



Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i  
zaštitu životne sredine



Maria M. Savanović

Proučavanje efikasnosti fotorazgradnje odabranih aktivnih  
komponenta lekova primenom različitih tipova fotoreaktora:  
identifikacija i procena toksičnosti nastalih intermedijera

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2023.





Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i  
zaštitu životne sredine



Proučavanje efikasnosti fotorazgradnje odabranih aktivnih  
komponenta lekova primenom različitih tipova fotoreaktora:  
identifikacija i procena toksičnosti nastalih intermedijera

Doktorska disertacija

Mentor:

Prof. dr Nemanja Banić

Kandidat:

MSc Maria Savanović

Novi Sad, 2023.



Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za analitičku hemiju, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu i Laboratoriji za ćelijske kulture Instituta za onkologiju Vojvodine, Sremska Kamenica. Temu disertacije pod naslovom „Proučavanje efikasnosti fotorazgradnje odabranih aktivnih komponenata lekova primenom različitih tipova fotoreaktora: identifikacija i procena toksičnosti nastalih intermedijera” predložio je **dr Nemanja Banić**. Tokom izrade ove disertacije naučio me je da je cena uspeha težak rad, posvećenost poslu, i odlučnost pa bilo pobedili ili izgubili, damo sve od sebe zadatku koji je pred nama. Posebno mu se zahvaljujem na ustupljenim reaktorima bez kojih izrada ove disertacije ne bi bila moguća.

Duboko se zahvaljujem **dr Aleksandru Đorđeviću**, na interesovanju i sugestijama koje su značajno uticale na kvalitet ove disertacije. Takođe, koristim priliku da mu se zahvalim na divnoj saradnji u okviru Pokrajinskog projekta.

Zahvaljujem se **dr Jeleni Molnar Jazić**, na pruženoj vrhunskoj stručnoj pomoći i izuzetnim savetima koje mi je pružila tokom pisanja ove disertacije. Zahvaljujem joj se na iskazanom interesovanju za moju doktorsku disertaciju.

Veliku zahvalnost dugujem **dr Sanji Belić** na stručnoj pomoći, za sve razgovore, podršku, deljenje mudrosti i na izuzetnim savetima koje mi je pružila tokom pisanja ove disertacije. Hvala joj za kolegijalnost i nesebičnu podršku još od osnovnih studija.

Veliko hvala **dr Stevanu Armakoviću** i **dr Sanji Armaković** na pruženoj stručnoj pomoći, interesovanju i sugestijama koje su bile od velike koristi tokom izrade i pisanja ove disertacije. Hvala vam za sva detaljna naučna objašnjenja iz oblasti molekuskog modelovanja koja su bila od velikog značaja za kvalitet ove disertacije.

Takođe se zahvaljujem **dr Dragani Četojević-Simin**, na ukazanom gostoprimstvu, izvanrednim uslovima za rad, kvalitetnim savetima tokom izrade i pisanja ove disertacije i divnoj saradnji. Hvala joj što je uvek bila spremna da svoje znanje iz oblasti toksičnosti nesebično prenese na mene.

Hvala **dr Urošu Gašiću**, na saradnji, što se uključio u izradu ove disertacije i time obezbedio značajne rezultate vezane za istraživanja ove disertacije. Hvala mu na srdačnoj pomoći koju mi je pružio prilikom tumačenja mehanizama razgradnje.

Hvala farmaceutu **Marini Golubović**, za sve savete o lekovima i sve informacije koje su bile od izuzetnog značaja za realizaciju disertacije. Takođe se zahvaljujem mojoj kolegini **MSc Jovani Merča** za nesebičnu pomoć i dragocene savete o lekovima koje mi je pružila kada mi je to bilo potrebno tokom izrade disertacije.

Veliko hvala farmaceutskim kompanijama **Hemofarm A.D.** i **Galenika A.D.** što su u najkraćem roku obezbedili hemikalije koje su bile neophodne za realizaciju ove disertacije.

Ogromnu zahvalost dugujem svojim roditeljima **Marinku** i **Slavici**, i bratu **Marku**. Hvala vam što ste uvek bili tu kada mi je bilo najpotrebnije i što ste uvek verovali u mene.

Najveću zahvalnost, za sve ono najlepše, najvažnije i najiskrenije dugujem svom suprugu **Nikoli**.

Veliko hvala mojoj kumi **Jeleni**, koja je uvek bezrezervno bila uz mene. Bez njenih razgovora, bodrenja i ogromne podrške ovaj put bi bio mnogo teži. Hvala mom kumu **Milanu** koji je još od gimnazijalskih dana verovao u mene. Hvala mu što je doprineo mom napretku kao stručnjaka ali prvenstveno kao čoveka i na tome što mi uvek čuva leđa.

Mojim kolegama i prijateljima hvala za sve, život nekada namesti neverovatne situacije i još neverovatnije ljude.

Disertacija je rađena u okviru projekta „Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine” (ON172042), koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja kao i u okviru Programa naučnoistraživačkog rada Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (broj 451-03-47/2023-01/200125).



*Ovu doktorsku disertaciju posvećujem uspomeni na moju baka Persu*





КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА<sup>1</sup>

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Марија Савановић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Немања Банић, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду
Наслов рада:	Проучавање ефикасности фоторазградње одабраних активних компонената лекова применом различитих типова фотореактора: идентификација и процена токсичности насталих интермедијера
Језик публикације (писмо):	Српски језик (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 253 Поглавља 6 Референци 368 Табела 28 Слика 138 Графикона – Прилога –
Научна област:	Хемија
Ужа научна област (научна дисциплина):	Аналитичка хемија
Кључне речи / предметна одредница:	$\beta$ -блокатори, пеницилини, фотореактори, фоторазградња, ZnO, TiO <sub>2</sub> , утицај матрикса, токсичност, механизам разградње, молекулско моделовање
Резиме на језику рада:	Фармацеутици су продужили животни век људи и излечили милионе људи од смртоносних болести. Овај развој и широка употреба фармацеутика је довела до њихове појаве у животној средини. Окарактерисани као загађујуће материје које се све чешће појављују у

<sup>1</sup> Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

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

5г – Изјава о коришћењу.

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

	<p>животној средини, фармацеутици и њихови остаци су детектовани у скоро свим матриксама животне средине. Међу детектованим фармацеутицима могу се издвојити <math>\beta</math>-блокатори и пеницилини, чије је континуирано испуштање у животну средину довело до њихове акумулације. Стога је потребно пронаћи ефикасне методе за уклањање ових загађујућих материја. С тим циљем, у овој докторској дисертацији примењени су различити виши процеси оксидације за разградњу и елиминацију одабраних <math>\beta</math>-блокатора (метопролол (МЕТ) и пропранолол (ПРО)) и пеницилина (амоксицилин (АМХ) и ампицилин (АМП)). Испитан је утицај конфигурације различитих типова фотореактора (шаржни, цевасти, реактор са падајућим филмом и огледалско плочасти реактор) на ефикасност разградње наведених фармаколошки активних једињења, при чему је ефикасност разградње била највећа у огледалско плочастом реактору. Такође је испитана ефикасност адсорпције и фотокаталитичке разградње МЕТ, ПРО, АМХ и АМП применом комерцијалних катализатора <math>\text{TiO}_2</math> Degussa P25, <math>\text{TiO}_2</math> Hombikat, <math>\text{TiO}_2</math> Wackherr, <math>\text{TiO}_2</math> Kronos и <math>\text{ZnO}</math> под дејством различитих врста зрачења (симулирано сунчево, LED и UV зрачење). Најефикаснија фотокаталитичка разградња МЕТ и ПРО је постигнута применом <math>\text{ZnO}</math>, док у случају АМХ и АМП применом <math>\text{TiO}_2</math> Wackherr. Ефикасност фоторазградње МЕТ и ПРО је била већа у природним водама. Приликом испитивања фотокаталитичке разградње МЕТ и ПРО идентификовано је двадесет и седамнаест интермедијера, респективно, и предложен је механизам њихове разградње применом UHPLC-LTQ Orbitrap MS технике и H-BDE прорачуна. Хепатотоксични ефекат је према испитаним ћелијским линијама (MRC-5, H-4-II-E и HT-29) био благ, док су вредности електрофилности и <math>\text{Alog}P</math> указале на већу токсичност ПРО. Испитан је синергистички ефекат МЕТ-ПРО смеше применом директне фотолизе (експериментално и коришћењем HOMO и LUMO орбитала) и фотокатализе (експериментално и коришћењем MEP и ALIE површина). За све процесе је процењена ефикасност минерализације и детектовани су јонски нуспроизводи који су били ацетати, формијати, хлориди, нитрири и нитрати. Један од циљева докторске дисертације је била оптимизација услова фоторазградње у огледалско плочастом реактору. Оптимизовани су услови разградње (запремина раствора, нагиб огледалске плоче и утицај брзине протока) као и фактори који утичу на фотокаталитичку разградњу (утицај врсте и масене концентрације катализатора, врсте зрачења и почетне концентрације испитиваних једињења) АМХ и АМП. Приликом разградње смеше АМХ-АМП при различитим молским односима супстрата израчунате су константе брзине разградње, коефицијенти корелације и брзина разградње, при чему је брзина разградње била већа за АМХ. Циљ је био испитати ефикасност разградње АМХ применом различитих виших процеса оксидације. Приликом поређења виших процеса оксидације у разградњи и минерализацији АМХ, <math>\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2</math> процес се показао најјефикаснијим.</p>
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	11.02.2021. (Сенат 25.02.2021.)
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	

