolazi do porasta vrednosti konstante pri koncentraciji hloridnih jona od 80 mg L^{-1} (0,031(3) min^{-1}), dok daljim porastom dolazi do smanjenje vrednosti. Bitno je napomenuti da vrednost dobijena pri koncentraciji od 100 mg L^{-1} Cl^- je izračunata pri nezadovoljavajućem eksponencijalnom fitu od 0,88 i stoga vrednost nije sigurna.

Tabela 11.33. Uticaj hloridnih jona na fotokatalitičku razgradnju sa ZnO/SnO₂, ZnO/TiO₂ i ZnO/In₂O₃

KETOPROFEN			
početna koncentracija Cl (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k*** (min⁻¹)
0	0,628(8)	0,54(3)	0,65(4)
20	0,28(4)	0,21(4)	0,20(3)
80	0,26(4)	0,220(21)	0,20(3)
100	0,20(3)	0,220(21)	0,20(4)
NAPROKSEN			
početna koncentracija Cl (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k*** (min⁻¹)
0	0,081(5)	0,090(7)	0,085(8)
20	0,047(8)	0,129(9)	0,116(10)
80	0,068(14)	0,153(10)	0,129(14)
100	0,10(3)	0,176(14)	0,112(21)
DIKLOFENAK			
početna koncentracija Cl (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k*** (min⁻¹)
0	0,164(6)	0,29(4)	0,210(19)
20	0,1520(22)	0,38(3)	0,20(3)
80	0,372(19)	0,402(14)	0,22(3)
100	0,404(18)	0,41(7)	0,22(4)
IBUPROFEN			
početna koncentracija Cl (c₀, mg L⁻¹)	k* (min⁻¹)	k** (min⁻¹)	k*** (min⁻¹)
0	0,045(3)	0,051(6)	0,0250(16)
20	0,0190(11)	0,059(4)	0,0270(18)
80	0,0220(15)	0,071(12)	0,031(3)
100	0,0320(24)	0,075(13)	0,024(3)

Legenda:k* - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/SnO₂)k** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/TiO₂)k*** - konstanta pseudo prvog reda (ZnO/In₂O₃)

11.14.5. Sveukupni uticaj različitih vrsta jona

U tabeli 11.34 je prikazan sumiran uticaj selektovanih neorganskih konstituenta na nesteroidne antiinflamatorne lekove (NSAIL). Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da negativni i inhibitorški efekat na fotokatalitičku razgradnju imaju nitratni joni, dok poboljšanje razgradnje je praćeno uz prisustvo optimalne koncentracije fosfatnih i hloridnih jona.

Tabela 11.34. Ispitivani parametri i njihov uticaj na fotokatalitičku efikasnost NSAIL

NSAIL	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{2-}	Cl ⁻
KETOPROFEN	-	-/+	+	-/+
NAPROKSEN	-	-/+	+	-/+
DIKLOFENAK	-	-/+	+	-/+
IBUPROFEN	-	-/+	+	-/+
-	<i>Negativan uticaj na fotokatalitičku razgradnju</i>			
+	<i>Pozitivan uticaj na fotokatalitičku razgradnju</i>			
-/+	<i>Uticaj varira od negativnog do pozitivnog (kompleksan efekat)</i>			

12. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Farmaceutske aktivne komponente predstavljaju dominantnu grupu organskih mikrokontaminanta koji se svakodnevno unose u akvatične recipijente usled neadekvatnog ili nedostatka tretmana za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda.

U okviru doktorske teze su prikazane detaljne fizičke karakteristike novosintetisanih nanomaterijala koji su implementirani za fotokatalitičku dekompoziciju selektovanih nesteroidnih antiinflamatornih farmaceutskih komponenata (ketoprofen, diklofenak, naproksen i ibuprofen). Novosintetisani nanomaterijali su formirani kombinacijom cink oksida sa tri metalna oksida (SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3) u odnosu 2:1. Analizirane smeše nanomaterijala su prvi put korištene za dekompoziciju farmaceutskih jedinjenja koji pripadaju grupi nesteroidnih antiinflamatornih lekova. Ispitivani su različiti operativni parametri na efikasnost fotokatalitičke degradacije (inicijalna masa nanomaterijala, pH vrednost, koncentracija polutanta i vreme tretmana). Dobijeni rezultati niza sprovedenih eksperimenata su modelovani prema *Langmuir-Hinshelwood* modelu.

Na osnovu detaljno sprovedenih eksperimentalnih procedura i dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci.

Na osnovu SEM snimaka može se zaključiti da su novosintetisani nanomaterijali loptastog oblika sa srednjom veličinom čestica ~ 100 nm. Specifična površina nanostrukturne mešavine je iznosila $4,7 \pm 0,1$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Niža vrednost BET površine je izmerena u odnosu na vrednosti posebnih prekursora što ukazuje na činjenicu da u nanostrukturnoj mešavini dominira površina cink oksida.

Kristalna struktura selektovanih nanomaterijala je određena primenom rendgenske analize (XRD). U doktorskoj disertaciji su predstavljeni XRD snimci nanostrukturne mešavine ZnO sa In_2O_3 i TiO_2 . Srednje vrednosti veličine kristalita su iznosile 58,1(9) nm i 62(3) nm za ZnO i In_2O_3 , respektivno. U slučaju posmatranja nanostrukturne mešavine ZnO/ TiO_2 , XRD snimak ukazuje na to da su srednje vrednosti kristalita: 83(2) nm, 74(2) i 84(5) nm za ZnO, Zn_2TiO_4 i TiO_2 , respektivno. Ramanov spektar nanostrukturnog fotokatalizatora ZnO/ TiO_2 ukazuje na prisutnost široke pozadine što nije slučaj kod čistog TiO_2 . UV-Vis difuzioni refleksioni spektri čistog TiO_2 i mešanih oksida ZnO/ TiO_2 su pokazali pomeranje ivice apsorpcije mešanih nanokristala do ~ 380 nm, što odgovara ivici vidljivog opsega i predstavlja prednost analiziranog nanomaterijala u budućim primenama.

Na osnovu predstavljenih rezultata mogu se primetiti različiti efekti pri pH vrednosti akvatičnih medijuma u slučaju fotokatalitičke dekompozicije individualnih farmaceutskih jedinjenja. Analizirani nanomaterijali su ispoljavali različite uticaje na dekompoziciju diklofenaka. Alkalni uslovi u slučaju ZnO/ In_2O_3 favorizuju proces

degradacije diklofenaka, dok je u slučaju alkalne i kisele sredine za ZnO/SnO₂ postignuta maksimalna degradacija diklofenaka.

Za ZnO/TiO₂ najveća razgradnja se postiže u nemodifikovanom vodenom medijumu. Uticaj pH vrednosti u slučaju naproksena i ZnO/In₂O₃ nije značajan, dok su najbolji rezultati pokazani pri nemodifikovanoj pH vrednosti u slučaju ZnO/SnO₂ i ZnO/TiO₂. Nefavorizovan proces fotokatalize je zapažen u slučaju bazne sredine vodenog medijuma naproksena. Sličan trend je zapažen kod ibuprofena.

Prikazani rezultati ukazuju na to da je maksimalna dekompozicija diklofenaka primenom različitih koncentracija nanomaterijala postignuta do kritične vrednosti koja je u slučaju primene ZnO/SnO₂ i ZnO/In₂O₃ iznosila 0,20 mg mL⁻¹, dok je porast koncentracije u slučaju ZnO/TiO₂ izazvao pad u efikasnosti razgradnje. Kompletna dekompozicija naproksena je postignuta primenom ZnO/In₂O₃ i ZnO/SnO₂ što nije bio slučaj primenom ZnO/TiO₂. Optimalna koncentracija nanomaterijala za efikasan tretman je iznosila 0,40 mg mL⁻¹.

Kompletna dekompozicija pri svim analiziranim uslovima je postignuta za slučaj ketoprofena i diklofenaka, dok je najrezistentniji farmaceutik bio ibuprofen.

Stepen mineralizacije u tretiranim akvatičnim rastvorima izražen preko ukupnog organskog ugljenika ukazuje na to da nije postignuta potpuna mineralizacija selektovanih NSAIL iako je u slučaju diklofenaka i ketoprofena postignuta kompletna fotokatalitička dekompozicija.

Rezultati citotoksičnih testova na vijabilnost humanih HepG2 ćelija su pokazali da nanomaterijali ne ispoljavaju negativne efekte kao individualni i u sistemu mešanih oksida (ZnO, SnO₂, ZnO/SnO₂). Diklofenak je jedino pokazao umereno citotoksičan efekat pri ispitivanim koncentracijama od 50 – 100 mg L⁻¹ nakon izloženosti tokom 24 i 48 h. Prikazani rezultati ukazuju na to da se prilikom fotokatalitičke razgradnje diklofenaka formiraju toksični intermedijeri. Ostali rezultati pokazuju da naproksen, ketoprofen i naproksen nisu ispoljavali negativne efekte na vijabilnost HepG2 ćelija. Sa aspekta biokompatibilnosti, fotokatalitička dekompozicija selektovanih farmaceutskih jedinjenja sa novosintetisanim nanomaterijalima predstavlja pogodan tretman otpadnih voda opterećenih NSAIL.

Rezultati kompetitivnih reakcija fotokataličkog sistema selektovanih NSAIL ukazuju na to da je najintezivniji proces degradacije izražen kod ketoprofena koji je kompletno degradiran u prvih 20 minuta procesa. Brzina degradacije u slučaju ketoprofena i diklofenaka je izraženija u kompetitivnom sistemu u odnosu na individualne sisteme, dok je smanjenje u brzini degradacije primećeno kod naproksena. Značajne promene nisu primećene kod ibuprofena. Uticaj pH vrednosti je posebno izražen kod naproksena pri kojem se inhibira proces fotokatalitičke dekompozicije. Najoptimalniji uslov za fotokatalitičku dekompoziciju farmaceutske mešavine je nemodifikovana pH vrednost akvatičnog medijuma što predstavlja prednost sa ekonomskog aspekta. Kompetitivni efekat u slučaju različitog opsega koncentracije je

izražen kod ibuprofena i naproksena posebno u slučaju najviše koncentracije od 10 mg L⁻¹.

Inhibitorski efekat u slučaju primene različitih neorganskih anjona je posebno izražen u slučaju nitratnih jona čijim porastom koncentracije dolazi do smanjenja degradacione konstante. Sulfatni i fosfatni joni imaju pozitivan efekat na degradaciju diklofenaka čijom se adicijom do optimalne koncentracije povećava vrednost degradacione konstante. Negativan uticaj je zapažen u slučaju naproksena, ketoprofena i ibuprofena. Hloridni joni su u slučaju diklofenaka, naproksena i ibuprofena pospešili fotokatalitički proces, dok u slučaju ketoprofena dolazi do smanjenja vrednosti degradacione konstante. Dobijeni rezultati ukazuju na stabilnost i efikasnost analiziranih nanostrukturnih mešavina u fotokatalitičkoj razgradnji farmaceutika i time se potvrđuje efikasna primena pri realnim uslovima usled tretmana komunalnih otpadnih voda.

Primenjena ekonomska analiza ukazuje na to da je fotokataliza sa analiziranim nanomaterijalima ekonomski isplativ proces i predstavlja prednost u budućem korišćenju u postrojenjima za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda. SWOT analiza ukazuje na mnogobrojne snage i prednosti analiziranog naprednog oksidacionog procesa u odnosu na manji broj slabosti i pretnji čime se ukazuje na visok potencijal implementacije.

Buduća istraživanja će biti bazirana na implementaciji nanostrukturnih materijala za fotokatalitičku razgradnju farmaceutskih aktivnih jedinjenja u realnom uzorku komunalne otpadne vode kako bi se utvrdila ukupna efikasnost procesa. Pored navedenog, ispitiće se mogućnost upotrebe nanomaterijala u više fotokatalitičkih ciklusa što bi predstavljalo i ekonomsku korist predstavljenog fotokatalitičkog procesa. Nakon deaktivacije nanomaterijala primenom u više ciklusa fotokatalitičkog procesa, adekvatno upravljanje nanomaterijalima na kraju životnog veka će biti razmatrano.