<p>Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)</p>	<p>Председник: др Александар Ђорђевић, редовни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Ментор: др Немања Банић, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Члан: др Јелена Молнар Јазић, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Члан: др Сања Белић, ванредни професор, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Члан: др Стеван Армаковић, доцент, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Члан: др Драгана Четојевић-Симин, редовни професор и научни саветник, Универзитет Сингидунум, Београд</p>
<p>Напомена:</p>	



UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCES

KEY WORD DOCUMENTATION<sup>2</sup>

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Maria Savanović
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr. Nemanja Banić, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Study of photodegradation efficiency of selected active pharmaceutical compounds using different types of photoreactors: Identification and toxicity assessment of the formed intermediates
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 253 Chapters 6 References 368 Tables 28 Illustrations 138 Graphs – Appendices –
Scientific field:	Chemistry
Scientific subfield (scientific discipline):	Analytical Chemistry
Subject, Key words:	$\beta$ -blockers, penicillins, photoreactors, photodegradation, ZnO, TiO <sub>2</sub> , matrix influence, toxicity, degradation mechanism, molecular modeling
Abstract in English language:	Pharmaceuticals have extended people's lives and cured millions of people from deadly diseases. This development and widespread use of pharmaceuticals has led to their appearance in the environment. Characterized as fast-growing pollutants, pharmaceuticals and their residues have been detected in almost all environmental matrices. Among the detected pharmaceuticals, $\beta$ -blockers and penicillins can be singled out, whose continuous release into the environment has led to their accumulation.

<sup>2</sup> The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

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

5r – Statement on copyright licenses.

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

	<p>Therefore, it is necessary to find effective methods for removing these pollutants. With this aim, in this doctoral dissertation, various advanced oxidation processes were applied for the degradation and elimination of selected <math>\beta</math>-blockers (metoprolol (MET) and propranolol (PRO)) and penicillins (amoxicillin (AMX) and ampicillin (AMP)). The influence of the configuration of different types of photoreactors (batch, annular, falling film, and mirror-plate reactor) on the degradation efficiency of the abovementioned pharmacologically active compounds was examined, with the degradation efficiency being the highest in the mirror-plate reactor. The efficiency of adsorption and photocatalytic degradation of MET, PRO, AMX, and AMP was examined using commercial catalysts TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat, TiO<sub>2</sub> Wackherr, TiO<sub>2</sub> Kronos and ZnO under the influence of different radiation types (simulated solar, LED, and UV radiation). MET and PRO's most efficient photocatalytic degradation was achieved using ZnO, while in the case of AMX and AMP, using TiO<sub>2</sub> Wackherr. The photodegradation efficiency of MET and PRO was higher in natural waters. During the examination of the photocatalytic degradation of MET and PRO, twenty and seventeen intermediates were identified, respectively, and the mechanism of their degradation was proposed using the UHPLC–LTQ OrbiTrap MS technique and H-BDE calculations. The hepatotoxic effect was mild towards examined cell lines (MRC-5, H-4-II-E, and HT-29), while the electrophilicity and AlogP values indicated more significant PRO toxicity. The synergistic effect of the MET-PRO mixture was tested using direct photolysis (experimentally and using HOMO and LUMO orbitals) and photocatalysis (experimentally and using MEP and ALIE surfaces). The mineralization efficiency was evaluated for all processes, and ionic by-products were detected: acetates, formates, chlorides, nitrites, and nitrates. One of the doctoral dissertation's goals was optimizing photodegradation conditions in a mirror-plate reactor. Degradation conditions (solution volume, mirror-plate slope, and flow rate), as well as factors influencing photocatalytic degradation (influence of type and mass concentration of catalyst, radiation type, and initial concentration of tested compounds) of AMX and AMP, were optimized. During the degradation of the AMX-AMP mixture at different substrate mole ratios, the degradation rate constants, correlation coefficients, and degradation rates were calculated, where the degradation rate was higher for AMX. The aim was to examine the efficiency of AMX degradation using different advanced oxidation processes. When comparing the advanced oxidation processes for the degradation and mineralization of AMX, the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process proved to be the most efficient.</p>
Accepted on Scientific Board on:	11.02.2021. (Senat 25.02.2021.)
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Aleksandar Đorđević, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Supervisor: Dr. Nemanja Banić, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Jelena Molnar Jazić, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p>

	<p>Member: Dr. Sanja Belić, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Stevan Armaković, Assistant Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Member: Dr. Dragana Četojević-Simin, Full Professor and Full Research Professor, Singidunum University, Belgrade</p>
Note:	





# SADRŽAJ

<b>1.</b>	<b>UVOD</b> .....	1
<b>2.</b>	<b>TEORIJSKI DEO</b> .....	5
2.1.	Farmakološki aktivna jedinjenja kao zagađujuće materije .....	5
2.2.	Tretmani za uklanjanje farmakološki aktivnih jedinjenja iz vodene sredine.....	10
2.3.	Adsorpciona ravnoteža.....	16
2.4.	Podela viših procesa oksidacije .....	20
2.5.	Direktna i indirektna fotoliza .....	25
2.6.	Razvoj i osnovni pojmovi fotokatalize .....	29
2.7.	Fotokatalitičke reakcije.....	31
2.7.1.	Homogene fotokatalitičke reakcije .....	33
2.7.2.	Heterogene fotokatalitičke reakcije .....	35
2.7.2.1.	Mehanizam heterogenih fotokatalitičkih reakcija.....	37
2.7.2.2.	Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija.....	42
2.7.3.	Uloga H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> u fotolitičkim i fotokatalitičkim reakcijama .....	43
2.7.4.	Uloga O <sub>3</sub> u fotolitičkim i fotokatalitičkim reakcijama .....	45
2.8.	Uloga nanočestica u fotokatalitičkim procesima uklanjanja farmakološki aktivnih jedinjenja.....	47
2.8.1.	Titan(IV)-oksid kao fotokatalizator .....	49
2.8.2.	Cink-oksid kao fotokatalizator.....	53
2.9.	Tipovi konfiguracija fotoreaktora sa veštačkim izvorom zračenja.....	56
2.9.1.	Fotoreaktori sa katalizatorom u suspenziji .....	58
2.9.2.	Fotoreaktori sa katalizatorom u fluidizovanom sloju .....	63
2.9.3.	Fotoreaktori sa imobilisanim katalizatorom .....	65
2.10.	Osobine ispitivanih aktivnih komponenata lekova .....	69
2.10.1.	Metoprolol.....	69
2.10.2.	Propranolol.....	73
2.10.3.	Amoksicilin.....	77
2.10.4.	Ampicilin .....	80
2.11.	Osnovni principi molekuskog modelovanja .....	82
2.12.	Toksičnost farmakološki aktivnih jedinjenja .....	88

<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>91</b>
3.1.	Hemikalije i rastvori .....	91
3.2.	Razgradnja u šaržnom fotoreaktoru .....	93
3.3.	Razgradnja u šaržno recirkulacionim fotoreaktorima .....	95
3.4.	Analitički postupci .....	99
3.5.	Optimizacija HPLC metoda .....	104
3.6.	Postavke simulacija .....	110
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>112</b>
4.1.	Ispitivanje optimalnih uslova rada .....	112
4.1.1.	Ispitivanje uticaja pH-vrednosti na izgled hromatograma .....	112
4.1.2.	Ispitivanje uticaja početne pH-vrednosti na izgled UV/Vis apsorpcionih spektara .....	115
4.1.3.	Kalibracija HPLC i spektrofotometrijske metode za praćenje toka uklanjanja .....	117
4.2.	Hidroliza i fotoliza $\beta$ -blokatora i penicilina .....	122
4.3.	Efikasnost fotorazgradnje MET i PRO u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem LED zračenja .....	124
4.3.1.	Fizičko-hemijski parametri ispitivanih voda .....	127
4.3.2.	Efikasnost fotolize MET, PRO i njihove smeše u prirodnim vodama pod uticajem LED zračenja .....	128
4.3.3.	Efikasnost fotokatalize MET, PRO i njihove smeše u prirodnim vodama pod uticajem LED zračenja .....	135
4.3.4.	Uticaj jona prisutnih u prirodnim vodama na efikasnost razgradnje MET, PRO i njihove smeše pod uticajem LED zračenja .....	138
4.3.5.	Uticaj $Mg^{2+}$ i $Cl^-$ na efikasnost fotorazgradnje MET-PRO smeše pod uticajem LED zračenja .....	139
4.3.6.	Efikasnost mineralizacije MET-PRO smeše pod uticajem LED zračenja .....	142
4.3.7.	Toksičnost MET, PRO i njihovih smeša dobijenih nakon fotorazgradnje u UČV i prirodnim vodama pod uticajem LED zračenja .....	142
4.4.	Efikasnost fotorazgradnje MET i PRO u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem SSZ .....	146
4.4.1.	Efikasnost fotolize MET, PRO i njihove smeše pod uticajem SSZ .....	146
4.4.2.	Efikasnost fotokatalize MET, PRO i njihove smeše pod uticajem SSZ ..	147
4.4.3.	Identifikacija intermedijera formiranih nakon fotokatalize MET-PRO smeše pod uticajem SSZ u različitim prirodnim vodama .....	148
4.4.4.	Efikasnost mineralizacije MET-PRO smeše pod uticajem SSZ .....	158