13. LITERATURA

- Abd Mutalib, M., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Jaafar, J., 2017. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, Membrane Characterization. Elsevier B.V. doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7
- Achilleos, Antigoni, Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., 2010. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 161, 53–59. doi:10.1016/j.cej.2010.04.020
- Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., 2010. UV-A and solar photodegradation of ibuprofen and carbamazepine catalyzed by TiO₂. *Sep. Sci. Technol.* 45, 1564–1570. doi:10.1080/01496395.2010.487463
- Agüera, A., Perez Estrada, L.A., Ferrer, I., Thurman, E.M., Malato, S., Fernandez-Alba, A.R., 2005. Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *J. Mass Spectrom.* 40, 908–915. doi:10.1002/jms.867
- Aguilar, C.M., Chairez, I., Rodríguez, J.L., Tiznado, H., Santillán, R., Arrieta, D., Poznyak, T., 2019. Inhibition effect of ethanol in naproxen degradation by catalytic ozonation with NiO. *RSC Adv.* 9, 14822–14833. doi:10.1039/c9ra02133g
- Agunbiade, F.O., Moodley, B., 2016. Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environ. Toxicol. Chem.* 35, 36–46. doi:10.1002/etc.3144
- Ahmadpour, N., Sayadi, M.H., Sobhani, S., Hajiani, M., 2020. A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄ @ TiO₂/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution. *J. Clean. Prod.* 268, 122023. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122023
- Ahmed, L.M., 2018. Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles by ONE.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review. *Water, Air, Soil Pollut.* 215, 3–29. doi:10.1007/s11270-010-0456-3
- Akpan, U.G., Hameed, B.H., 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170, 520–529. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.039
- Akpotu, S.O., Oseghe, E.O., Ayanda, O.S., Skelton, A.A., Msagati, T.A.M., Ofomaja, A.E., 2019. Photocatalysis and biodegradation of pharmaceuticals in wastewater: effect of abiotic and biotic factors. *Clean Technol. Environ. Policy* 21, 1701–1721. doi:10.1007/s10098-019-01747-4
- Al-Fori, M., Dobretsov, S., Myint, M.T.Z., Dutta, J., 2014. Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings. *Biofouling* 30, 871–882.

doi:10.1080/08927014.2014.942297

- Al-Hamdi, A.M., Sillanpää, M., Dutta, J., 2015. Gadolinium doped tin dioxide nanoparticles: An efficient visible light active photocatalyst. *J. Rare Earths* 33, 1275–1283. doi:10.1016/S1002-0721(14)60557-3
- Alamolhoda, S., Heshmati-Manesh, S., Ataie, A., 2012. Role of intensive milling in mechano-thermal processing of TiAl/Al 20 3 nano-composite. *Adv. Powder Technol.* 23, 343–348. doi:10.1016/j.appt.2011.04.014
- Alharbi, S.K., Kang, J., Nghiem, L.D., van de Merwe, J.P., Leusch, F.D.L., Price, W.E., 2017. Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Saf. Environ. Prot.* 112, 222–234. doi:10.1016/j.psep.2017.07.015
- Ali, A.M., Rønning, H.T., Al Arif, W.M., Kallenborn, R., Kallenborn, R., 2017. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in effluent-dominated Saudi Arabian coastal waters of the Red Sea. *Chemosphere* 175, 505–513. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.095
- Almeida, B., Kjeldal, H., Lolas, I., Knudsen, A.D., Carvalho, G., Nielsen, K.L., Barreto Crespo, M.T., Stensballe, A., Nielsen, J.L., 2013. Quantitative proteomic analysis of ibuprofen-degrading *Patulibacter* sp. strain I11. *Biodegradation* 24, 615–630. doi:10.1007/s10532-012-9610-5
- Alvarez-Corena, J.R., 2015. Heterogeneous Photocatalysis for the Treatment of Contaminants of Emerging Concern in Water. *Civ. Environ. Eng.*
- Ameta, A., Ameta, R., Ahuja, M., 2013. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Over Ferric Tungstate. *Sci. Revs. Chem. Commun* 3, 172–180.
- Amor, C., Marchão, L., Lucas, M.S., Peres, J.A., 2019. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water (Switzerland)* 11. doi:10.3390/w11020205
- Amos Sibeko, P., Naicker, D., Mdluli, P.S., Madikizela, L.M., 2019. Naproxen, ibuprofen, and diclofenac residues in river water, sediments and *Eichhornia crassipes* of Mbokodweni river in South Africa: An initial screening. *Environ. Forensics* 20, 129–138. doi:10.1080/15275922.2019.1597780
- Anandan, K., Rajendran, V., 2015. Influence of dopant concentrations (Mn = 1, 2 and 3 mol%) on the structural, magnetic and optical properties and photocatalytic activities of SnO₂ nanoparticles synthesized via the simple precipitation process. *Superlattices Microstruct.* 85, 185–197. doi:10.1016/j.spmi.2015.05.031
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53, 51–59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9
- Arany, E., Szabó, R.K., Apáti, L., Alapi, T., Ilisz, I., Mazellier, P., Dombi, A., Gajda-Schranz, K., 2013. Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. *J. Hazard. Mater.* 262, 151–157. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.08.003
- Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Cappelletti, G., Gialanella, S., Pirola, C., Ragaini, V., 2007. Tailored anatase/brookite nanocrystalline TiO₂. the optimal particle features for

- liquidand gas-phase photocatalytic reactions. *J. Phys. Chem. C* 111, 13222–13231. doi:10.1021/jp0741096
- Arpin-Pont, L., Martínez-Bueno, M.J., Gomez, E., Fenet, H., 2016. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 4978–4991. doi:10.1007/s11356-014-3617-x
- Arslan, O., Er, I.D., 2008. SWOT analysis for safer carriage of bulk liquid chemicals in tankers. *J. Hazard. Mater.* 154, 901–913. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.113
- Ashfaq, M., Nawaz Khan, K., Saif Ur Rehman, M., Mustafa, G., Faizan Nazar, M., Sun, Q., Iqbal, J., Mulla, S.I., Yu, C.P., 2017. Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 136, 31–39. doi:10.1016/j.ecoenv.2016.10.029
- Aus der Beek, T., Weber, F.-A., Bergamann, A., 2016. Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM).
- Aymerich, I., Acuña, V., Barceló, D., García, M.J., Petrovic, M., Poch, M., Rodriguez-Mozaz, S., Rodríguez-Roda, I., Sabater, S., von Schiller, D., Corominas, L., 2016. Attenuation of pharmaceuticals and their transformation products in a wastewater treatment plant and its receiving river ecosystem. *Water Res.* 100, 126–136. doi:10.1016/j.watres.2016.04.022
- Azam, A., Ahmed, A.S., Ansari, M.S., Shafeeq M, M., Naqvi, A.H., 2010. Study of electrical properties of nickel doped SnO₂ ceramic nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 506, 237–242. doi:10.1016/j.jallcom.2010.06.184
- Aziz, K.H.H., Omer, K.M., Mahyar, A., Miessner, H., Mueller, S., Moeller, D., 2019. Application of photocatalytic falling film reactor to elucidate the degradation pathways of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solutions. *Coatings* 9. doi:10.3390/coatings9080465
- Bagal, M. V., Gogate, P.R., 2014. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1035–1043. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.10.020
- Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M., 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catal. Today* 124, 133–148. doi:10.1016/j.cattod.2007.03.031
- Balbi, T., Montagna, M., Fabbri, R., Carbone, C., Franzellitti, S., Fabbri, E., Canesi, L., 2018. Diclofenac affects early embryo development in the marine bivalve *Mytilus galloprovincialis*. *Sci. Total Environ.* 642, 601–609. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.125
- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., Park, H.S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Sci. Total Environ.* 409, 4351–4360. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.015
- Bel Hadjltaief, H., Ben Ameer, S., Da Costa, P., Ben Zina, M., Elena Galvez, M., 2018. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Appl. Clay Sci.* 152, 148–157. doi:10.1016/j.clay.2017.11.008

- Benson, R., Conerly, O.D., Sander, W., Batt, A.L., Boone, J.S., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., Kolpin, D.W., Mash, H.E., Schenck, K.M., Simmons, J.E., 2017. Human health screening and public health significance of contaminants of emerging concern detected in public water supplies. *Sci. Total Environ.* 579, 1643–1648. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.146
- Bhatia, V., Malekshoar, G., Dhir, A., Ray, A.K., 2017. Enhanced photocatalytic degradation of atenolol using graphene TiO₂ composite. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332, 182–187. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.08.029
- Blanco-Galvez, J., Fernández-Ibáñez, P., Malato-Rodríguez, S., 2007. Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME* 129, 4–15. doi:10.1115/1.2390948
- Bonnefille, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A., Fenet, H., 2018. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. *Mar. Pollut. Bull.* doi:10.1016/j.marpolbul.2018.04.053
- Bouras, K., Rehspringer, J.L., Schmerber, G., Rinnert, H., Colis, S., Ferblantier, G., Balestrieri, M., Ihiawakrim, D., Dinia, A., Slaoui, A., 2014. Optical and structural properties of Nd doped SnO₂ powder fabricated by the sol-gel method. *J. Mater. Chem. C* 2, 8235–8243. doi:10.1039/c4tc01202j
- Braslavsky, S.E., 2007. Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* 79, 293–465. doi:10.1351/pac200779030293
- Braun, A.M., 2003. *Photochemical Purification of Water and Air*. By Thomas Oppenländer., *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.200385988
- Brown, J.N., Paxéus, N., Förlin, L., Larsson, D.G.J., 2007. Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 24, 267–274. doi:10.1016/j.etap.2007.06.005
- Brozinski, J.M., Lahti, M., Meierjohann, A., Oikari, A., Kronberg, L., 2013. The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 47, 342–348. doi:10.1021/es303013j
- Brozinski, J.M., Lahti, M., Oikari, A., Kronberg, L., 2011. Detection of naproxen and its metabolites in fish bile following intraperitoneal and aqueous exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 811–818. doi:10.1007/s11356-011-0441-4
- Bucci, R., Magrì, A.D., Magrì, A.L., 1998. Determination of diclofenac salts in pharmaceutical formulations. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 362, 577–582. doi:10.1007/s002160051127
- Butler, H.J., Ashton, L., Bird, B., Cinque, G., Curtis, K., Dorney, J., Esmonde-White, K., Fullwood, N.J., Gardner, B., Martin-Hirsch, P.L., Walsh, M.J., McAinsh, M.R., Stone, N., Martin, F.L., 2016. Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. *Nat. Protoc.* 11, 664–687. doi:10.1038/nprot.2016.036
- Calderón-Preciado, D., Jiménez-Cartagena, C., Matamoros, V., Bayona, J.M., 2011. Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading. *Water Res.* 45, 221–231. doi:10.1016/j.watres.2010.07.050

- Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2014. Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater. *Chemosphere* 111, 70–79. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.043
- Camacho-Muñoz, D., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2010. Occurrence, temporal evolution and risk assessment of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain). *J. Hazard. Mater.* 183, 602–608. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.067
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* 38, 2918–2926. doi:10.1016/j.watres.2004.03.029
- Carbonaro, S., Sugihara, M.N., Strathmann, T.J., 2013. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent. *Appl. Catal. B Environ.* 129, 1–12. doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.014
- Carlos, L., Mártire, D.O., Gonzalez, M.C., Gomis, J., Bernabeu, A., Amat, A.M., Arques, A., 2012. Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water Res.* 46, 4732–4740. doi:10.1016/j.watres.2012.06.022
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 32, 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E., 2006. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 357–363. doi:10.1021/es050991m
- Castillo-Ledezma, J.H., Salas, J.L.S., López-Malo, A., Bandala, E.R., 2011. Effect of pH, solar irradiation, and semiconductor concentration on the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* in water using nitrogen-doped TiO₂. *Eur. Food Res. Technol.* 233, 825–834. doi:10.1007/s00217-011-1579-5
- Caviglioli, G., Valeria, P., Brunella, P., Sergio, C., Attilia, A., Gaetano, B., 2002. Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 30, 499–509. doi:10.1016/S0731-7085(02)00400-4
- Cernuto, G., Masciocchi, N., Cervellino, A., Colonna, G.M., Guagliardi, A., 2011. Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals: A total scattering Debye function study. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 3114–3119. doi:10.1021/ja110225n
- Chakma, S., Moholkar, V.S., 2016. Investigations in sono-enzymatic degradation of ibuprofen. *Ultrason. Sonochem.* 29, 485–494. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.11.002
- Chang, W.K., Koteswara Rao, K., Kuo, H.C., Cai, J.F., Wong, M.S., 2007. A novel core-shell like composite In₂O₃@CaIn₂O₄ for efficient degradation of Methylene Blue by visible light. *Appl. Catal. A Gen.* 321, 1–6. doi:10.1016/j.apcata.2006.12.021
- Chatterjee, D., Dasgupta, S., 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6, 186–205. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001
- Chen, F., Ying, G.G., Kong, L.X., Wang, L., Zhao, J.L., Zhou, L.J., Zhang, L.J., 2011.

- Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environ. Pollut.* 159, 1490–1498. doi:10.1016/j.envpol.2011.03.016
- Chen, M., Chu, W., Beiyuan, J., Huang, Y., 2018. Enhancement of UV-assisted TiO₂ degradation of ibuprofen using Fenton hybrid process at circumneutral pH. *Chinese J. Catal.* 39, 701–709. doi:10.1016/S1872-2067(18)63070-0
- Chen, W., Li, X., Pan, Z., Ma, S., Li, L., 2016. Effective mineralization of Diclofenac by catalytic ozonation using Fe-MCM-41 catalyst. *Chem. Eng. J.* 304. doi:10.1016/j.cej.2016.06.139
- Chen, Y., Yu, G., Cao, Q., Zhang, H., Lin, Q., Hong, Y., 2013. Occurrence and environmental implications of pharmaceuticals in Chinese municipal sewage sludge. *Chemosphere* 93, 1765–1772. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.007
- Chevremont, A.C., Boudenne, J.L., Coulomb, B., Farnet, A.M., 2013. Fate of carbamazepine and anthracene in soils watered with UV-LED treated wastewaters. *Water Res.* 47, 6574–6584. doi:10.1016/j.watres.2013.08.031
- Chichibu, S.F., Onuma, T., Kubota, M., Uedono, A., Sota, T., Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Kawasaki, M., 2006. Improvements in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects. *J. Appl. Phys.* 99. doi:10.1063/1.2193162
- Chiu, W.S., Khiew, P.S., Cloke, M., Isa, D., Tan, T.K., Radiman, S., Abd-Shukor, R., Hamid, M.A.A., Huang, N.M., Lim, H.N., Chia, C.H., 2010. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue. *Chem. Eng. J.* 158, 345–352. doi:10.1016/j.cej.2010.01.052
- Choina, J., Bagabas, A., Fischer, C., Flechsig, G.U., Kosslick, H., Alshammari, A., Schulz, A., 2015. The influence of the textural properties of ZnO nanoparticles on adsorption and photocatalytic remediation of water from pharmaceuticals. *Catal. Today* 241, 47–54. doi:10.1016/j.cattod.2014.05.014
- Choina, J., Fischer, C., Flechsig, G.U., Kosslick, H., Tuan, V.A., Tuyen, N.D., Tuyen, N.A., Schulz, A., 2014. Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 274, 108–116. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.08.018
- Chong, M.N., Jin, B., Laera, G., Saint, C.P., 2011. Evaluating the photodegradation of Carbamazepine in a sequential batch photoreactor system: Impacts of effluent organic matter and inorganic ions. *Chem. Eng. J.* 174, 595–602. doi:10.1016/j.cej.2011.09.065
- Chou, T.P., Zhang, Q., Fryxell, G.E., Cao, G., 2007. Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. *Adv. Mater.* 19, 2588–2592. doi:10.1002/adma.200602927
- Cimieri, I., 2014. Sol-gel preparation and characterization of titanium dioxide films for degradation of organic pollutants Iolanda Cimieri.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., Kroiss, H., 2005. The solids retention time - A suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* 39, 97–106. doi:10.1016/j.watres.2004.08.036

- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947–954. doi:10.1016/j.watres.2003.10.058
- Cleuvers, M., 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59, 309–315. doi:10.1016/S0147-6513(03)00141-6
- Cordero-García, A., Turnes Palomino, G., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J.L., Maya-Teviño, L., Hernández-Ramírez, A., 2017. Photocatalytic behaviour of WO₃/TiO₂-N for diclofenac degradation using simulated solar radiation as an activation source. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 4613–4624. doi:10.1007/s11356-016-8157-0
- Cunningham, V.L., 2004. Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate. *Pharm. Environ.* 13–24. doi:10.1007/978-3-662-09259-0_2
- Cunningham, V.L., Binks, S.P., Olson, M.J., 2009. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 53, 39–45. doi:10.1016/j.yrtph.2008.10.006
- Czech, B., Buda, W., 2016. Multicomponent nanocomposites for elimination of diclofenac in water based on an amorphous TiO₂ active in various light sources. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 330, 64–70. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.07.024
- Da Silva, J.C.C., Teodoro, J.A.R., Afonso, R.J.D.C.F., Aquino, S.F., Augusti, R., 2014. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: Characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *J. Mass Spectrom.* 49, 145–153. doi:10.1002/jms.3320
- Dalrymple, O.K., Yeh, D.H., Trotz, M.A., 2008. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 121–134. doi:10.1002/jctb
- Das, S., Sinha, S., Suar, M., Yun, S. Il, Mishra, A., Tripathy, S.K., 2015. Solar-photocatalytic disinfection of *Vibrio cholerae* by using Ag@ZnO core-shell structure nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 142, 68–76. doi:10.1016/j.jphotobiol.2014.10.021
- Dasenaki, M.E., Thomaidis, N.S., 2015. Multianalyte method for the determination of pharmaceuticals in wastewater samples using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 4229–4245. doi:10.1007/s00216-015-8654-x
- de Jesus Gaffney, V., Almeida, C.M.M., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Cardoso, V.V., 2015. Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water Res.* 72, 199–208. doi:10.1016/j.watres.2014.10.027
- De Lange, H.J., Noordoven, W., Murk, A.J., Lürling, M., Peeters, E.T.H.M., 2006. Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 78, 209–216. doi:10.1016/j.aquatox.2006.03.002
- DellaGreca, M., Brigante, M., Isidori, M., Nardelli, A., Previtera, L., Rubino, M., Temussi, F., 2003. Phototransformation and ecotoxicity of the drug Naproxen-Na. *Environ.*

- Chem. Lett. 1, 237–241. doi:10.1007/s10311-003-0045-4
- Derks, J., 2010. Performance comparison of LP vs . MP mercury vapour lamps. Dunea.
- Di Nica, V., Villa, S., Finizio, A., 2015. Toxicological perspective on the osmoregulation and ionoregulation. *Environ. Toxicol. Chem.* 3098, 2555–2563. doi:10.1002/etc.
- Diallo, A., Manikandan, E., Rajendran, V., Maaza, M., 2016. Physical & enhanced photocatalytic properties of green synthesized SnO₂ nanoparticles via *Aspalathus linearis*. *J. Alloys Compd.* 681, 561–570. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.200
- Ding, T., Lin, K., Yang, B., Yang, M., Li, J., Li, W., Gan, J., 2017. Biodegradation of naproxen by freshwater algae *Cymbella* sp. and *Scenedesmus quadricauda* and the comparative toxicity. *Bioresour. Technol.* 238, 164–173. doi:10.1016/j.biortech.2017.04.018
- Djouadi, L., Khalaf, H., Boukhatem, H., Boutoumi, H., Kezzime, A., Santaballa, J.A., Canle, M., 2018a. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. *Appl. Clay Sci.* 166, 27–37. doi:10.1016/j.clay.2018.09.008
- Djouadi, L., Khalaf, H., Boukhatem, H., Boutoumi, H., Kezzime, A., Santaballa, J.A., Canle, M., 2018b. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. *Appl. Clay Sci.* 166, 27–37. doi:10.1016/j.clay.2018.09.008
- Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2005. Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catal. Today* 101, 195–202. doi:10.1016/j.cattod.2005.03.005
- Dou, M., Persson, C., 2013. Comparative study of rutile and anatase SnO₂ and TiO₂: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects. *J. Appl. Phys.* 113. doi:10.1063/1.4793273
- Duan, Y.P., Meng, X.Z., Wen, Z.H., Ke, R.H., Chen, L., 2013. Multi-phase partitioning, ecological risk and fate of acidic pharmaceuticals in a wastewater receiving river: The role of colloids. *Sci. Total Environ.* 447, 267–273. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.017
- Dulova, N., Kattel, E., Trapido, M., 2017. Degradation of naproxen by ferrous ion-activated hydrogen peroxide, persulfate and combined hydrogen peroxide/persulfate processes: The effect of citric acid addition. *Chem. Eng. J.* 318, 254–263. doi:10.1016/j.cej.2016.07.006
- Đurišić, A.B., Leung, Y.H., 2006. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* 2, 944–961. doi:10.1002/sml.200600134
- Eades, C., Waring, C.P., 2010. The effects of diclofenac on the physiology of the green shore crab *Carcinus maenas*. *Mar. Environ. Res.* 69, S46–S48. doi:10.1016/j.marenvres.2009.11.001
- Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* 3, 1–16. doi:10.1016/j.emcon.2016.12.004
- Ed, S.M.M., 2015. Photocatalytic Degradation of Organic Compounds in Water using Nanoparticulate Thin Film. Al-Azhar University-Gaza.

- Elamin, N., Elsanousi, a, 2013. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. *J. Appl. Ind. Sci.* 1, 32–35.
- Elmorsi, T.M., Elsayed, M.H., F. Bakr, M., 2017. Na doped ZnO Nanoparticles Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye using Solar Light. *Am. J. Chem.* 7, 48–57. doi:10.5923/j.chemistry.20170702.02
- Ember, K.J.I., Hoeve, M.A., McAughtrie, S.L., Bergholt, M.S., Dwyer, B.J., Stevens, M.M., Faulds, K., Forbes, S.J., Campbell, C.J., 2017. Raman spectroscopy and regenerative medicine: a review. *npj Regen. Med.* 2, 1–9. doi:10.1038/s41536-017-0014-3
- Emmert, U.L.M., Either, A.R.P., Urri, R.O.B., Eber, K.L.W., Chmidt, T.H.S., Umpter, J.O.H.N.P.S., Artmann, A.N.H., 2013. Diclofenac: new data on chronic toxicity and bioconcentration in fish 32, 442–452. doi:10.1002/etc.2085
- Encinas, Á., Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Oropesa, A., 2013. Combination of black-light photocatalysis and ozonation for emerging contaminants degradation in secondary effluents. *Chem. Eng. Technol.* 36, 492–499. doi:10.1002/ceat.201200311
- Ericson, H., Thorsén, G., Kumblad, L., 2010. Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquat. Toxicol.* 99, 223–231. doi:10.1016/j.aquatox.2010.04.017
- Eslami, A., Amini, M.M., Asadi, A., Safari, A.A., Daglioglu, N., 2020. Photocatalytic degradation of ibuprofen and naproxen in water over NS-TiO₂ coating on polycarbonate: Process modeling and intermediates identification. *Inorg. Chem. Commun.* 115, 107888. doi:10.1016/j.inoche.2020.107888
- Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149, 631–642. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.073
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C., 2015. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 25, 1–29. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003
- Falas, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H.R., Ledin, A., la Cour Jansen, J., 2012. Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals 46, 1167–1175. doi:10.1016/j.watres.2011.12.003
- Fan, G., Ning, R., Luo, J., Zhang, J., Hua, P., Guo, Y., Li, Z., 2020a. Visible-light-driven photocatalytic degradation of naproxen by Bi-modified titanate nanobulks: Synthesis, degradation pathway and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 386, 112108. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112108
- Fan, G., Ning, R., Luo, J., Zhang, J., Hua, P., Guo, Y., Li, Z., 2020b. Visible-light-driven photocatalytic degradation of naproxen by Bi-modified titanate nanobulks: Synthesis, degradation pathway and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 386, 112108. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112108
- Fan, G., Zhan, J., Luo, J., Zhang, J., Chen, Z., You, Y., 2019. Photocatalytic degradation of naproxen by a H₂O₂-modified titanate nanomaterial under visible light irradiation. *Catal. Sci. Technol.* 9, 4614–4628. doi:10.1039/c9cy00965e

- Fan, J.C., Chang, S.L., Xie, Z., 2013. ZnO-Based Light-Emitting Diodes.
- Fang, T.H., Nan, F.H., Chin, T.S., Feng, H.M., 2012. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1435–1444. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.04.008
- Fathinia, M., Khataee, A., 2015. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: Mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. *Appl. Catal. A Gen.* 491, 136–154. doi:10.1016/j.apcata.2014.10.049
- Fatta-Kassinos, Despo, Meric, S., Nikolaou, A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275. doi:10.1007/s00216-010-4300-9
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I., K?mmerer, K., 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 85, 693–709. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.082
- Feito, R., Valcárcel, Y., Catalá, M., 2012. Biomarker assessment of toxicity with miniaturised bioassays: Diclofenac as a case study. *Ecotoxicology* 21, 289–296. doi:10.1007/s10646-011-0790-2
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122–159. doi:10.1016/j.aquatox.2005.09.009
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. Lo, Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55, 359–370. doi:10.1016/S0147-6513(02)00082-9
- Fourie, T., Cromarty, D., Duncan, N., Wolter, K., Naidoo, V., 2015. The safety and pharmacokinetics of Carprofen, flunixin and phenylbutazone in the cape vulture (*Gyps coprotheres*) following oral exposure. *PLoS One* 10, 1–12. doi:10.1371/journal.pone.0141419
- Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D., 2010. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* 99, 398–406. doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.014
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63, 515–582. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- Fukahori, S., Fujiwara, T., 2014. Modeling of sulfonamide antibiotic removal by TiO₂/high-silica zeolite HSZ-385 composite. *J. Hazard. Mater.* 272, 1–9. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.02.028
- Gan, J., Lu, X., Wu, J., Xie, S., Zhai, T., Yu, M., Zhang, Z., Mao, Y., Chi, S., Wang, I., Shen, Y., Tong, Y., 2013. photoelectrochemical performance of 3, 1–7. doi:10.1038/srep01021
- Gao, R., Stark, J., Bahnemann, D.W., Rabani, J., 2002. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148,

- 387–391. doi:10.1016/S1010-6030(02)00066-7
- Gao, Y.Q., Gao, N.Y., Chu, W.H., Yang, Q.L., Yin, D.Q., 2017. Kinetics and mechanistic investigation into the degradation of naproxen by a UV/chlorine process. *RSC Adv.* 7, 33627–33634. doi:10.1039/c7ra04540a
- Gaw, S., Thomas, K. V., Hutchinson, T.H., 2014. Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 369. doi:10.1098/rstb.2013.0572
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1–12. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- Gharoy Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M.H., Shahtahmassebi, N., Khojastehpour, M., Maddahi, P., 2015. Preparation and Characterization of PVA/ZnO Nanocomposite. *J. Food Process. Preserv.* 39, 1442–1451. doi:10.1111/jfpp.12363
- Ghuman, K.K., Wood, T.E., Hoch, L.B., Charles A. Mims, Ozin, G.A., Singh, V.C., 2015. Illuminating CO₂ reduction on frustrated Lewis pair surfaces: investigating the role of surface hydroxides and oxygen vacancies on. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 14623–14635. doi:10.1039/C5CP02613J
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J.C., Estrada, K.L., Chávez, A., Jiménez Cisneros, B., 2010. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere* 81, 1437–1445. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.09.006
- Ginebreda, A., Muñoz, I., de Alda, M.L., Brix, R., López-Doval, J., Barceló, D., 2010. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environ. Int.* 36, 153–162. doi:10.1016/j.envint.2009.10.003
- Gnanasekaran, L., Hemamalini, R., Ravichandran, K., 2015. Synthesis and characterization of TiO₂ quantum dots for photocatalytic application. *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 589–594. doi:10.1016/j.jscs.2015.05.002
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C., Lifshin, E., 1981. Electron-Beam-Specimen Interactions, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. doi:10.1007/978-1-4613-3273-2_3
- Gonzalez-Valls, I., Lira-Cantu, M., 2009. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: A review. *Energy Environ. Sci.* 2, 19–34. doi:10.1039/b811536b
- Graaff, M.S. De, Vieno, N.M., Kujawa-roeleveld, K., Zeeman, G., Temmink, H., 2010. Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification-anammox in vacuum collected black water. *Water Res.* 45, 375–383. doi:10.1016/j.watres.2010.08.023
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., Hernández, F., 2012. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* 87, 453–462. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.025
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alae, M., Smyth, S.A., 2014. Occurrence and fate of

- antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Sci. Total Environ.* 473–474, 235–243. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.008
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S., 2012. Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Adv.* 2, 6380–6388. doi:10.1039/c2ra20340e
- Haap, T., Triebkorn, R., Köhler, H.R., 2008. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: Immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere* 73, 353–359. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.062
- Habibi, M.H., Hassanzadeh, A., Mahdavi, S., 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172, 89–96. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.11.009
- Han, G., Wang, L., Pei, C., Shi, R., Liu, B., Zhao, H., Yang, H., Liu, S., 2014. Size-dependent optical properties and enhanced visible light photocatalytic activity of wurtzite CdSe hexagonal nanoflakes with dominant {0 0 1} facets. *J. Alloys Compd.* 610, 62–68. doi:10.1016/j.jallcom.2014.04.164
- Han, S., Choi, Kyungho, Kim, J., Ji, K., Kim, S., Ahn, B., Yun, J., Choi, Kyungho, Khim, J.S., Zhang, X., Giesy, J.P., 2010. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquat. Toxicol.* 98, 256–264. doi:10.1016/j.aquatox.2010.02.013
- Hanamoto, S., Hasegawa, E., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H., 2016. Modeling the fate of a photoproduct of ketoprofen in urban rivers receiving wastewater treatment plant effluent. *Sci. Total Environ.* 573, 810–816. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.189
- Hanamoto, S., Kawakami, T., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H., 2014. Evaluation of the photolysis of pharmaceuticals within a river by 2 year field observations and toxicity changes by sunlight. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16, 2796–2803. doi:10.1039/c4em00448e
- Hao, R., Xiao, X., Zuo, X., Nan, J., Zhang, W., 2012. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *J. Hazard. Mater.* 209–210, 137–145. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.01.006
- Hapeshi, E., Achilleos, A., Kassinos, D., Xekoukoulotakis, N.P., Hapeshi, E., Michael, C., Mantzavinos, D., Vasquez, M.I., 2009. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. *Water Res.* 44, 1737–1746. doi:10.1016/j.watres.2009.11.044
- Haritha, E., Roopan, S.M., Madhavi, G., Elango, G., Al-Dhabi, N.A., Arasu, M.V., 2016. Green chemical approach towards the synthesis of SnO₂ NPs in argument with photocatalytic degradation of diazo dye and its kinetic studies. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 162, 441–447. doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.07.010
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Fathinia, M., 2017. Degradation of mixture of three pharmaceuticals by photocatalytic ozonation in the presence of

- TiO₂/montmorillonite nanocomposite: Simultaneous determination and intermediates identification. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1964–1976. doi:10.1016/j.jece.2017.03.032
- Hatoum, R., Potier, O., Roques-Carmes, T., Lemaitre, C., Hamieh, T., Toufaily, J., Horn, H., Borowska, E., 2019. Elimination of micropollutants in activated sludge reactors with a special focus on the effect of biomass concentration. *Water (Switzerland)* 11, 1–21. doi:10.3390/w11112217
- He, Z., Zhou, J., 2013. Synthesis, Characterization, and Activity of Tin Oxide Nanoparticles: Influence of Solvothermal Time on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Mod. Res. Catal.* 02, 13–18. doi:10.4236/mrc.2013.23a003
- Heberer, T., 2002. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 266, 175–189. doi:10.1016/S0022-1694(02)00165-8
- Henderson, M.A., 2011. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66, 185–297. doi:10.1016/j.surfrep.2011.01.001
- Herrmann, J.M., 2010. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216, 85–93. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.05.015
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96. doi:10.1021/cr00033a004
- Hu, L., Flanders, P.M., Miller, P.L., Strathmann, T.J., 2007. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 41, 2612–2626. doi:10.1016/j.watres.2007.02.026
- Huang, B., Lin, J., 2012. Chemical Core – shell structure of zinc oxide / indium oxide nanorod based hydrogen sensors. *Sensors Actuators B. Chem.* 174, 389–393. doi:10.1016/j.snb.2012.08.065
- Hudec, R., Božeková, L., Tisoňová, J., 2012. Consumption of three most widely used analgesics in six European countries. *J. Clin. Pharm. Ther.* 37, 78–80. doi:10.1111/j.1365-2710.2011.01256.x
- Huerta, B., Rodriguez-Mozaz, S., Nannou, C., Nakis, L., Ruhí, A., Acuña, V., Sabater, S., Barcelo, D., 2016. Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in biofilm from a waste water treatment plant-impacted river. *Sci. Total Environ.* 540, 241–249. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.049
- Hushek, G., Hansen, P.D., Maurer, H.H., Krengel, D., Kayser, A., 2004. Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environ. Toxicol.* 19, 226–240. doi:10.1002/tox.20015
- Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P., 2013. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts* 3, 189–218. doi:10.3390/catal3010189
- Ijpelaar, G.F., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., van Leerdam, R.C., Metz, D.H., Knol, A.H., Fulmer, A., Krijnen, S., 2010. Comparison of low pressure and medium pressure UV lamps for UV/H₂O₂ treatment of natural waters containing micro pollutants. *Ozone Sci. Eng.* 32, 329–337. doi:10.1080/01919512.2010.508017
- Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A., Gajda-Schranz, K., 2014.

- Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity. *Sci. Total Environ.* 472, 178–184. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.119
- Iovino, P., Chianese, S., Canzano, S., Prisciandaro, M., Musmarra, D., 2017. Photodegradation of diclofenac in wastewaters. *Desalin. Water Treat.* 61, 293–297. doi:10.5004/dwt.2016.11063
- Ivetić, T.B., Finčur, N.L., Abramović, B.F., Dimitrievska, M., Štrbac, G.R., Čajko, K.O., Miljević, B.B., Đačanin, L.R., Lukić-Petrović, S.R., 2016. Environmentally friendly photoactive heterojunction zinc tin oxide nanoparticles. *Ceram. Int.* 42, 3575–3583. doi:10.1016/j.ceramint.2015.10.169
- Ivetić, T.B., Finčur, N.L., Čačanin, L.R., Abramović, B.F., Lukić-Petrović, S.R., 2015. Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes. *Mater. Res. Bull.* 62, 114–121. doi:10.1016/j.materresbull.2014.11.001
- Jallouli, N., Elghniji, K., Hentati, O., Ribeiro, A.R., Silva, A.M.T., Ksibi, M., 2016. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *J. Hazard. Mater.* 304, 329–336. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.045
- Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L.M., Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Faria, J.L., Hentati, O., Silva, A.M.T., Ksibi, M., 2018. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chem. Eng. J.* 334, 976–984. doi:10.1016/j.cej.2017.10.045
- Jang, E.S., Won, J.H., Hwang, S.J., Choy, J.H., 2006. Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity. *Adv. Mater.* 18, 3309–3312. doi:10.1002/adma.200601455
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D., 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.* 45, 1165–1176. doi:10.1016/j.watres.2010.11.010
- Jiang, C., Geng, J., Hu, H., Ma, H., Gao, X., Ren, H., 2017. Impact of selected non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals on microbial community assembly and activity in sequencing batch reactors. *PLoS One* 12, 1–16. doi:10.1371/journal.pone.0179236
- Jiménez-Salcedo, M., Monge, M., Tena, M.T., 2019a. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO₂/UV and g-C₃N₄/visible light: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 215, 605–618. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.10.053
- Jiménez-Salcedo, M., Monge, M., Tena, M.T., 2019b. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO₂/UV and g-C₃N₄/visible light: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 215, 605–618. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.10.053

- Jinkai, Z., 2007. MODIFIED TITANIUM DIOXIDE (TiO_2) PHOTOCATALYSTS FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN WASTEWATER FOR THE DEGREE OF PhD OF ENGINEERING. NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE.
- Jones-Lepp, T.L., Sanchez, C., Alvarez, D.A., Wilson, D.C., Taniguchi-Fu, R.L., 2012. Point sources of emerging contaminants along the Colorado River Basin: Source water for the arid Southwestern United States. *Sci. Total Environ.* 430, 237–245. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.053
- Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res.* 36, 5013–5022. doi:10.1016/S0043-1354(02)00227-0
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39, 3139–3152. doi:10.1016/j.watres.2005.05.031
- Jung, S.C., Bang, H.J., Lee, H., Kim, H., Ha, H.H., Yu, Y.H., Park, Y.K., 2020. Degradation behaviors of naproxen by a hybrid TiO_2 photocatalyst system with process components. *Sci. Total Environ.* 708, 135216. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135216
- Jusman, Y., Ng, S.C., Abu Osman, N.A., 2014. Investigation of CPD and HMDS sample preparation techniques for cervical cells in developing computer-aided screening system based on FE-SEM/EDX. *Sci. World J.* 2014. doi:10.1155/2014/289817
- K'oreje, K.O., Vergeynst, L., Ombaka, D., De Wispelaere, P., Okoth, M., Van Langenhove, H., Demeestere, K., 2016. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. *Chemosphere* 149, 238–244. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.095
- Kallio, J., Lahti, M., 2010. Metabolites of the Aquatic Pollutant Diclofenac in Fish Bile 7213–7219.
- Kanakaraju, D., 2013. Photochemical and solar degradation of pharmaceuticals in water. James Cook University.
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manage.* 219, 189–207. doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.103
- Kanakaraju, D., Motti, C.A., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2016. Solar photolysis versus TiO_2 -mediated solar photocatalysis: a kinetic study of the degradation of naproxen and diclofenac in various water matrices. *Environ. Sci. Pollut. Res.* doi:10.1007/s11356-016-6906-8
- Kanakaraju, D., Motti, C.A., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2015. TiO_2 photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. *Chemosphere* 139, 579–588. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.070
- Kanna, M., Wongnawa, Æ.S., Buddee, S., Dilokkhunakul, Æ.K., 2010. Amorphous titanium dioxide: a recyclable dye remover for water treatment 162–170. doi:10.1007/s10971-009-2072-5
- Karazhanov, S.Z., Ravindran, P., Vajeeston, P., Ulyashin, A., Finstad, T.G., Fjellvåg, H., 2007. Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76, 1–13.

- doi:10.1103/PhysRevB.76.075129
- Kaur, A., Umar, A., Kansal, S.K., 2016. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Appl. Catal. A Gen.* 510, 134–155. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.008
- Kayani, M., Parry, J.M., Vickery, S., F.Dodds2, P., 2010. Review Article. *Environ. Mol. Mutagen.* 405, 391–405. doi:10.1002/em
- Kazeminezhad, I., Sadollahkhani, A., 2016. Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, 4206–4215. doi:10.1007/s10854-016-4284-0
- Kermia, A.E.B., Fouial-Djebbar, D., Trari, M., 2016. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. *Comptes Rendus Chim.* 19, 963–970. doi:10.1016/j.crci.2016.05.005
- Khan, M.M., Adil, S.F., Al-Mayouf, A., 2015. Metal oxides as photocatalysts. *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 462–464. doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003
- Khan, M.M., Ansari, S.A., Pradhan, D., Ansari, M.O., Han, D.H., Lee, J., Cho, M.H., 2014. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A* 2, 637–644. doi:10.1039/c3ta14052k
- Khan, S., Falekar, M.H., Pathak, B., 2015. Nanomaterial for photocatalysis and their application in environmental clean-up. *Int. J. Curr. Res.* 7, 20850–20865.
- Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W.H., Abrishami, M.E., Yousefi, R., 2011. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sci.* 13, 251–256. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024
- Kim, M.K., Zoh, K.D., 2016. Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environ. Eng. Res.* 21, 319–332. doi:10.4491/eer.2016.115
- Kim, S.H., Lee, S.W., Lee, G.M., Lee, B.T., Yun, S.T., Kim, S.O., 2016. Monitoring of TiO₂-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater and leachate. *Chemosphere* 143, 106–114. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.006
- Kimura, K., Hara, H., Watanabe, Y., 2007. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3708–3714. doi:10.1021/es061684z
- Kisch, H., 2013. Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52, 812–847. doi:10.1002/anie.201201200
- Koch, M., Timbrell, P., Lamb, R., 1995. The influence of film coating on pellet properties. *Semicond. Sci. Technol.* 10, 1523–1527. doi:10.1081/PDT-120002231
- Kolahalam, L.A., Kasi Viswanath, I. V., Diwakar, B.S., Govindh, B., Reddy, V., Murthy, Y.L.N., 2019. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Mater. Today Proc.* 18, 2182–2190. doi:10.1016/j.matpr.2019.07.371
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 49, 1–14. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010
- Kosjek, T., Perko, S., Heath, E., Kralj, B., Žigon, D., 2011. Application of complementary