4.4.5.	Toksičnost MET, PRO i njihovih smeša dobijenih nakon fotorazgradnje u UČV i prirodnim vodama pod uticajem SSZ.....	158
4.4.6.	Formiranje jonskih produkata tokom fotorazgradnje MET-PRO smeše u prirodnim vodama pod uticajem SSZ .....	163
4.5.	Efikasnost fotorazgradnje MET, PRO i njihove smeše u cevastom fotoreaktoru pod uticajem SSZ.....	164
4.6.	Efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP u šaržnom fotoreaktoru.....	167
4.6.1.	Efikasnost adsorpcije AMX i AMP .....	167
4.6.2.	Efikasnost fotokatalize AMX i AMP pod uticajem SSZ, LED i UV zračenja .....	169
4.6.3.	Efikasnost mineralizacije AMX i AMP pod uticajem SSZ, LED i UV zračenja .....	173
4.6.4.	Uticaj H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP.....	174
4.6.5.	Uticaj različitih molskih odnosa AMX-AMP u smeši na efikasnost fotorazgradnje .....	177
4.7.	Efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP u ogledalsko pločastom fotoreaktoru..	179
4.7.1.	Uticaj različitih faktora na efikasnost razgradnje i optimizacija uslova razgradnje AMX .....	179
4.7.2.	Uticaj različitih faktora na efikasnost razgradnje AMP.....	187
4.7.3.	Efikasnost fotorazgradnje AMX u prisustvu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	190
4.7.4.	Efikasnost fotorazgradnje AMX u prisustvu O <sub>3</sub> .....	192
4.7.5.	Efikasnost fotorazgradnje AMX primenom O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	193
4.7.6.	Uticaj različitih molskih odnosa AMX i AMP u smeši na efikasnost fotorazgradnje .....	195
4.7.7.	Uticaj različitih masenih odnosa TiO <sub>2</sub> i ZnO na efikasnost uklanjanja AMX .....	198
4.7.8.	Uticaj tipa zračenja na efikasnost fotorazgradnje AMX.....	199
4.8.	Poređenje efikasnosti različitih AOPs .....	200
4.8.1.	Efikasnost fotorazgradnje AMX.....	200
4.8.2.	Efikasnost mineralizacije AMX.....	201
4.9.	Poređenje efikasnosti razgradnje AMX u šaržnom i šaržno recirkulacionim fotoreaktorima.....	202
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>204</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>212</b>
	<b>BIOGRAFIJA .....</b>	<b>245</b>
	<b>SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA .....</b>	<b>247</b>



## LISTA SKRAĆENICA

ACN – Acetonitril

ALIE – Prosečna lokalna energija jonizacije (*Average Local Ionization Energy*)

AMP – Ampicilin

AMX – Amoksicilin

ATCC – *American Type of Cell Cultures*

ATN – Atenolol

AOPs – Viši procesi oksidacije (*Advanced Oxidation Processes*)

BPK – Biohemijska potrošnja kiseonika

BTC – Krive proboja (*Breakthrough Curves*)

CDY – Provodljivost (*Conductivity*)

DDB – Dijamant dopiran borom

DFT – Teorija funkcionala gustine (*Density Functional Theory*)

ECACC – *European Collection of Cell Culture*

EPA – Agencija za zaštitu životne sredine (*Environmental Protection Agency*)

FAJ – Farmakološki aktivna jedinjenja

FMO – Energije graničnih molekulskih orbitala (*Frontier Molecular Orbitals*)

FTIR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GD – Granica detekcije

GO – Granica odedivanja

H-4-II-E – Čelijske linije hepatokarcinoma pacova (ATCC CRL-1548)

H-BDE – Energija disocijacije vodonične veze (*Hydrogen Bond Dissociation Energy*)

HOMO – Najviša popunjena molekulska orbitala (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

HPK – Hemijska potrošnja kiseonika

HPLC–DAD – Tečna hromatografija visoke efikasnosti sa detektorom sa nizom dioda (*High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection*)

HT-29 – Čelijske linije humanog adenokarcinoma debelog creva (ECACC 91072201)

LC–MS – Tečna hromatografija sa masenim spektrometrom kao detektorom (*Liquid Chromatography Mass Spectrometry*)

LED – *Light Emitting Diode*

LUMO – Najnižja nepopunjena molekulska orbitala (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

LTQ OrbiTrap XL – Hibridni LTQ Orbitrap maseni spektrometar (*Linear ion Trap-orbitrap hybrid Mass Spectrometer*)

MD – Molekulska dinamika (*Molecular Dynamics*)

MeOH – Metanol

MEP – Molekulski elektrostatski potencial (*Molecular Electrostatic Potential*)

MET – Metoprolol

MRC-5 – Čelijske linije humanih fetalnih pluća (ECACC 84101801)

MS – Maseni spektrometar (*Mass Spectrometer*)

NBO – Prirodne orbitale veza (*Natural Bond Orbitals*)

SVE – Standardna vodonična elektroda

PPOV – Postrojenja za prečiščavanje odpadnih voda

PRO – Propranolol

PZ – Provodna zona

RDF – Radijalna distributivna funkcija (*Radial Distribution Function*)

SD – Standardna devijacija

SRB – Sulforodamin B

SSZ – Simulirano sunčevo zračenje

TOC – Ukupni organski ogljenik (*Total Organic Carbon*)

TOF – Vreme preleta (*Time of flight*)

UČV – Ultračista voda

UHPLC – Ultra brza tečna hromatografija (*Ultra High Performance Liquid Chromatography*)

UV – Ultraljubičasto zračenje

UVA – Ultraljubičasto zračenje oblasti talasnih dužina od 315–400 nm

UVC – Ultraljubičasto zračenje oblasti talasnih dužina < 280 nm

UZ – Ultrazvučni procesi

Vis – Vidljivo zračenje

VZ – Valentna zona

WHO – *World Health Organization*

XPS – Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

## 1. UVOD

Farmaceutski proizvodi predstavljaju jednu od najzastupljenijih klasa zagađujućih materija koje se pojavljuju u životnoj sredini. Iako se široko koriste za lečenje ljudi i životinja, kada dospeju u životnu sredinu smatraju se zagađujućim materijama s obzirom na njihove neželjene štetne efekte po životnu sredinu i zdravlje ljudi (Khan i dr., 2022). Farmaceutski proizvodi uključuju: antibiotike, analgetike, regulatore lipida, steroide, diuretike, antiinflamatorne lekove, stimulativne lekove, antimikrobne lekove,  $\beta$ -blokatore, antiseptike, hormone i nedozvoljene lekove. U ovoj velikoj grupi zagađujućih materija posebno se izdvajaju  $\beta$ -blokatori i penicilini, kao supstance koje su najčešće detektovane u životnoj sredini (Lozano i dr., 2022). Glavni izvori zagađenja životne sredine  $\beta$ -blokatorima i penicilinima su: domaćinstva, bolnice, stočarstvo, poljoprivreda, akvakultura, sirove i prečišćene otpadne vode, curenje kanalizacije, površinsko oticanje i farmaceutska industrija (Anjali i Shanthakumar, 2019).

Postoje mnogi procesi koji su dostupni za uklanjanje zagađujućih materija koje su detektovane u kontaminiranim vodenim medijumima. Među njima, AOPs su obećavajući procesi koji se koriste za razgradnju zagađujućih organskih materija pomoću: hidroksilnih, superoksidnih i sulfatnih radikala. AOPs kao što su fotokataliza, ozonizacija, UV oksidacija, Fentonov proces, foto-Fentonov proces, primena ultrazvuka i dr. se koriste kao efikasni za razgradnju i mineralizaciju zagađujućih materija prisutnih u kontaminiranim vodenim medijumima. AOPs su postali alternativna rešenja za uklanjanje zagađujućih materija u poređenju sa konvencionalnim procesima koji ne uklanjaju zagađujuće materije u potpunosti iz kontaminiranih voda (Anjali i Shanthakumar, 2019; Sharma i dr., 2018a).