- mass spectrometric techniques to the identification of ketoprofen phototransformation products. *J. Mass Spectrom.* 46, 391–401. doi:10.1002/jms.1906
- Kovacic, M., Perisic, D.J., Biosic, M., Kusic, H., Babic, S., Bozic, A.L., 2016. RESEARCH ARTICLE UV photolysis of diclofenac in water ; kinetics , degradation pathway and environmental aspects. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 14908–14917. doi:10.1007/s11356-016-6580-x
- Kudlek, E., Bohdziewicz, J., Dudziak, M., 2015. Photocatalytic oxidation of carbamazepine in the aquatic environment Slovak Society of Chemical Engineering Institute of Chemical and Environmental Engineering 42 nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, in: Engineering, I. of C. and E. (Ed.), . Slovak University of Technology in Bratislava.
- Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges 90, 2354–2366. doi:10.1016/j.jenvman.2009.01.023
- Kümmerer, K., 2007. Sustainable from the very beginning: Rational design of molecules by life cycle engineering as an important approach for green pharmacy and green chemistry. *Green Chem.* 9, 899–90. doi:10.1039/b618298b
- Kwak, K., Ji, K., Kho, Y., Kim, P., Lee, J., Ryu, J., Choi, K., 2018. Chronic toxicity and endocrine disruption of naproxen in freshwater waterfleas and fish, and steroidogenic alteration using H295R cell assay. *Chemosphere* 204, 156–162. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.035
- Kwiatkowski, M., 2017. ZnO(core)/TiO₂(shell) composites: influence of TiO₂ microstructure, N-doping and decoration with Au nanoparticles on photocatalytic and photoelectrochemical activity. Université de Bourgogne Franche-Comté, France University of Warsaw, Poland.
- Lacina, P., Mravcová, L., Vávrová, M., 2013. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection for the analysis of selected drug residues in wastewater and surface water. *J. Environ. Sci. (China)* 25, 204–212. doi:10.1016/S1001-0742(12)60006-0
- Langford, K.H., Thomas, K. V., 2009. Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. *Environ. Int.* 35, 766–770. doi:10.1016/j.envint.2009.02.007
- LaPara, T.M., Konopka, A., Nakatsu, C.H., Alleman, J.E., 2001. Thermophilic aerobic treatment of a synthetic wastewater in a membrane-coupled bioreactor. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 26, 203–209. doi:10.1038/sj.jim.7000110
- Lee, C.S., Kim, I.D., Lee, J.H., 2013. Selective and sensitive detection of trimethylamine using ZnO-In₂O₃ composite nanofibers. *Sensors Actuators, B Chem.* 181, 463–470. doi:10.1016/j.snb.2013.02.008
- Lei, Z. dong, Wang, J. jun, Wang, L., Yang, X. yu, Xu, G., Tang, L., 2016. Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons. *J. Hazard. Mater.* 312, 298–306. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.044
- Levine, L.H., Richards, J.T., Coutts, J.L., Soler, R., Maxik, F., Wheeler, R.M., 2011. Feasibility

- of ultraviolet-light-emitting diodes as an alternative light source for photocatalysis. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 61, 932–940. doi:10.1080/10473289.2011.596746
- Li, Q., Wang, P., Chen, L., Gao, H., Wu, L., 2016. Acute toxicity and histopathological effects of naproxen in zebrafish (*Danio rerio*) early life stages. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 18832–18841. doi:10.1007/s11356-016-7092-4
- Li, S., Cui, J., Wu, X., Zhang, X., Hu, Q., Hou, X., 2019. Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation 373, 408–416. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.03.102
- Li, W., Yu, R., Li, M., Guo, N., Yu, H., Yu, Y., 2019. Photocatalytical degradation of diclofenac by Ag-BiOI-rGO: Kinetics, mechanisms and pathways. *Chemosphere* 218, 966–973. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.185
- Li, Y., Jindal, R., Choi, K., Kho, Y.L., de Bullen, P.G., 2012. Pharmaceutical Residues in Wastewater Treatment Plants and Surface Waters in Bangkok. *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste* 16, 88–91. doi:10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000099
- Li, Z., Xiang, X., Li, M., Ma, Y., Wang, J., Liu, X., 2015. Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 119, 74–80. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.04.031
- Liang, R., Luo, S., Jing, F., Shen, L., Qin, N., Wu, L., 2015. A simple strategy for fabrication of Pd@MIL-100(Fe) nanocomposite as a visible-light-driven photocatalyst for the treatment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 240–248. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.009
- Liang, S., Xiao, K., Mo, Y., Huang, X., 2012. A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling. *J. Memb. Sci.* 394–395, 184–192. doi:10.1016/j.memsci.2011.12.040
- Lin, L., Jiang, W., Bechelany, M., Nasr, M., Jarvis, J., Schaub, T., Sapkota, R.R., Miele, P., Wang, H., Xu, P., 2019. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere* 220, 921–929. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.184
- Lin, W.C., Chen, H.C., Ding, W.H., 2005. Determination of pharmaceutical residues in waters by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1065, 279–285. doi:10.1016/j.chroma.2004.12.081
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Res.* 39, 2219–2228. doi:10.1016/j.watres.2005.04.003
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., Nakata, K., 2014. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 8751–8760. doi:10.1039/c3cp55317e
- Liu, F., Nielsen, A.H., Vollertsen, J., 2019. Sorption and degradation potential of pharmaceuticals in sediments from a stormwater retention pond. *Water (Switzerland)* 11. doi:10.3390/w11030526

- Liu, Y., Gorla, C.R., Liang, S., Emanetoglu, N., Lu, Y., Shen, H., Wraback, M., 2000. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *J. Electron. Mater.* 29, 69–74. doi:10.1007/s11664-000-0097-1
- Loddo, V., Bellardita, M., Camera-Roda, G., Parrino, F., Palmisano, L., 2018. Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Photocatalytic Membranes and Photocatalytic Membrane Reactors. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3
- Lolić, A., Paíga, P., Santos, L.H.M.L.M., Ramos, S., Correia, M., Delerue-Matos, C., 2015. Assessment of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawaters of North of Portugal: Occurrence and environmental risk. *Sci. Total Environ.* 508, 240–250. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.11.097
- Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2016. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environ. Int.* doi:10.1016/j.envint.2016.09.014
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 6475–6487. doi:10.1016/j.watres.2013.08.024
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4115–4126. doi:10.1016/j.watres.2010.05.032
- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., Lettieri, T., 2018. Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List, Joint Research Center. doi:10.2760/614367
- López-Serna, R., Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Petrović, M., Barceló, D., 2013. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environ. Pollut.* 174, 305–315. doi:10.1016/j.envpol.2012.11.022
- Loridant, S., 2021. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts. *Catal. Today* 373, 98–111. doi:10.1016/j.cattod.2020.03.044
- Lu, M.C., Chen, Y.Y., Chiou, M.R., Chen, M.Y., Fan, H.J., 2016. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. *Waste Manag.* 55, 257–264. doi:10.1016/j.wasman.2016.03.029
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- Lv, J., Kako, T., Li, Z., Zou, Z., Ye, J., 2010. Synthesis and photocatalytic activities of NaNbO₃ rods modified by In₂O₃ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 114, 6157–6162. doi:10.1021/jp906550t
- Madhavan, J., Grieser, F., Ashokkumar, M., 2010. Combined advanced oxidation

- processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* 178, 202–208. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.064
- Madikizela, L.M., Muthwa, S.F., Chimuka, L., 2014. Determination of triclosan and ketoprofen in river water and wastewater by solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *South African J. Chem.* 67, 143–150.
- Mahdavi, R., Ashraf Talesh, S.S., 2017. The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method. *Ultrason. Sonochem.* 39, 504–510. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.05.012
- Majumder, A., Gupta, B., Gupta, A.K., 2019a. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environ. Res.* 176, 108542. doi:10.1016/j.envres.2019.108542
- Majumder, A., Gupta, B., Gupta, A.K., 2019b. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environ. Res.* 176, 108542. doi:10.1016/j.envres.2019.108542
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018
- Marchlewicz, A., Guzik, U., Smulek, W., Wojcieszynska, D., 2017. Exploring the degradation of ibuprofen by bacillus thuringiensis B1(2015b): The new pathway and factors affecting degradation. *Molecules* 22. doi:10.3390/molecules22101676
- Marco-Urrea, E., Pérez-Trujillo, M., Blánquez, P., Vicent, T., Caminal, G., 2010. Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR. *Bioresour. Technol.* 101, 2159–2166. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.019
- Martín-Sómer, M., Pablos, C., van Grieken, R., Marugán, J., 2017. Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. *Appl. Catal. B Environ.* 215, 1–7. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.048
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 40–47. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.068
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera López, S., de Bustamante, I., 2016. The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: A kinetics study. *Sci. Total Environ.* 559, 232–241. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.131
- Martínez, C., Canle L., M., Fernández, M.I., Santaballa, J.A., Faria, J., 2011. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Appl. Catal. B Environ.* 107, 110–118. doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.003
- Martínez, C., Vilariño, S., Fernández, M.I., Faria, J., Canle, M.L., Santaballa, J.A., 2013a. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 142–143, 633–646. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.018
- Martínez, C., Vilariño, S., Fernández, M.I., Faria, J., Canle, M.L., Santaballa, J.A., 2013b.

- Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 142–143, 633–646. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.018
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., 2015a. Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere* 134, 133–140. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.093
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., 2015b. Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 10298–10308. doi:10.1007/s11356-015-4217-0
- McRae, N., Glover, C.N., Burket, S.R., Brooks, B.W., Gaw, S., 2017. Acute exposure to an environmentally relevant concentration of diclofenac elicits oxidative stress in the culturally important galaxiid fish *Galaxias maculatus*. *Environ. Toxicol.* 37, 224–235. doi:10.1002/etc.3948
- Mehra, M., Sharma, T.R., College, K.G.K.D., 2012. Photo catalytic degradation of two commercial dyes in aqueous phase using photo catalyst TiO₂. *Adv. Appl. Sci. Res.* 3, 849–853.
- Melvin, S.D., Cameron, M.C., Lanctôt, C.M., 2014. Individual and mixture toxicity of pharmaceuticals naproxen, carbamazepine, and sulfamethoxazole to Australian striped marsh frog tadpoles (*Limnodynastes peronii*). *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A Curr. Issues* 77, 337–345. doi:10.1080/15287394.2013.865107
- Méndez-Arriaga, F., Gimenez, J., Esplugas, S., 2008. Photolysis and TiO₂ photocatalytic treatment of naproxen: Degradation, mineralization, intermediates and toxicity. *J. Adv. Oxid. Technol.* 11, 435–444. doi:10.1515/jaots-2008-0302
- Méndez-Arriaga, F., Maldonado, M.I., Gimenez, J., Esplugas, S., Malato, S., 2009. Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catal. Today* 144, 112–116. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.028
- Mendoza, A., Aceña, J., Pérez, S., López de Alda, M., Barceló, D., Gil, A., Valcárcel, Y., 2015. Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital wastewater: A case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard. *Environ. Res.* 140, 225–241. doi:10.1016/j.envres.2015.04.003
- Miao, S., Zhang, H., Cui, S., Yang, J., 2020. Improved photocatalytic degradation of ketoprofen by Pt/MIL-125(Ti)/Ag with synergetic effect of Pt-MOF and MOF-Ag double interfaces: Mechanism and degradation pathway. *Chemosphere* 257, 127123. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127123
- Miranda-garcía, N., Suárez, S., Maldonado, M.I., Malato, S., Sánchez, B., 2014a. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catal. Today* 230, 27–34. doi:10.1016/j.cattod.2013.12.048
- Miranda-garcía, N., Suárez, S., Maldonado, M.I., Malato, S., Sánchez, B., 2014b. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catal. Today* 230, 27–34. doi:10.1016/j.cattod.2013.12.048
- Mistry, B. V., Avasthi, D.K., Joshi, U.S., 2016. Tuning of optical and electrical properties of wide band gap Fe:SnO₂/Li:NiO p–n junctions using 80 MeV oxygen ion beam. *Appl.*