Sve veća pažnja je usmerena ka jeftinijim, održivim i efikasnijim tehnologijama za precišćavanje otpadnih voda koje su zasnovane na ekološkim principima, kao što su AOPs. Izbor katalizatora za razgradnju FAJ se svodi na ZnO i TiO<sub>2</sub>, jer poseduju visoku: fotostabilnost, fotoreaktivnost, netoksičnost, nisku cenu i hemijsku i biološku inertnost (Friedmann i dr., 2010). Geometrija fotoreaktora takođe može uticati na efikasnost razgradnje i različite konfiguracije fotoreaktora mogu dovesti do: brže, ekonomičnije i efikasnije razgradnje zagađujućih materija (Zeghioud i dr., 2016).

Uvid u određene osobine FAJ kao što su: reaktivnost tokom fotolize i fotokatalize, toksičnost jedinjenja kao i predviđanje puteva razgradnje jedinjenja može se objasniti primenom kompjuterskih simulacija. HOMO i LUMO orbitale su parametar kojim se može objasniti stabilnost molekula, dok MEP i ALIE površine daju informacije o lokalnoj reaktivnosti molekula (Uzelac i dr., 2023). RDF je veličina koja se često koristi u hemiji i ukazuje na verovatnoću pronalazača čestice na određenoj udaljenosti od druge čestice (Armaković i Armaković, 2020). H-BDE vrednosti se koriste za razumevanje mehanizma razgradnje, dok vrednosti elektrofilnosti i  $AlogP$  mogu da se iskoriste za procenu toksičnosti polaznih jedinjenja i intermedijera detektovanih tokom fotorazgradnje (Armaković i dr., 2020).

U ovoj *Doktorskoj disertaciji* je ispitana stabilnost kao i efikasnost fotorazgradnje  $\beta$ -blokatora (MET i PRO) i penicilina (AMX i AMP). Cilj istraživanja je bio ispitivanje uticaja konfiguracije četiri različita fotoreaktora (šaržni, cevasti, reaktor sa padajućim filmom i ogledalsko pločasti reaktor) na efikasnost uklanjanja MET, PRO, AMX i AMP. Važno je bilo ispitati efikasnost adsorpcije i fotorazgradnje MET, PRO, AMX i AMP primenom komercijalnih  $TiO_2$  Degussa P25,  $TiO_2$  Hombikat,  $TiO_2$  Wackherr,  $TiO_2$  Kronos i  $ZnO$  katalizatora. Takođe, od bitnih faktora koji utiču na efikasnost fotorazgradnje ispitani su uticaj vodenog matriksa kao i uticaj tipa zračenja (simulirano sunčevo, LED i UV zračenje). *Doktorska disertacija* se sastoji iz sledećih poglavlja: UVOD, TEORIJSKI DEO, EKSPERIMENTALNI DEO, REZULTATI I DISKUSIJA, ZAKLJUČAK i LITERATURA. *Teorijski deo* disertacije sadrži opšte informacije o FAJ sa akcentom na MET, PRO, AMX i AMP. Posebna pažnja je posvećena AOPs koji se koriste u razgradnji FAJ u otpadnim vodama. Takođe, sadrži pregled različitih tipova fotoreaktora sa veštačkim izvorima zračenja koji se koriste u fotokatalizi. Posebno poglavlje je posvećeno konceptima u vezi sa molekulskim modelovanjem i toksičnosti, kako bi se bolje razumeli ispitivani sistemi. U *Eksperimentalnom delu* su opisane hemikalije i rastvori, razgradnja u šaržnom fotoreaktoru i razgradnja u šaržno-recirkulacionim fotoreaktorima, analitički postupci i postavke simulacija. U delu *Rezultati i diskusija* je ispitana stabilnost MET, PRO, AMX i AMP. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje MET i PRO, kao i MET-PRO smeše je ispitana pod uticajem SSZ i LED zračenja u različitim prirodnim vodama. Identifikovani su joni koji najviše utiču na efikasnost razgradnje. Zatim je eksperimentalno i primenom RDF vrednosti ispitana uticaj  $Mg^{2+}$  i  $Cl^-$  na efikasnost fotorazgradnje MET-PRO smeše. U smešama dobijenim nakon razgradnje su identifikovani jonski proizvodi i procenjena je efikasnost mineralizacije. Da bi se razumela fundamentalna svojstva ispitanih molekula, interakcija MET-PRO smeše tokom fotolize je objašnjena



primenom različitih kvantno-molekulskih deskriptora (HOMO, LUMO i dipolni momenat), dok je interakcija MET-PRO smeše tokom fotokatalize objašnjena pomoću MEP i ALIE površina. Jedan od ciljeva je bio procena toksičnosti smeša dobijenih nakon fotolize i fotokatalize na odabranim ćelijskim linijama sisara (MRC-5, H-4-II-E i HT-29). Identifikovani su intermedijeri koji nastaju tokom fotorazgradnje MET-PRO smeše u različitim prirodnim vodama primenom ZnO katalizatora pod uticajem SSZ i predloženi su putevi razgradnje MET i PRO. Za svaki intermedijer je identifikovana njegova toksičnost primenom proračuna elektrofilnosti i  $AlogP$  vrednosti i procenjena je ukupna toksičnost u dobijenim smešama. Takođe, upoređena je efikasnost fotokatalitičke razgradnje MET-PRO smeše u šaržnom i cevastom fotoreaktoru i izračunata je efikasnost fotokatalitičkog procesa u ovim reaktorima. Proces adsorpcije, fotorazgradnje i mineralizacije AMX i AMP primenom gore navedenih katalizatora je ispitan najpre u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem SSZ, LED i UV zračenja. Izračunat je doprinos adsorpcije i fotorazgradnje u svakom procesu. Zatim je ispitana fotorazgradnja AMX i AMP u ogledalsko pločastom fotoreaktoru pod uticajem UVC zračenja. Izvršena je optimizacija uslova razgradnje AMX u ogledalsko pločastom fotoreaktoru i ispitan je uticaj različitih faktora na efikasnost uklanjanja. Detaljno je ispitan uticaj različitih početnih koncentracija  $H_2O_2$  i masenih protoka  $O_3$  kao i procesa  $O_3/H_2O_2$  na efikasnost fotorazgradnje AMX. Ispitan je uticaj različitih molskih odnosa AMX i AMP u smeši na efikasnost fotorazgradnje. Takođe je ispitan i uticaj različitih masenih odnosa  $TiO_2$  i ZnO na efikasnost fotorazgradnje AMX. U ogledalsko pločastom reaktoru je od posebne važnosti ogledalska ploča, kojom je obložena unutrašnjost fotoreaktora, koja vrši višestruko reflektovanje primenjenog zračenja, pa je ispitan i uticaj vrste zračenja (SSZ, UVA i UVC) na efikasnost fotorazgradnje AMX. Jedan od ciljeva je bio poređenje efikasnosti uklanjanja i mineralizacije AMX primenom različitih AOPs (UVC, UVC/ $O_3$ , UVC/ $H_2O_2$ , UVC/ $TiO_2$ , UVC/ $O_3/H_2O_2$ , UVC/ $TiO_2/O_3$ , UVC/ $H_2O_2/TiO_2$ , UVC/ $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ). Na kraju je upoređena efikasnost fotorazgradnje AMX u šaržnom i šaržno-recirkulacionim fotoreaktorima (cevasti, reaktor sa padajućim filmom i ogledalsko pločasti reaktor) i izračunata je efikasnost procesa u svakom reaktoru.

Za praćenje efikasnosti razgradnje MET, PRO, AMX i AMP korišćena je HPLC–DAD dok je stepen mineralizacije određen HPK merenjima. Za snimanje apsorpcionih spektara ispitivanih jedinjenja korišćena je UV/Vis spektrofotometrija. Za analizu intermedijera koji nastaju tokom fotorazgradnje je korišćen UHPLC-LTQ OrbiTrap MS. Merenja toksičnosti su izvršena primenom Sulforodamin B eseja, a apsorbcija je merena na čitaču mikrotitar ploča.

Promena pH-vrednosti tokom razgradnje praćena je korišćenjem kombinovane staklene elektrode povezane sa pH-metrom. Intenziteti zračenja su mereni upotrebom Delta Ohm HD 2102,2 radiometra. Proračuni molekuskog modelovanja su dobijeni korišćenjem programskih paketa Jaguar, Desmond, MacroModel i Maestro koji su implementirani u paket Schrödinger Materials Science Suite 2021-2 i Schrödinger Materials Science Suite 2022-1.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Farmakološki aktivna jedinjenja kao zagađujuće materije

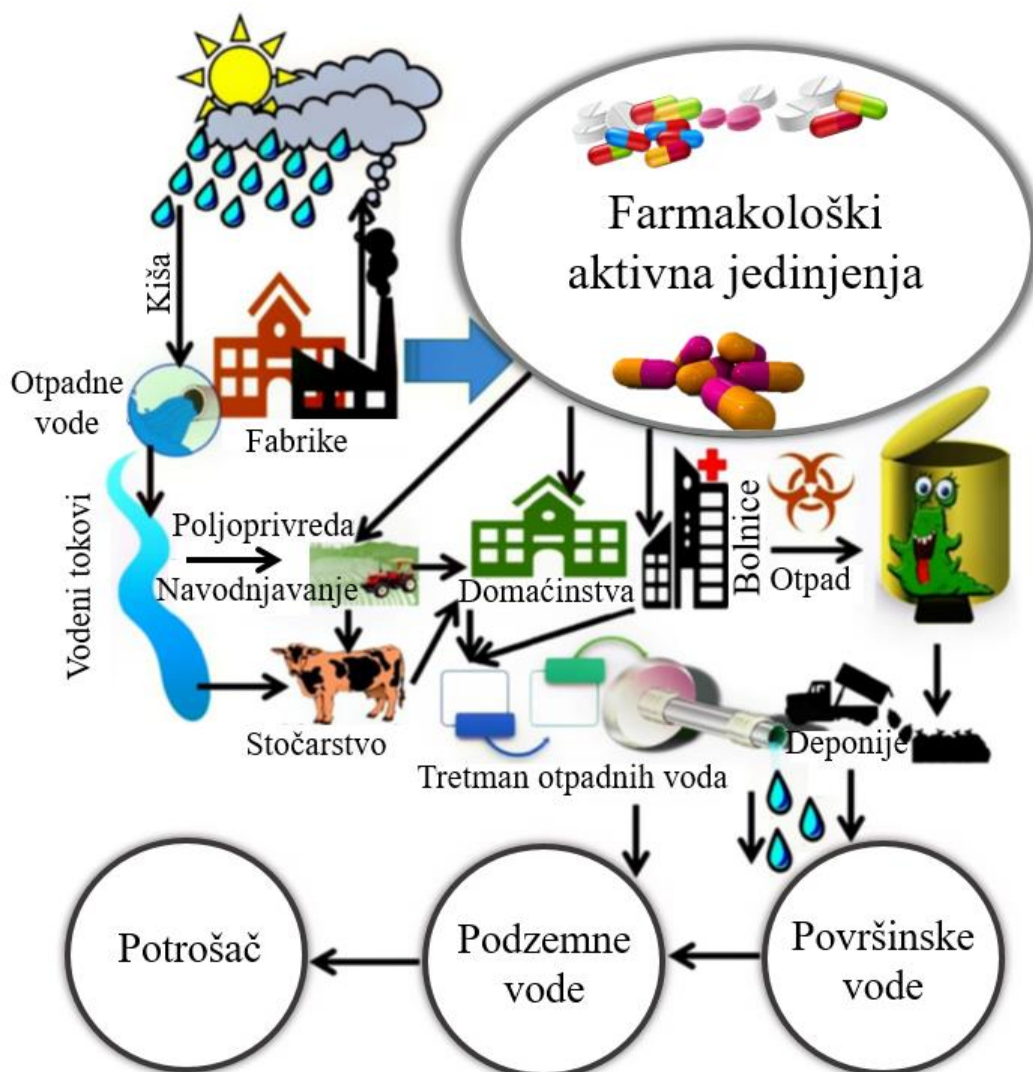
FAJ, prekretnica u ljudskom naučnom razvoju, produžili su životni vek, izlečili milione ljudi od smrtonosnih bolesti i poboljšali kvalitet života (Hama Aziz i Rahman, 2022). Upravo je razvoj industrije i široka upotreba lekova dovela do njihovog pojavljivanja u životnoj sredini kao zagađujućih materija (Kümmerer, 2009). U protekle tri decenije farmaceutske rezidue su detektovani u skoro svim matriksima životne sredine na svakom kontinentu. Ovo obuhvata: površinske vode, podzemne vode, otpadne vode iz PPOV i mulj. Takođe, ove supstance se pojavljuju u geosferi i biosferi. Farmakološke zagađujuće materije su detektovane na polarnim regionima, gde se životna sredina smatra najčistijom na Zemlji (Patel i dr., 2020). Nekoliko endokrinih disruptora zajedno sa antimikrobnim sredstvima i sintetičkim estrogenima su pronađeni na severnom Antarktiku (Esteban i dr., 2016). Farmakološke zagađujuće materije i njihove koncentracije kreću se u širokim rasponima u životnoj sredini. Iako neke od ovih supstanci nisu stabilne u životnoj sredini i podležu različitim transformacijama, njihovo kontinuirano ispuštanje, u malim ali značajnim količinama dovelo je do njihove akumulacije (Patel i dr., 2020).

FAJ i njihovi proizvodi razgradnje su sve više detektovani u životnoj sredini. Brz razvoj osetljivih analitičkih tehnika poslednjih godina omogućava njihovu analizu na nivou tragova ( $\text{ng/dm}^3$ ) i istraživanje njihovih puteva transformacije, koji su uglavnom nepoznati. Informacije o toksičnim efektima ovih jedinjenja i njihovih proizvoda razgradnje na živim organizmima su takođe veoma ograničeni. Naučna istraživanja o ovim temama se povećavaju sa ciljem pružanja jasnije slike mehanizma delovanja i toksičnosti FAJ u životnoj sredini. Praćenje pojave, transformacije i sudbine FAJ u životnoj sredini postavlja dva važna izazova:

- Razvoj i optimizacija analitičkih metoda za različite uzorke životne sredine. Približno 150 FAJ su već praćena u životnoj sredini, uglavnom u vodenim uzorcima. Osetljivost metoda mora biti optimizovana da omogući laku, jeftinu i ekološki prihvatljivu analizu jedinjenja.
- Studije o proceni rizika po životnu sredinu moraju se izvršiti za veliki broj FAJ i njihovih proizvoda razgradnje a posebno za smeše takvih jedinjenja, jer su ova

jedinjenja i njihovi međuproizvodi u životnoj sredini najčešće prisutni kao smeše (Rivera-Utrilla i dr., 2013).

Velika stabilnost i bioakumulacija FAJ ih čini zagađujućim materijama koje mogu da dospeju na velike udaljenosti. Mogu se naći i u onim područjima gde nikada nisu korišćene u prošlosti. Ove zagađujuće materije se nalaze u industrijskim, poljoprivrednim i komunalnim otpadnim vodama kao i u industrijskom dimu. Životni ciklus i distribucija nastalih (mikro)-polutanata od izvora do recipijenta je prikazana na slici 1. Generalno, mikro-polutanti se stvaraju od farmaceutskog otpada i nepravilnog odlaganja neiskorišćenih lekova. Ovi biološki mikro-polutanti takođe lako dospevaju i u vodu za piće. Međutim, podaci o toksičnosti i uticaju ovih zagađujućih materija na životnu sredinu su slabo ili uopšte nisu dostupni. Koncentracija FAJ u životnoj sredini zavisi od njihove rasprostranjenosti u: otpadnim vodama iz farmaceutskih industrija, bolnicama i drugim medicinskim centrima, poljoprivrednim gazdinstvima i domaćinstvima (Verlicchi i dr., 2012). Takođe, suštinski deo svakog istraživanja je da se ispita pojava, izvori, sudbina u životnoj sredini i koncentracije ovih zagađujućih materija od izvora do recipijenta, a potrebno je pratiti i porast njihove koncentracije. Zbog složenosti i izmenjenih fizičko-hemijskih svojstava FAJ u vodi i zemljištu, otežana je preciznost katalogizacije bitnih informacija, koje bi bile od značaja da se smanji njihova koncentracija u životnoj sredini. Učinjen je niz značajnih pokušaja istraživača, da se izvrše ispitivanja ovih zagađujućih materija od izvora do recipijenta kako bi se uočili svi njihovi efekti i predložila moguća rešenja za njihovo uklanjanje. Zbog niskih koncentracija FAJ u životnoj sredini, teško ih je detektovati. Ipak, uklanjanje čak i ovih niskih koncentracija je važno zbog njihovih štetnih efekata na ljudsko zdravlje, te se stalno radi na unapređenju metoda za njihovu razgradnju (Rasheed i dr., 2019).