- Phys. A Mater. Sci. Process. 122. doi:10.1007/s00339-016-0518-5
- Mlunguza, N.Y., Ncube, S., Nokwethemba Mahlambi, P., Chimuka, L., Madikizela, L.M., 2019. Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies. *J. Environ. Chem. Eng.* doi:10.1016/j.jece.2019.103142
- Mompelat, S., Thomas, O., Le Bot, B., 2011. Contamination levels of human pharmaceutical compounds in French surface and drinking water. *J. Environ. Monit.* 13, 2929–2939. doi:10.1039/c1em10335k
- Montoya, J.F., Peral, J., Salvador, P., 2012. Commentary on the article: "A new kinetic model for heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide: Case of non-specific adsorption considering back reaction, by S. Valencia, F. Cataño, L. Rios, G. Restrepo and J. Marín, published in *Applied Catalysis. Appl. Catal. B Environ.* 111–112, 649–650. doi:10.1016/j.apcatb.2011.10.027
- Morasch, B., 2013. Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer. *Environ. Pollut.* 173, 133–137. doi:10.1016/j.envpol.2012.10.014
- Mozaffari, A.A., Derakhshanfar, A., Alinejad, A., Morovati, M., 2010. A comparative study on the adverse effects of flunixin, ketoprofen and phenylbutazone in miniature donkeys: Haematological, biochemical and pathological findings. *N. Z. Vet. J.* 58, 224–228. doi:10.1080/00480169.2010.69295
- Mozia, S., 2010. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep. Purif. Technol.* 73, 71–91. doi:10.1016/j.seppur.2010.03.021
- Mu, J., Chen, B., Zhang, M., Guo, Z., Zhang, P., Zhang, Z., Sun, Y., Shao, C., Liu, Y., 2012. Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃-TiO₂ nanofiber heteroarchitectures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 424–430. doi:10.1021/am201499r
- Mugunthan, E., Saidutta, M.B., Jagadeeshbabu, P.E., 2019. Photocatalytic activity of ZnO-WO₃ for diclofenac degradation under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 383, 111993. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111993
- Mugunthan, E., Saidutta, M.B., Jagadeeshbabu, P.E., 2018. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 10, 322–330. doi:10.1016/j.enmm.2018.07.012
- Murdoch, R.W., Hay, A.G., 2015. The biotransformation of ibuprofen to trihydroxyibuprofen in activated sludge and by *Variovorax* Ibu-1. *Biodegradation* 26, 105–113. doi:10.1007/s10532-015-9719-4
- Muruganandham, M., Suri, R.P.S., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G.J., Wu, J.J., Swaminathan, M., 2014. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Int. J. Photoenergy* 2014. doi:10.1155/2014/821674
- Musa, K.A.K., Matxain, J.M., Eriksson, L.A., 2007. Mechanism of Photoinduced Decomposition of Ketoprofen 1735–1743.
- Naidoo, V., Wolter, K., Cromarty, D., Diekmann, M., Duncan, N., Meharg, A.A., Taggart,

- M.A., Venter, L., Cuthbert, R., 2010. Toxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs to Gyps vultures: A new threat from ketoprofen. *Biol. Lett.* 6, 339–341. doi:10.1098/rsbl.2009.0818
- Nakata, K., Fujishima, A., 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13, 169–189. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- Novakovic, M., Strbac, G., Petrovic, M., Strbac, D., Mihajlovic, I., 2020. Decomposition of pharmaceutical micropollutant–diclofenac by photocatalytic nanopowder mixtures in aqueous media: effect of optimization parameters, identification of intermediates and economic considerations. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 55. doi:10.1080/10934529.2019.1701895
- Ohno, T., Tokieda, K., Higashida, S., Matsumura, M., 2003. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Appl. Catal. A Gen.* 244, 383–391. doi:10.1016/S0926-860X(02)00610-5
- Ohtani, B., 2013. Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts, New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis. Elsevier B.V. doi:10.1016/B978-0-444-53872-7.00006-6
- Ökte, A.N., Resat, M.S., Inel, Y., 2000. Quantum yields and relative photonic efficiencies of substituted 1,3-dihydroxybenzenes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 134, 59–70. doi:10.1016/S1010-6030(00)00246-X
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141–4166. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061
- Ollis, D.F., 2005. Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach. *J. Phys. Chem. B* 109, 2439–2444. doi:10.1021/jp040236f
- Ong, C.B., Ng, L.Y., Mohammad, A.W., 2018. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 536–551. doi:10.1016/j.rser.2017.08.020
- Osorio, V., Larrañaga, A., Aceña, J., Pérez, S., Barceló, D., 2016. Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. *Sci. Total Environ.* 540, 267–277. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.06.143
- Özgür, Ü.D., Avrutin, V., Morkoç, H., 2013. Zinc oxide materials and devices grown by MBE, Molecular Beam Epitaxy. doi:10.1016/B978-0-12-387839-7.00016-6
- Packer, J.L., Werner, J.J., Latch, D.E., McNeill, K., Arnold, W.A., 2003. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquat. Sci.* 65, 342–351. doi:10.1007/s00027-003-0671-8
- Paganini, M.C., Giorgini, A., Gonçalves, N.P.F., Gionco, C., Bianco Prevot, A., Calza, P., 2019. New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement. *Catal. Today* 328, 230–234. doi:10.1016/j.cattod.2018.10.054
- Paíga, P., Delerue-Matos, C., 2016. Determination of pharmaceuticals in groundwater collected in five cemeteries' areas (Portugal). *Sci. Total Environ.* 569–570, 16–22.

doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.090

- Paíga, P., Santos, L.H.M.L.M., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J.G., Delerue-Matos, C., 2016. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Sci. Total Environ.* 573, 164–177. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.089
- Palviainen, M.J., Junnikkala, S., Raekallio, M., Meri, S., Vainio, O., 2015. Activation of complement system in kidney after ketoprofen-induced kidney injury in sheep. *Acta Vet. Scand.* 57, 2–7. doi:10.1186/s13028-015-0106-2
- Pap, Z., 2011. Synthesis, morpho-structural characterization and environmental application of titania photocatalysts obtained by rapid crystallization 1–95.
- Parida, K.M., Parija, S., 2006. Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiated zinc oxide. *Sol. Energy* 80, 1048–1054. doi:10.1016/j.solener.2005.04.025
- Parolini, M., Binelli, A., 2012. Sub-lethal effects induced by a mixture of three non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. *Ecotoxicology* 21, 379–392. doi:10.1007/s10646-011-0799-6
- Parolini, M., Binelli, A., Provini, A., 2011. Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 1586–1594. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.04.025
- Pawar, K.K., Patil, V.L., Tarwal, N.L., Harale, N.S., Kim, J.H., Patil, P.S., 2018. Facile green synthesis of In₂O₃ bricks and its NO₂ gas sensing properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 14508–14518. doi:10.1007/s10854-018-9585-z
- Peng, X., Ou, W., Wang, C., Wang, Z., Huang, Q., Jin, J., Tan, J., 2014. Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Sci. Total Environ.* 490, 889–898. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.068
- Peng, Y.P., Liu, C.C., Chen, K.F., Huang, C.P., Chen, C.H., 2021. Green synthesis of nano-silver-titanium nanotube array (Ag/TNA) composite for concurrent ibuprofen degradation and hydrogen generation. *Chemosphere* 264, 128407. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128407
- Pereira, A., Silva, L., Laranjeiro, C., Lino, C., Pena, A., 2020. Selected pharmaceuticals in different aquatic compartments: Part I—Source, fate and occurrence. *Molecules* 25. doi:10.3390/molecules25051026
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2014. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 72, 3–27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053
- Petrović, M., Škrbić, B., Živančev, J., Ferrando-Climent, L., Barcelo, D., 2014. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia. *Sci. Total Environ.* 468–469, 415–428. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.079
- Píškova, V., Tasbihi, M., Vávrová, M., Štanger, U.L., 2015. Photocatalytic degradation of β -blockers by using immobilized titania/silica on glass slides. *J. Photochem. Photobiol.*

- A Chem. 305, 19–28. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.02.014
- Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C., Calamari, D., 2006. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2442–2447. doi:10.1021/es051715a
- Prášková, E., Štěpánová, S., Chromcová, L., Plhalová, L., Voslářová, E., Pištěková, V., Prokeš, M., Svobodová, Z., 2013. The effects of subchronic exposure to ketoprofen on early developmental stages of common carp. *Acta Vet. Brno* 82, 343–347. doi:10.2754/avb201382030343
- Prášková, E., Živná, D., Štěpánová, S., Ševčíková, M., Blahová, J., Maršálek, P., Široká, Z., Voslářová, E., Svobodová, Z., 2012. and embryonic stages of *Danio rerio* 33, 72–76.
- Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G.L., Malato, S., 2012. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *J. Hazard. Mater.* 211–212, 131–137. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.008
- Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.* 47, 3931–3946. doi:10.1016/j.watres.2012.09.058
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J.L., Budzinski, H., Elbaz-Poulichet, F., 2006. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized mediterranean catchment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5282–5288. doi:10.1021/es060528p
- Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* 43, 831–841. doi:10.1016/j.watres.2008.11.043
- Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R., 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 171–192. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001
- Ralphs, K., Hardacre, C., James, S.L., 2013. Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7701–7718. doi:10.1039/c3cs60066a
- Ray, S.K., Dhakal, D., Lee, S.W., 2018. Rapid degradation of naproxen by AgBr-A-NiMoO₄ composite photocatalyst in visible light: Mechanism and pathways. *Chem. Eng. J.* 347, 836–848. doi:10.1016/j.cej.2018.04.165
- Regmi, C., Kshetri, Y.K., Pandey, R.P., Lee, S.W., 2018. Visible-light-driven S and W co-doped dendritic BiVO₄ for efficient photocatalytic degradation of naproxen and its mechanistic analysis. *Mol. Catal.* 453, 149–160. doi:10.1016/j.mcat.2018.05.008
- Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., Gohar, N.D., 2009. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *J. Hazard. Mater.* 170, 560–569. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.064
- Reif, R., Suárez, S., Omil, F., Lema, J.M., 2008. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221, 511–

517. doi:10.1016/j.desal.2007.01.111
- Reza, K.M., Kurny, A., Gulshan, F., 2017. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl. Water Sci.* 7, 1569–1578. doi:10.1007/s13201-015-0367-y
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2011. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 83, 4616–4648. doi:10.1021/ac200915r
- Rihaymee, L.M.A. Al, 2013. Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanoparticles by Metal Deposition. University of Babylon -College of Science.
- Rizzo, L., Meric, S., Guida, M., Kassinos, D., Belgiorno, V., 2009. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Res.* 43, 4070–4078. doi:10.1016/j.watres.2009.06.046
- Rodriguez-Rodriguez, C.E., Jelić, A., Llorca, M., Farré, M., Caminal, G., Petrović, M., Barceló, D., Vicent, T., 2011. Solid-phase treatment with the fungus *Trametes versicolor* substantially reduces pharmaceutical concentrations and toxicity from sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 5602–5608. doi:10.1016/j.biortech.2011.02.029
- Rodríguez, E.M., Márquez, G., León, E.A., Álvarez, P.M., Amat, A.M., Beltrán, F.J., 2013. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *J. Environ. Manage.* 127. doi:10.1016/j.jenvman.2013.04.024
- Rosal, R., Rodríguez, A., Gonzalo, M.S., García-Calvo, E., 2008. Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* 84, 48–57. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.003
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res.* 44, 578–588. doi:10.1016/j.watres.2009.07.004
- Roscher, J., Vogel, M., Karst, U., 2016. Identification of ultraviolet transformation products of diclofenac by means of liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1457, 59–65. doi:10.1016/j.chroma.2016.06.027
- Sacco, O., Murcia, J.J., Lara, A.E., Hernández-Laverde, M., Rojas, H., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., Vaiano, V., 2020. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107. doi:10.1016/j.mssp.2019.104839
- Salaeh, S., Juretic Perisic, D., Biosic, M., Kusic, H., Babic, S., Lavrencic Stangar, U., Dionysiou, D.D., Loncaric Bozic, A., 2016. Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects. *Chem. Eng. J.* 304, 289–302. doi:10.1016/j.cej.2016.06.083
- Salgado, R., Noronha, J.P., Oehmen, A., Carvalho, G., Reis, M.A.M., 2010. Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. *Water Sci. Technol.* 62, 2862–2871. doi:10.2166/wst.2010.985

- Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Noronha, J.P., 2013. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 516–527. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.039
- Sangami, G., Dharmaraj, N., 2012. UV-visible spectroscopic estimation of photodegradation of rhodamine-B dye using tin(IV) oxide nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97, 847–852. doi:10.1016/j.saa.2012.07.068
- Santos, L.H.M.L.M., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment 175, 45–95. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.100
- Santos, L.H.M.L.M., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Delerue-Matos, C., Pena, A., Barceló, D., Montenegro, M.C.B.S.M., 2013. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci. Total Environ.* 461–462, 302–316. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.04.077
- Sarasidis, V.C., Plakas, K. V., Patsios, S.I., Karabelas, A.J., 2014. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. *Chem. Eng. J.* 239, 299–311. doi:10.1016/j.cej.2013.11.026
- Saravanan, R., Gupta, V.K., Narayanan, V., Stephen, A., 2013. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *J. Mol. Liq.* 181, 133–141. doi:10.1016/j.molliq.2013.02.023
- Saravanan, R., Shankar, H., Rajasudha, G., Stephen, A., Narayanan, V., 2011. Photocatalytic degradation of organic dye using nano ZnO. *Int. J. Nanosci.* 10, 253–257. doi:10.1142/S0219581X11007867
- Sarkar, S., Chakraborty, S., Bhattacharjee, C., 2015. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 121, 263–270. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.02.035
- Sarzi-Puttini, P., Atzeni, F., Lanata, L., Bagnasco, M., 2013. Efficacy of ketoprofen vs. ibuprofen and diclofenac: A systematic review of the literature and meta-analysis. *Clin. Exp. Rheumatol.* 31, 731–738.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R.D., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquat. Toxicol.* 68, 141–150. doi:10.1016/j.aquatox.2004.03.014
- SEPA, 2021. Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2019. godinu.
- Shao, H., Zhao, X., Wang, Yanbin, Mao, R., Wang, Yan, Qiao, M., Zhao, S., Zhu, Y., 2017. Synergetic activation of peroxymonosulfate by Co₃O₄ modified g-C₃N₄ for enhanced degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 218, 810–818. doi:10.1016/j.apcatb.2017.07.016
- Shao, M., Chen, H., Shen, M., Chen, W., 2017. Synthesis and photocatalytic properties of

- In2O3 micro/nanostructures with different morphologies. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 529, 503–507. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.06.022
- Shrestha, R.K., Alavalapati, J.R.R., Kalmbacher, R.S., 2004. Exploring the potential for silvopasture adoption in south-central Florida: An application of SWOT-AHP method. *Agric. Syst.* 81, 185–199. doi:10.1016/j.agsy.2003.09.004
- Shvydkiv, O., 2012. Microphotochemistry – a New Resources-Efficient Synthesis Tool Approach.
- Silva, C.G., Faria, J.L., 2009. Anatase vs. rutile efficiency on the photocatalytic degradation of clofibric acid under near UV to visible irradiation. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 705–711. doi:10.1039/b817364h
- Sim, W.J., Lee, J.W., Oh, J.E., 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environ. Pollut.* 158, 1938–1947. doi:10.1016/j.envpol.2009.10.036
- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., Alder, A.C., 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environ. Pollut.* 158, 3054–3064. doi:10.1016/j.envpol.2010.06.013
- Singh, K.P., Rai, P., Singh, A.K., Verma, P., Gupta, S., 2014. Occurrence of pharmaceuticals in urban wastewater of north Indian cities and risk assessment. *Environ. Monit. Assess.* 186, 6663–6682. doi:10.1007/s10661-014-3881-8
- Skompska, M., Zarębska, K., 2014. Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates—a review. *Electrochim. Acta* 127, 467–488. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.049
- Smijs, T.G., Pavel, S., 2011. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 4, 95–112. doi:10.2147/nsa.s19419
- Sokół, A., Borowska, K., Karpińska, J., 2017. Investigating the influence of some environmental factors on the stability of paracetamol, naproxen, and diclofenac in simulated natural conditions. *Polish J. Environ. Stud.* 26, 293–302. doi:10.15244/pjoes/64310
- Song, J., Baek, S., Lim, S., 2008. Effect of hydrothermal reaction conditions on the optical properties of ZnO nanorods. *Phys. B Condens. Matter* 403, 1960–1963. doi:10.1016/j.physb.2007.10.337
- Song, K., Mohseni, M., Taghipour, F., 2016. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Res.* 94, 341–349. doi:10.1016/j.watres.2016.03.003
- Sousa, M.A., Gonçalves, C., Cunha, E., Hajšlová, J., Alpendurada, M.F., 2011. Cleanup strategies and advantages in the determination of several therapeutic classes of pharmaceuticals in wastewater samples by SPE-LC-MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 807–822. doi:10.1007/s00216-010-4297-0
- Spongberg, A.L., Witter, J.D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., Perez, G., 2011. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Res.* 45, 6709–6717. doi:10.1016/j.watres.2011.10.004

- Sreekanth, D., Sivaramakrishna, D., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., 2009. Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresour. Technol.* 100, 2534–2539. doi:10.1016/j.biortech.2008.11.028
- Stanić, B., Novaković, M., Sremački, M., Mihajlović, I., Miloradov, M.V., 2018. Procena biokompatibilnosti metode za fotokatalitičku razgradnju nesteroidnih antiinflamatornih lekova u procesu prečišćavanja otpadnih voda, in: Konferencija Otpadne Vode, Komunalni Čvrsti Otpad i Opasan Otpad. pp. 135–139.
- Stasinakis, A.S., Mermigka, S., Samaras, V.G., Farmaki, E., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1574–1583. doi:10.1007/s11356-011-0661-7
- Štengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., 2009. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 114, 217–226. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.09.025
- Straub, J.O., Stewart, K.M., 2007. Deterministic and probabilistic acute-based environmental risk assessment for naproxen for Western Europe. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 795–806. doi:10.1897/06-212R.1
- Štrbac, D., Aggelopoulos, C.A., Štrbac, G., Dimitropoulos, M., Novaković, M., Ivetić, T., Yannopoulos, S.N., 2018. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Process Saf. Environ. Prot.* 113. doi:10.1016/j.psep.2017.10.007
- Strenn, B., Clara, M., Gans, O., Kreuzinger, N., 2004. Investigations on the Behaviour of Selected Pharmaceuticals During Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.* 50, 269–276.
- Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.D., Silvana Vianna Rodrigues, Baumann, W., 1999. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* 225, 135–141. doi:10.1016/S0048-9697(98)00339-8
- Suárez, S., Reif, R., Lema, J.M., Omil, F., 2012. Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: Influence of T, SRT and recirculation ratio. *Chemosphere* 89, 164–171. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.05.094
- Subedi, B., Lee, S., Moon, H.B., Kannan, K., 2014. Emission of artificial sweeteners, select pharmaceuticals, and personal care products through sewage sludge from wastewater treatment plants in Korea. *Environ. Int.* 68, 33–40. doi:10.1016/j.envint.2014.03.006
- Suchea, M., Katsarakis, N., Christoulakis, S., Nikolopoulou, S., Kiriakidis, G., 2006. Low temperature indium oxide gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 118, 135–141. doi:10.1016/j.snb.2006.04.020
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q., 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Res.* 44, 417–426. doi:10.1016/j.watres.2009.07.010
- Suman Raj, D.S., Anjaneyulu, Y., 2005. Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical

- treatment. *Process Biochem.* 40, 165–175. doi:10.1016/j.procbio.2003.11.056
- Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X., Yu, C.P., 2014. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. *J. Hazard. Mater.* 277, 69–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.056
- Sun, Z., He, J., Kumbhar, A., Fang, J., Hill, C., Hill, C., Carolina, N., 2010. Nonaqueous Synthesis and Photoluminescence of ITO Nanoparticles 26, 4246–4250. doi:10.1021/la903316b
- Szabó, R.K., Megyeri, C.S., Illés, E., Gajda-Schrantz, K., Mazellier, P., Dombi, A., 2011. Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere* 84, 1658–1663. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.012
- Tammina, S.K., Mandal, B.K., 2016. Tyrosine mediated synthesis of SnO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity towards Violet 4 BSN dye. *J. Mol. Liq.* 221, 415–421. doi:10.1016/j.molliq.2016.05.079
- Tan, B., Zhang, X., Li, Y., Chen, H., Ye, X., Wang, Y., Ye, J., 2017. Anatase TiO₂ Mesocrystals: Green Synthesis, In Situ Conversion to Porous Single Crystals, and Self-Doping Ti³⁺ for Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Removal of NO. *Chem. - A Eur. J.* 23, 5478–5487. doi:10.1002/chem.201605294
- Tan, C., Gao, N., Fu, D., Deng, J., Deng, L., 2016. Efficient degradation of paracetamol with nanoscaled magnetic CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of. *Sep. Purif. Technol.* doi:10.1016/j.seppur.2016.11.016
- Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P.E., Lévy, F., 1994. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* 75, 2042–2047. doi:10.1063/1.356306
- Taxe-Wuersch, A., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2005. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Res.* 39, 1761–1772. doi:10.1016/j.watres.2005.03.003
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245–3260. doi:10.1016/S0043-1354(98)00099-2
- Tewari, S., Jindal, R., Kho, Y.L., Eo, S., Choi, K., 2013. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. *Chemosphere* 91, 697–704. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.042
- Thalla, A.K., Vannarath, A.S., 2020. Occurrence and environmental risks of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in urban wastewater in the southwest monsoon region of India. *Environ. Monit. Assess.* 192, 1–13. doi:10.1007/s10661-020-08576-9
- Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., Roopan, S.M., 2019. Nanoparticle characterization techniques, Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles. Elsevier Inc. doi:10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1061–1068. doi:10.1021/es025834r
- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Analytical development for analysis of pharmaceuticals

- in water samples by SPE and GC-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 627–635. doi:10.1007/s00216-007-1251-x
- Topp, E., Hendel, J.G., Lapen, D.R., Chapman, R., 2008. Fate of the nonsteroidal anti-inflammatory drug naproxen in agricultural soil receiving liquid municipal biosolids. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 2005–2010. doi:10.1897/07-644.1
- Topuz, E., Traber, J., Sigg, L., Talinli, I., 2015. Agglomeration of Ag and TiO₂ nanoparticles in surface and wastewater: Role of calcium ions and of organic carbon fractions. *Environ. Pollut.* 204, 313–323. doi:10.1016/j.envpol.2015.05.034
- Tran, N.H., Hu, J., Ong, S.L., 2013. Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC-MS/MS and isotope dilution. *Talanta* 113, 82–92. doi:10.1016/j.talanta.2013.03.072
- Tran, N.H., Reinhard, M., Gin, K.Y.H., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review. *Water Res.* 133, 182–207. doi:10.1016/j.watres.2017.12.029
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H.R., Schwaiger, J., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 68, 151–166. doi:10.1016/j.aquatox.2004.03.015
- Uddin, M.T., 2014. Metal Oxide Heterostructures for Efficient Photocatalysts. Dr. Thierry Toupance 6–18.
- Uheida, A., Mohamed, A., Belaqziz, M., Nasser, W.S., 2019. Photocatalytic degradation of Ibuprofen, Naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO₂-NH₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 212, 110–118. doi:10.1016/j.seppur.2018.11.030
- Umar, M., Abdul Aziz, H., 2013. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water by Polyoxometalates. *Org. Pollut. -Monitoring, Risk Treat.* 195–208.
- Valente, J.P.S., Padilha, P.M., Florentino, A.O., 2006. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂. *Chemosphere* 64, 1128–1133. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.11.050
- Vamathevan, V., Tse, H., Amal, R., Low, G., McEvoy, S., 2001. Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. *Catal. Today* 68, 201–208. doi:10.1016/S0920-5861(01)00301-7
- Vanmaekelbergh, D., Van Vugt, L.K., 2011. ZnO nanowire lasers. *Nanoscale* 3, 2783–2800. doi:10.1039/c1nr00013f
- Vazquez-Roig, P., Andreu, V., Blasco, C., Picó, Y., 2012. Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego-Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Sci. Total Environ.* 440, 24–32. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.036
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2012a. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and

- environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 430, 109–118. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.055
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012b. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Sci. Total Environ.* 429, 123–155. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.028
- Verlicchi, P., Zambello, E., 2015. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. *Sci. Total Environ.* 538, 750–767. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.108
- Verlicchi, P., Zambello, E., Al Aukidy, M., 2013. Removal of pharmaceuticals by conventional wastewater treatment plants, 2nd ed, *Comprehensive Analytical Chemistry*. Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/B978-0-444-62657-8.00008-2
- Vieno, N., Sillanpää, M., 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environ. Int.* doi:10.1016/j.envint.2014.03.021
- Villarin Jimenez, J., 2017. Assessing the degradation and transformation of emerging pollutants submitted to TiO₂ photocatalysis by high-resolution mass spectrometry techniques Are we posing a new hazard to the environment? Assessing the degradation and transformation of emerging. University of Barcelona.
- Vinu, R., Madras, G., 2010. Environmental remediation by photocatalysis. *J. Indian Inst. Sci.* 90, 189–230.
- Vishnuganth, M.A., Remya, N., Kumar, M., Selvaraju, N., 2016. Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO₂-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis. *J. Environ. Manage.* 181, 201–207. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.016
- Vulava, V.M., Cory, W.C., Murphey, V.L., Ulmer, C.Z., 2016. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. *Sci. Total Environ.* 565, 1063–1070. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.132
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.F., 2011. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ. Chem. Lett.* 9, 103–114. doi:10.1007/s10311-009-0253-7
- Wan, L., Sheng, J., Chen, H., Xu, Y., 2013. Different recycle behavior of Cu²⁺ and Fe³⁺ ions for phenol photodegradation over TiO₂ and WO₃. *J. Hazard. Mater.* 262, 114–120. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.08.002
- Wan, Q., Lin, C.L., Yu, X.B., Wang, T.H., 2004. Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 84, 124–126. doi:10.1063/1.1637939
- Wang, C., Rabani, J., Bahnemann, D.W., Dohrmann, J.K., 2002. Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts 148, 169–176.
- Wang, F., Wang, Y., Feng, Y., Zeng, Y., Xie, Z., Zhang, Q., Su, Y., Chen, P., Liu, Y., Yao, K., Lv, W., Liu, G., 2018. Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and