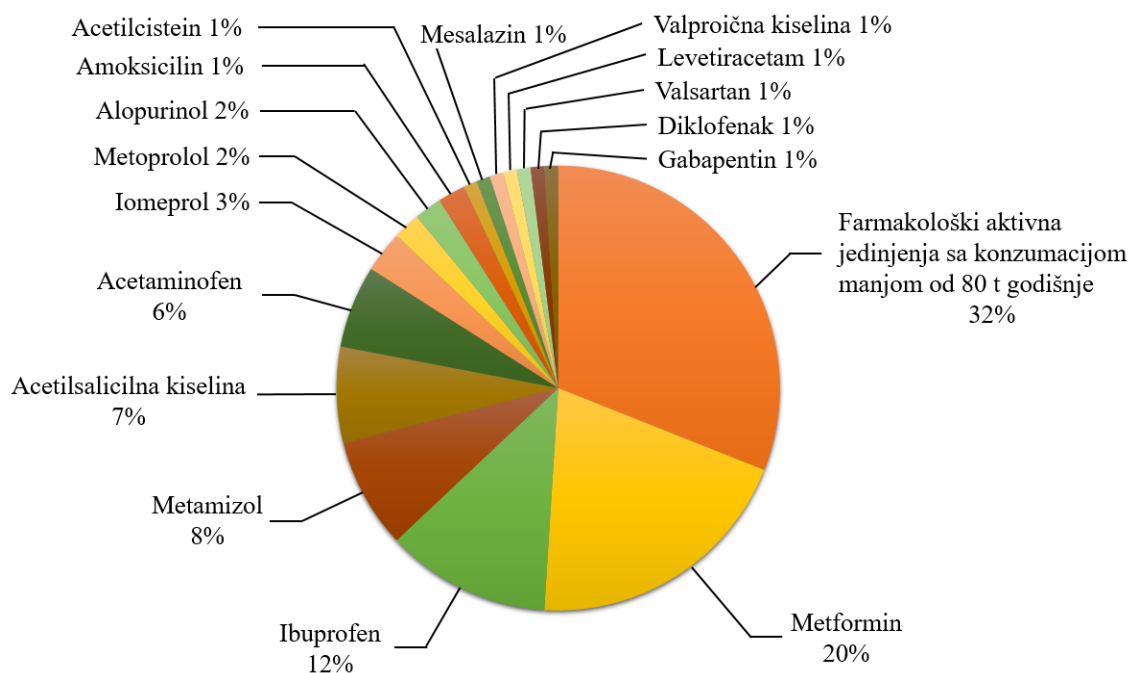


**Slika 1.** Distribucija u toku životnog ciklusa FAJ od izvora do recipijenata (Rasheed i dr., 2019)

Malo se zna o tome kako farmakološke zagađujuće materije utiču na floru i faunu, a još manje o tome kakvi su njihovi dugoročni efekti pri koncentracijama detektovanim u životnoj sredini na čoveka (Sehonova i dr., 2018). Prema direktivi Evropske Unije (2020/2184) kako bi se odgovorilo na rastuću zabrinutost javnosti o efektima određenih jedinjenja na ljudsko zdravlje, kao što su jedinjenja koja ometaju endokrini sistem, FAJ i mikroplastika, liste ovih jedinjenja treba uvrstiti u ovu direktivu. Kada je to neophodno u cilju identifikacije opasnih supstanci, države članice treba da prate zagađujuće materije koje identifikuju kao relevantne, kao što su nitrati, pesticidi ili FAJ predloženi prema Direktivi 2000/60/EC, ili zbog njihovog prirodnog prisustva u određenoj oblasti, kao npr. u slučaju arsena, ili zbog informacija od dobavljača vode, na primer u vezi naglog povećanja koncentracije određenog parametra u neprečišćenju vodi. Takođe, lista nadzora površinskih voda (*eng. surface water Watch List*,

WL) i direktiva o vodama (eng. *Water Framework Directive, WFD*) daju podatke o praćenju potencijalnih zagađujućih materija u vodi na nivou Evropske Unije u svrhu utvrđivanja rizika koje ove supstance predstavljaju, a time daju i standarde kvaliteta životne sredine na nivou Evropske Unije (eng. *Environmental Quality Standards, EQS*). Prema Direktivi o EQS (član 8b), ova lista se ažurira na svake 2 godine. Na ovoj listi se našao veliki broj FAJ kao što su eritromicin, azitromicin, ciprofloksacin i dr. (Loos i dr., 2018). Prema preporukama WHO sistematičnije studije, korišćenjem uporedivih metoda, pomoći će daljem istraživanju transporta, pojave i sudbine FAJ u različitim uslovima životne sredine, a standardizacija protokola za njihovo uzorkovanje i analitičko određivanje bi pomogla da se olakša poređenje podataka. Buduća istraživanja bi mogla razmotriti ispitivanje toksičnosti FAJ za procenu rizika na nivou skrininga. Istraživanje bi takođe moglo da se bavi poboljšanjem metodologije za procenu rizika kako bi se odgovorilo na zabrinutost u vezi sa farmaceutskim smešama u životnoj sredini i efektima hronične izloženosti FAJ pri niskim koncentracijama, uključujući izloženost osetljivih grupa kao što su trudnice i pacijenti sa određenim bolestima. Veoma mali broj sveobuhvatnih i sistematskih studija o pojavi FAJ u vodi za piće, predstavljaju jedan od ključnih izazova u proceni potencijalnih rizika povezanih sa koncentracijama FAJ u vodi za piće i životnoj sredini. Smanjenje izloženosti ljudi FAJ kroz vodu za piće može se postići kombinacijom preventivnih mera, kao što su programi, propisi, uputstva javnosti i edukacija potrošača kako bi se podstaklo pravilno odlaganje FAJ i minimiziralo unošenje FAJ u životnu sredinu. Takođe je imperativ poboljšati javnu komunikaciju i obrazovanje o pitanjima kvaliteta vode sa stanovišta zdravlja ljudi (WHO, 2012; 2023).

Treba imati u vidu da farmaceutski proizvodi uključuju veliku grupu jedinjenja. Više od 3000 često korišćenih lekova su registrovani samo na tržištu Evropske Unije. Njihov broj se svakodnevno povećava širom sveta (Patel i dr., 2019). Oko 275 miliona ljudi koristilo je lekove širom sveta u poslednje dve godine, usled preokreta izazvanih pandemijom COVID-19, što je za 22% korišćenih lekova više u odnosu na 2010. godinu (*European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction, 2021*). Ipak, utvrđivanje zakonskih regulativa i propisa, za sva ova jedinjenja i praćenje njihove disperzije u životnoj sredini je zahtevan zadatak. Dodatno, ove regulative i propise bi trebalo dopuniti sa jedinjenjima koja nisu u čestoj upotrebi, kao i metabolite FAJ koja se nalaze u životnoj sredini (Patel i dr., 2020). Potrošnja različitih farmaceutskih proizvoda širom sveta predstavljena je na slici 2.



**Slika 2.** Potrošnja različitih farmakoloških proizvoda širom sveta (Patel et al., 2019)

Rani dokazi o farmakološkim proizvodima u vodenim sistemima bili su objavljeni 1970–90-ih godina. Npr., kofein je pronađen u otpadnim i površinskim vodama u SAD (Sievers i dr., 1977), estrogini su bili detektovani u vodenoj sredini u koncentracijama  $\text{ng/dm}^3$  u Nemačkoj (Rurainski i dr., 1977), teofilin i tetraciklin su detektovani u koncentracijama  $\sim 1 \text{ mg/dm}^3$  u rekama Velike Britanije (Richardson i Bowron, 1985). Analgetik fenacetin pronađen je u Španiji (Albaiges i dr., 1986). Ibuprofen i naproksen, detektovani su u komunalnim otpadnim vodama u Kanadi (Rogers i dr., 1986), kao i salicilna kiselina ( $1,83\text{--}95,62 \text{ mg/dm}^3$ ) i klofibrična kiselina ( $2,54\text{--}9,74 \text{ mg/dm}^3$ ) u SAD (Hignite i Azarnoff, 1977). Ostali primeri detektovanih FAJ obuhvataju: meprobamat, pentobarbital, fensuksimid i sulfonamid u SAD (Eckel i dr., 1993), a takođe sulfonamid ( $6,47 \text{ mg/dm}^3$ ) i barbiturat ( $0,20 \text{ mg/dm}^3$ ) u podzemnim vodama koje se nalaze u okolini deponija u Danskoj (Holm i dr., 1995) i  $\beta$ -blokatore i antibiotike ( $0,1\text{--}0,6 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ ) u Švajcarskoj (Kumar i dr., 2019).

Danas, posle više od 50 godina od kad su prva FAJ detektovana u vodama životne sredine, regulative i propisi o prisutnim FAJ su se značajno razvile. Njihovi ostaci u životnoj sredini smatraju se štetnim jer čak i pri niskim koncentracijama imaju potencijal da izazovu značajan uticaj na zdravlje ljudi i ekosisteme. FAJ su pseudoperzistentna zbog njihovog kontinuiranog priliva u životnu sredinu uprkos njihovoj razgradnji i uklanjanju različitim procesima. Konstantno povećanje koncentracije FAJ u životnoj sredini dovodi do njihove akumulacije. Kada rezidue FAJ dospeju u vodu i zemljište, oni se akumuliraju u biljkama koje

koriste vodu u kojoj su prisutna FAJ, ostaju u zemljištu i ulaze u vodene tokove. Pored FAJ detektovanih u otpadnim vodama, postoje i primeri gde ulaze u lanac ishrane, te su detektovani u: kupusu, krastavcu, kukuruzu, šargarepi, zelenoj salati i luku (Migliore i dr., 2003). PPOV nikada ne uklanjaju FAJ iz otpadnih voda u potpunosti. Efikasnost uklanjanja može biti manja od 10% u slučaju jedinjenja kao što su: karbamazepin, acetilsalicilna kiselina, diklofenak, mefenaminska kiselina, PRO, ATN, klofibrična kiselina i linkomicin. Konvencionalni fizičko-hemijski i biološki tretmani nisu u mogućnosti da u potpunosti uklone FAJ jer su dizajnirana za razgradnju manjih organskih molekula koncentracija reda veličine mg/dm<sup>3</sup> (Patel i dr., 2019).

Prilikom projektovanja postrojenja za tretman otpadnih voda moraju se uzeti u obzir sledeći faktori (Oller i dr., 2011):

- Fleksibilnost tretmana;
- Mineralizacija zagađujućih materija i njihovih intermedijera;
- Efikasnost prečišćavanja otpadnih voda;
- Mogućnost ponovne upotrebe voda i potencijalno korišćenje prečišćene vode;
- Isplativost i ekološka prihvatljivost.

Stoga je značajna pažnja usmerena na potpunu oksidaciju FAJ do proizvoda kao što su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, primenom AOPs. Cilj AOPs je da generiše i koristi hidrosil radikal (\*OH) kao jak oksidans za razgradnju jedinjenja koja se ne mogu ukloniti konvencionalnim tehnologijama. \*OH su neselektivni po prirodi i mogu da reaguju bez ikakvih aditiva sa nizom FAJ (Monteoliva-García i dr., 2020).

## **2.2. Tretmani za uklanjanje farmakološki aktivnih jedinjenja iz vodene sredine**

Ne postoje zakonski regulisane maksimalne dozvoljene koncentracije FAJ u životnoj sredini, uprkos njihovom nedovoljno ispitanom uticaju na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Kako FAJ predstavljaju supstance od zabrinjavajućeg značaja, neprekidno se radi na razvoju metoda za njihovo uklanjanje iz različitih medijuma životne sredine (Maculewicz i dr., 2022). Upotreba preparata na bazi hlora je i dalje najrasprostranjeniji konvencionalni tretman za dezinfekciju vode za piće. Mnoge studije o hlorisanju aromatičnih jedinjenja pokazale su da Cl<sub>2</sub> može snažno uticati na brzinu reakcije ukoliko su prisustne različite funkcionalne grupe na benzenovom prstenu. Reakcija je obično brza sa FAJ koja sadrže amine, pri čemu dolazi do



hlorisanja jedinjenja. Tako, MET i sulfametoksazol daju hloramine kao proizvode reakcije oksidacije. Međutim, u ovim reakcijama se formira veliki broj intermedijera i postignut stepen mineralizacije nije zadovoljavajući (Rivera-Utrilla i dr., 2013).

$\text{ClO}_2$  je snažniji oksidans od  $\text{Cl}_2$  i oksidacijom može da razgradi brojna organska jedinjenja. Međutim, ne koristi se za razgradnju amonijumovih ili hlorovanih organskih supstanci, zbog mogućnosti formiranja organohlorovanih toksičnih vrsta. Istraživanja i upotreba  $\text{ClO}_2$  za oksidaciju perzistentnih FAJ pokazala su da je  $\text{ClO}_2$  efikasan samo za određene antibiotike, uključujući 17 $\alpha$ -etinilestradiol, sulfametoksazol, roksitromicin, i diklofenak.  $\text{ClO}_2$  reaguje selektivno sa funkcionalnim grupama sa velikom elektronskom gustinom, kao što su tercijarni amini i fenoksidi. U poređenju sa  $\text{O}_3$ ,  $\text{ClO}_2$  reaguje sporije i sa manjim brojem jedinjenja, dok u poređenju sa hlorom, brže reaguje sa sulfonamidima, makrolidima i estrogenima, ali, za razliku od  $\text{Cl}_2$ , ne reaguje sa bezafibratom, karbamazepinom, diazepamom i ibuprofenom (Huber i dr., 2003).

PPOV obuhvataju primarni sistem fizičko-hemijskih tretmana i sekundarni sistem koji se sastoji od bioloških tretmana koji kao produkte daju aktivni mulj. Konvencionalne tehnologije imaju ograničene mogućnosti za uklanjanje FAJ iz kontaminiranih voda. FAJ mogu da inhibiraju aktivnost mikroorganizama koji se koriste u ovim procesima ili da dovedu do njihove bioakumulacije u lancu ishrane. Iako su potrebna dalja istraživanja, poznato je da konvencionalna PPOV ne uklanjaju sva FAJ prilikom prečišćavanja voda i stoga one ostaju u otpadnim vodama i zagađuju površinske i podzemne vode koje su glavni izvor vode za piće (Rivera-Utrilla i dr., 2013).

Različiti tretmani vode, u cilju uklanjanja FAJ, koji se koriste kao alternativa konvencionalnim metodama su: adsorpcija/bioadsorpcija, elektrooksidacija, AOPs (radioliza, fotoliza, ozonizacija, fotokataliza, itd.) i dr. (Rivera-Utrilla i dr., 2013). Pošto tretman adsorpcije nudi jednostavan dizajn i ne dovodi do nastajanja neželjenih intermedijera u sistemu, smatra se obećavajućom metodom za uklanjanje FAJ iz otpadnih voda. Aktivni ugalj je najčešće korišćen i proučavan adsorbens. Ipak, teška regeneracija ovog materijala može učiniti proces adsorpcije neizvodljivim i neisplativim. Stoga su dalja istraživanja usmerena ka sintezi i primeni alternativnih adsorbujućih materijala kao što su glina, biougalj, hitozan i drugi jeftini materijali, uključujući agroindustrijski otpad. Adsorpcija se danas široko koristi za uklanjanje FAJ iz vodene sredine, jer se primenom ove metode troši malo energije, blagi su uslovi rada i nema neželjenih intermedijera (De Andrade i dr., 2018).

Elektrohemijska oksidacija je elektrohemijska tehnika koja se koristi za tretman otpadnih voda i naziva se anodnom oksidacijom kada se tretiraju nehloridni rastvori. Ovaj postupak uključuje oksidaciju zagađujućih materija u elektrolitičkoj ćeliji: direktnim prenosom elektrona na anodu i indirektnom ili posredovanom oksidacijom sa heterogenim radikalima formiranim tokom reakcije na anodi, kao što su fizesorbovani  $\cdot\text{OH}$  ili hemisorbovani „aktivni kiseonik”. Postojanje ovih vrsta dovelo je do dva pristupa razgradnje: elektrohemijska konverzija, gde se perzistentne organske materije selektivno transformišu u biorazgradiva jedinjenja poput karboksilnih kiselina pomoću hemisorbovanog „aktivnog kiseonika” i elektrohemijska konverzija, gde su organske materije mineralizovane fizesorbovanim  $\cdot\text{OH}$  (Rivera-Utrilla i dr., 2013; Sirés i Brillas, 2012).

*AOPs bazirani na gama zračenju.* Radioliza se zasniva na stvaranju radikala, visoko reaktivnih elektrona, jona i neutralnih molekula kroz izlaganje vode visokoenergetskom elektromagnetnom zračenju (Getoff, 1996), korišćenjem gama zračenja koje emituju radioaktivni izvori  $^{60}\text{Co}$  i  $^{137}\text{Cs}$ , ili linearni akcelerator elektrona. Jonizujuće zračenje postepeno gubi energiju kroz neelastične sudare sa molekulima vode, koje oni jonizuju ili pobuđuju. Formiraju se visoko reaktivni radikali, složenim mehanizmom, uključujući  $\cdot\text{H}$  i  $\cdot\text{OH}$ , jone (npr.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) i stabilne molekule (npr.  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ove hemijske vrste su primarni radiolitički proizvodi koji se naknadno modifikuju i mogu da razgrađuju molekule zagađujućih materija. Da bi se dokazala efikasnost ove tehnologije u uklanjanju postojanih zagađujućih materija iz vode, sprovedena su brojna istraživanja za uklanjanje FAJ, pri čemu su razgrađena FAJ koja nisu mogla da se uklone konvencionalnim metodama. Primenjuje se u nekim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda u raznim zemljama ali ovi procesi nisu u širokoj upotrebi zbog neadekvatnog poznavanja performansi ovog sistema i potrebnih bezbednosnih uslova (Jacobs, 2022).

*AOPs bazirani na fotolizi (pod uticajem SSZ i UV zračenja).* Većina FAJ je fotoaktivna, odnosno apsorbuje zračenje. Razne studije su pokazale da brojna FAJ mogu biti fotorazgrađena, pošto uglavnom sadrže aromatične prstenove, heteroatome i druge funkcionalne grupe koje omogućavaju apsorpciju sunčevog zračenja ili ulaze u reakcije sa fotosenzibilizirajućim vrstama (npr. nitriti, nitrati, huminska i fulvinska kiselina, organske materije) koje izazivaju njihovu fotorazgradnju u prirodnim vodama (Lin i Reinhard, 2005). Efikasnost direktne fotolize zavisi od apsorpcionog spektra zagađujuće materije i kvantne efikasnosti procesa. Ozračivanje pomoću UV zračenja je efikasna metoda za dezinfekciju vode i sve više se koristi za tretiranje farmaceutskih otpadnih voda. Ibuprofen, jedan od najčešće

detektovanih antiinflamatornih lekova u vodi, ne apsorbuje sunčevo zračenje, što isključuje mogućnost njegove razgradnje pod uticajem sunčevog zračenja, ali se efikasno može razgraditi direktnom UV fotolizom. FAJ kao što su: naproksen, triklosan i triklokarban, dovode do stvaranja proizvoda razgradnje koji su toksičniji od polaznih jedinjenja i za njihovu razgradnju neophodno je primeniti drugu metodu (Hollman i dr., 2021). Sa druge strane, istraživanja su pokazala da se diklofenak brzo razlaže direktnom fotolizom, što ukazuje da je ovaj put jedan od njegovih efikasnih načina razgradnje (Andreozzi i dr., 2003).