- carbon quantum dots co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen. *Appl. Catal. B Environ.* 221, 510–520. doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.055
- Wang, H., Xie, C., Zhang, W., Cai, S., Yang, Z., Gui, Y., 2007. Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *J. Hazard. Mater.* 141, 645–652. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.021
- Wang, J., Zhao, S. qi, Zhang, M. ya, He, B. shu, 2018. Targeted eco-pharmacovigilance for ketoprofen in the environment: Need, strategy and challenge. *Chemosphere* 194, 450–462. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.020
- Wang, L., Peng, Y., Nie, X., Pan, B., Ku, P., Bao, S., 2016. Gene response of CYP360A, CYP314, and GST and whole-organism changes in *Daphnia magna* exposed to ibuprofen. *Comp. Biochem. Physiol. Part - C Toxicol. Pharmacol.* 179, 49–56. doi:10.1016/j.cbpc.2015.08.010
- Wang, X., Tang, Y., Chen, Z., Lim, T.T., 2012. Highly stable heterostructured Ag-AgBr/TiO₂ composite: A bifunctional visible-light active photocatalyst for destruction of ibuprofen and bacteria. *J. Mater. Chem.* 22, 23149–23158. doi:10.1039/c2jm35503e
- Wang, Y., Li, X., Lu, G., Chen, G., Chen, Y., 2008. Synthesis and photo-catalytic degradation property of nanostructured-ZnO with different morphology. *Mater. Lett.* 62, 2359–2362. doi:10.1016/j.matlet.2007.12.019
- Wang, Y., Yang, Q., Wang, X., Yang, J., Dai, Y., He, Y., Chen, W., Zhang, W., 2019. Photocatalytic degradation of rhodamin B and diclofenac sodium on hollow hierarchical microspheres of BiOBr modified with sepiolite and polyvinyl pyrrolidone (PVP). *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 244, 12–22. doi:10.1016/j.mseb.2019.04.005
- Wang, Z., Saxena, S.K., Zha, C.S., 2002. In situ x-ray diffraction and Raman spectroscopy of pressure-induced phase transformation in spinel Zn₂TiO₄. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66, 241031–241036. doi:10.1103/PhysRevB.66.024103
- Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z., 2009. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.* 164, 154–160. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.140
- Wen, Z., Wang, G., Lu, W., Wang, Q., Zhang, Q., Li, J., 2007. Enhanced photocatalytic properties of mesoporous SnO₂ induced by low concentration ZnO doping. *Cryst. Growth Des.* 7, 1722–1725. doi:10.1021/cg060801z
- Wenhua, L., Hong, L., Sao'an, C., Jianqing, Z., Chunan, C., 2000. Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 131, 125–132. doi:10.1016/S1010-6030(99)00232-4
- Williamson, G.K., Hall, W.H., 1953. X-Ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metall.* 1, 22–31. doi:https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6
- Wojcieszynska, D., Guzik, U., 2020. Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 104, 1849–1857. doi:10.1007/s00253-019-10343-x
- Wong, C.C., Chu, W., 2003. The direct photolysis and photocatalytic degradation of

- alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* 50, 981–987. doi:10.1016/S0045-6535(02)00640-9
- Wu, S., Cao, H., Yin, S., Liu, X., Zhang, X., 2009. Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO₂ nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* 113, 17893–17898. doi:10.1021/jp9068762
- Wu, Z., Fang, J., Xiang, Y., Shang, C., Li, X., Meng, F., Yang, X., 2016. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways. *Water Res.* 104, 272–282. doi:10.1016/j.watres.2016.08.011
- Xi, G., Ye, J., 2010. Ultrathin SnO₂ nanorods: Template- and surfactant-free solution phase synthesis, growth mechanism, optical, gas-Sensing, and surface adsorption properties. *Inorg. Chem.* 49, 2302–2309. doi:10.1021/ic902131a
- Xie, R.C., Shang, J.K., 2007. Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *J. Mater. Sci.* 42, 6583–6589. doi:10.1007/s10853-007-1506-0
- Xu, J., Pan, Q., Shun, Y., Tian, Z., 2000. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 66, 277–279. doi:10.1016/S0925-4005(00)00381-6
- Xu, L., Ma, X., Niu, J., Chen, J., Zhou, C., 2019. Removal of trace naproxen from aqueous solution using a laboratory-scale reactive flow-through membrane electrode. *J. Hazard. Mater.* 379, 120692. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.05.085
- Yadav, M.S.P., Neghi, N., Kumar, M., Varghese, G.K., 2018. Photocatalytic-oxidation and photo-persulfate-oxidation of sulfadiazine in a laboratory-scale reactor : Analysis of catalyst support , oxidant dosage , removal-rate and degradation pathway. *J. Environ. Manage.* 222, 164–173. doi:10.1016/j.jenvman.2018.05.052
- Yang, Z., Lv, L., Dai, Y., Xv, Z., Qian, D., 2010. Synthesis of ZnO-SnO₂ composite oxides by CTAB-assisted co-precipitation and photocatalytic properties. *Appl. Surf. Sci.* 256, 2898–2902. doi:10.1016/j.apsusc.2009.11.047
- Yansheng, L.I., Zhenhua, J., Nan, Y., Hong, G.A.O., 2009a. Regeneration of nano-ZnO photocatalyst by the means of soft-mechanochemical ion exchange method. *J. Environ. Sci.* 21, S69–S72. doi:10.1016/S1001-0742(09)60040-1
- Yansheng, L.I., Zhenhua, J., Nan, Y., Hong, G.A.O., 2009b. Regeneration of nano-ZnO photocatalyst by the means of soft-mechanochemical ion exchange method. *J. Environ. Sci.* 21, S69–S72. doi:10.1016/S1001-0742(09)60040-1
- Yao, X., Hu, X., Liu, Y., Wang, X., Hong, X., Chen, X., Pillai, S.C., Dionysiou, D.D., Wang, D., 2020. Simultaneous photocatalytic degradation of ibuprofen and H₂ evolution over Au/sheaf-like TiO₂ mesocrystals. *Chemosphere* 261, 127759. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127759
- Yarema, M., Pichler, S., Kriegner, D., Stangl, J., Yarema, O., Kirchsclager, R., Tollabimazraehno, S., Humer, M., Ha, D., 2012. From Highly Monodisperse Indium and Indium Tin Colloidal Nanocrystals to Self-Assembled Indium Tin Oxide Nanoelectrodes 4113–4121.
- Yasuda, T., Obata, Y., Sato, M., Segawa, Y., 2008. Epitaxial growth of ZnO by sol-gel method. *J. Korean Phys. Soc.* 53, 2921–2924. doi:10.3938/jkps.53.2921

- Ye, M., Zhou, H., Zhang, T., Zhang, Y., Shao, Y., 2013. Preparation of SiO₂@Au@TiO₂ core-shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* 226, 209–216. doi:10.1016/j.cej.2013.04.064
- 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. *Appl. Catal. B Environ.* doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.040
- Yin, S., Fujishiro, Y., Wu, J., Aki, M., Sato, T., 2003. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *J. Mater. Process. Technol.* 137, 45–48. doi:10.1016/S0924-0136(02)01065-8
- Yu, J.C., Zhang, L., Yu, J., 2002. Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ with a bicrystalline framework. *Chem. Mater.* 14, 4647–4653. doi:10.1021/cm0203924
- Yuan, C., Hung, C.H., Li, H.W., Chang, W.H., 2016. Photodegradation of ibuprofen by TiO₂ co-doping with urea and functionalized CNT irradiated with visible light - Effect of doping content and pH. *Chemosphere* 155, 471–478. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.04.055
- Zai, J., Zhu, J., Qian, X., 2013. and nanocubes : tunable ligand-assisted synthesis and 735–745. doi:10.1039/c2ta00750a
- Zdarta, J., Jankowska, K., Wyszowska, M., Kijeńska-Gawrońska, E., Zgoła-Grześkowiak, A., Pinelo, M., Meyer, A.S., Moszyński, D., Jesionowski, T., 2019. Robust biodegradation of naproxen and diclofenac by laccase immobilized using electrospun nanofibers with enhanced stability and reusability. *Mater. Sci. Eng. C* 103. doi:10.1016/j.msec.2019.109789
- Zhang, H., Zhang, P., Ji, Y., Tian, J., Du, Z., 2015. Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Chem. Eng. J.* 262, 1108–1115. doi:10.1016/j.cej.2014.10.019
- Zhang, M., Sheng, G., Fu, J., An, T., Wang, X., Hu, X., 2005. Novel preparation of nanosized ZnO-SnO₂ with high photocatalytic activity by homogeneous co-precipitation method. *Mater. Lett.* 59, 3641–3644. doi:10.1016/j.matlet.2005.06.037
- Zhang, Q., Chou, T.P., Russo, B., Jenekhe, S.A., Cao, G., 2008. Polydisperse aggregates of ZnO nanocrystallites: A method for energy-conversion-efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 18, 1654–1660. doi:10.1002/adfm.200701073
- Zhang, W., Zhou, L., Shi, J., Deng, H., 2017. Fabrication of novel visible-light-driven AgI/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for diclofenac degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 496, 167–176. doi:10.1016/j.jcis.2017.02.022
- Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., Liu, R., 2014. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Sci. Rep.* 4, 4–11. doi:10.1038/srep04596
- Zhang, Y., Geißen, S.U., Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in

- wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73, 1151–1161. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086
- Zhang, Yiping, Yang, Y., Zhang, Yan, Zhang, T., Ye, M., 2012. Heterogeneous oxidation of naproxen in the presence of α -MnO₂ nanostructures with different morphologies. *Appl. Catal. B Environ.* 127, 182–189. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.014
- Zhang, Z., Shao, C., Li, X., Zhang, L., Xue, H., Wang, C., Liu, Y., 2010. Electrospun nanofibers of ZnO-SnO₂ heterojunction with high photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 114, 7920–7925. doi:10.1021/jp100262q
- Zhang, Z.G., Wang, X.X., Zhang, J., Yu, M., Zhang, J.C., Zhang, H. Di, Long, Y.Z., 2018. Recent advances in 1D micro- and nanoscale indium oxide structures. *J. Alloys Compd.* 752, 359–375. doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.188
- Zhao, J.L., Ying, G.G., Liu, Y.S., Chen, F., Yang, J.F., Wang, L., Yang, X.B., Stauber, J.L., Warne, M.S.J., 2010. Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the pearl river system, South China. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 1377–1384. doi:10.1002/etc.161
- Zhao, X., Qu, J., Liu, H., Qiang, Z., Liu, R., Hu, C., 2009. Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 91, 539–545. doi:10.1016/j.apcatb.2009.06.025
- Zheng, X., Shen, Z.P., Shi, L., Cheng, R., Yuan, D.H., 2017. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water treatment: Configurations and influencing factors. *Catalysts* 7. doi:10.3390/catal7080224
- Zhu, G., Feng, Sheng, Feng, Shanshan, Zhang, Z., 2019. One-pot synthesis of C-dots/UiO-66-NH₂ with enhanced photocatalytic activity for degrading ketoprofen. *Mater. Lett.* 246, 36–39. doi:10.1016/j.matlet.2019.02.105
- Zhu, S., Wang, D., 2017. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Adv. Energy Mater.* 7, 1–24. doi:10.1002/aenm.201700841
- Ziylan, A., Ince, N.H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.* 187, 24–36. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.057
- Zorita, S., Mårtensson, L., Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Sci. Total Environ.* 407, 2760–2770. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.030

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
Примена нових наноструктурних фотокатализатора у разградњи активних супстанци одабраних фармацеутика у акватичном матриксу
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
Факултет техничких наука, Департман за заштиту животне средине и заштите на раду, Лабораторија за мониторинг животне и радне средине Природно-математички факултет, Департман за физику, Универзитет у Новом Саду
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије: Доктор наука – Инжењерство заштите животне средине Пројекат у оквиру кога је извршена већина истраживања: Синтеза и примена нових наноструктурних материјала за разградњу органских полутаната из процедурних вода комуналних депонија у Војводини.
1. Опис података
1.1 Врста студије <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> <u>Докторска дисертација</u>
1.2 Врсте података а) квантитативни б) квалитативни
1.3. Начин прикупљања података а) анкете, упитници, тестови б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи в) генотипови: навести врсту _____ г) административни подаци: навести врсту _____ д) узорци ткива: навести врсту _____ ђ) снимци, фотографије: навести врсту <u>Снимци анализираних наноструктурних материјала</u>

применом различитих физичких техника

e) текст, навести врсту **Преглед доступне литературе**

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати **Лабораторијске анализе**

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

a) Excel фајл, датотека **.xlsx**

b) SPSS фајл, датотека _____

c) PDF фајл, датотека **.pdf**

d) Текст фајл, датотека **.docx**

e) JPG фајл, датотека **.jpg, .tif**.

f) Остало, датотека **Origin**

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

a) број варијабли **око 100**

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) **300**

1.3.3. Поновљена мерења

a) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

a) временски размак између поновљених мера је _____

б) варијабле које се више пута мере односе се на _____

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као _____

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

a) 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 фотокатализа, аналитичке методе, синтеза

б) корелационо истраживање, навести тип _____

ц) анализа текста, навести тип Прикупљање података анализом доступне литературе

д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

Рендгенска дифракциона анализа (XRD), скенирајућа електронска микроскопија, енергетско дисперзивна спектроскопија, одређивање активне површине (BET анализа), раманова спектроскопија, УВ-Вис-НИР спектрометрија, течна хроматографија високих перформанси са диодним детектором (HPLC DAD), гасно-масена хроматографија (GC-MS), анализатор укупног органског угљеника (TOC), УВ-ВИС спектрофотометар, рН метар.

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 поређењем експерименталних и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу извршена је унакрсним поређењем појединачних и сумарних вредности у матрици са вредностима из иницијалне базе података.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса <https://www.cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

a) 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

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? _____

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:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
- б) Подаци су анонимизирани
- ц) Остало, навести шта

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство – некомерцијално – без прераде

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Младенка Новаковић, мејл адреса: mladenkanovakovic@uns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Младенка Новаковић, мејл адреса: mladenkanovakovic@uns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Младенка Новаковић, мејл адреса: mladenkanovakovic@uns.ac.rs