*AOPs bazirani na primeni H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> metoda.* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je jeftin hemijski reagens, jednostavan za upotrebu i široko se koristi za prečišćavanje vode kontaminirane FAJ. Međutim, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne pokazuje dobra oksidaciona svojstva usled čega se kombinuje sa drugim supstancama ili katalizatorima da bi se postiglo efikasnije delovanje. Kombinovana upotreba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> je opisana u poglavlju 2.7.4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se može koristiti u kombinaciji sa UV zračenjem, ali se takođe široko primenjuje sa Fe<sup>2+</sup> i/ili Fe<sup>3+</sup> jonima za poznate *Fenton*-ove i *Fenton-like* procese. Konačno, trostruka kombinacija UV zračenja, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i Fe(II)/Fe(III), poznatija i kao *foto-Fenton*-ov proces, je široko korišćena. Brojne studije pokazuju da je sistem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efikasan za eliminaciju FAJ koja se nalaze u različitim vrstama površinskih voda (Cuerda-Correa i dr., 2020; Ryan i dr., 2011). Međutim, ova tehnologija je primenljiva samo na vode koje sadrže fotoosetljiva jedinjenja sa niskim nivoom HPK (npr, rečna i voda za piće). S druge strane, efluent iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda mogu sadržati visoke koncentracije organskih jedinjenja koja mogu da inhibiraju proces. Sistem Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, je održiva alternativa za uklanjanje organskih zagađujućih materija iz otpadnih voda i primenjen je u mnogim industrijskim sektorima. Međutim, *Fenton*-ov proces ima nedostatke koji proizilaze iz upotrebe soli gvožđa kao katalizatora za razlaganje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do <sup>•</sup>OH. Ovaj proces se može primeniti na otpadne vode, mulj ili kontaminirana zemljišta, pri čemu dolazi do oksidacije organskih zagađujućih materija, smanjenja toksičnosti, HPK, BPK i eliminacije mirisa i boje. Glavni nedostatak korišćenja *Fenton* sistema opisanog iznad je visoka cena reagenasa (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i FeSO<sub>4</sub>). Iz tog razloga, razvijeno je nekoliko metoda za zamenu FeSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O sa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, čija je cena niža od cene FeSO<sub>4</sub>, pri čemu se proces naziva *Fenton-like*. Opšte je prihvaćeno da UV zračenje ubrzava *Fenton*-ove reakcije, čime se favorizuje stepen razgradnje organskih zagađujućih materija, uključujući aromatična i alifatična jedinjenja, a efikasnost procesa je veća pri nižoj pH-vrednosti. *Foto-Fenton*-ov sistem, obuhvata UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i soli gvožđa. Sistem se smatra jednim od perspektivnih načina prečišćavanja visoko kontaminiranih otpadnih voda

ali se u obzir trebaju uzeti nedostaci poput cene hemikalija, podešavanja pH-vrednosti i uklanjanja mulja formiranog tokom procesa (Cuerda-Correa i dr., 2020).

Procesi na bazi  $H_2O_2$  se široko koriste za prečišćavanje otpadnih voda i razgradnju FAJ u njima. Podaci iz literature pokazuju da su ovi procesi uspešno primenjeni u razgradnji velikog broja FAJ kao što su: AMX, AMP, hloramfenikol, cefaleksin, norfloksacin, ciprofloksacin, oksacilin, tetraciklin, metronidazol, sulfametoksazol, i dr. (Fang i dr., 2011; Lekkerkerker-Teunissen i dr., 2012; Ricardo i dr., 2018; Salari i dr., 2018; Sun i dr., 2019).

*AOPs bazirani na  $O_3$ .*  $O_3$  je moćno oksidaciono sredstvo sposobno da reaguje sa velikim brojem organskih i neorganskih jedinjenja. Visok oksidacioni potencijal ( $E = 2,08$  V) i odsustvo formiranja štetnih produkata tokom procesa povećalo je značaj ove metode u tretmanu vode tokom proteklih decenija. Sistem UV/ $O_3$  brzo obrazuje visoke koncentracije  $\cdot OH$  tako da je ova tehnika adekvatna za primenu gde treba da se postigne visok stepen mineralizacije FAJ. Takođe, ozonizacija u prisustvu UV zračenja postala je jedna od najčešće korišćenih AOPs za razgradnju organskih jedinjenja uopšte, kao što su: kiseline, alkoholi i organohlorna jedinjenja male molekulske mase (dihalometani, trihalometani, itd.). Prisustvo  $H_2O_2$  u ozonizaciji može poboljšati efikasnost procesa, pošto reakcija  $O_3$  sa  $H_2O_2$  dovodi do stvaranja  $\cdot OH$ . U slučajevima kada direktna reakcija  $O_3$  sa zagađujućim materijama ne dovodi do njihove efikasne razgradnje kombinovani  $O_3/H_2O_2$  oksidacioni sistem može dovesti do efikasnije razgradnje zagađujućih materija. Pod ovim okolnostima, AOPs koji se može postići dodavanjem male količine  $H_2O_2$  u vodeni rastvor kroz koji se uvodi  $O_3$  je visoko efikasan. Glavna prednost UV/ $O_3/H_2O_2$  sistema je da se razlaganje  $O_3$  ubrzava istovremenim prisustvom  $H_2O_2$  i UV zračenja, tako da dovodi do povećane brzine stvaranja  $\cdot OH$ . Navedena metoda se može se primeniti i pod blagim uslovima (atmosferski pritisak i sobna temperatura). Međutim, visoki troškovi  $O_3$ ,  $H_2O_2$  i UV zračenje predstavljaju glavni nedostatak koji ograničava širu upotrebu ovog procesa. Upotreba UV/ $O_3/H_2O_2$  sistema je ograničena na tretman visoko zagađenih efluenata koji zahtevaju odgovarajući predtretman pre primene UV/ $O_3/H_2O_2$  procesa, da bi se postigla adekvatna razgradnja i mineralizacija perzistentnih zagađujućih materija (Cuerda-Correa i dr., 2020).

Procesi na bazi  $O_3$  su primenjeni za razgradnju velikog broja FAJ kao što su: AMX, AMP, trimetoprim, penicilin, ciprofloksacin, levofloksacin, sulfametoksazol, azitromicin, klaritromicin, i dr. (De Witte i dr., 2009; Lester i dr., 2011; Luu i dr., 2018; Paucar i dr., 2019).

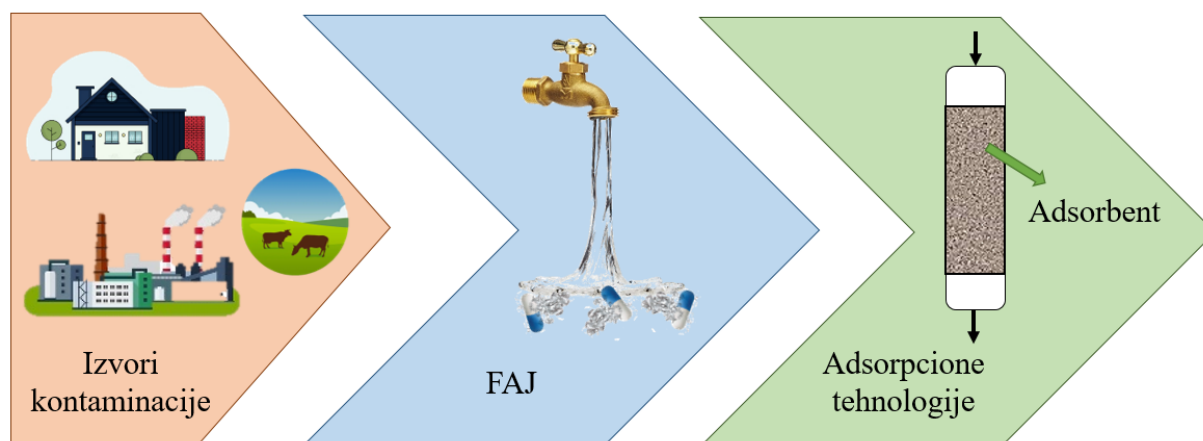
*AOPs bazirani na heterogenoj fotokatalizi.* Jedan od najčešće primenjivanih AOPs za uklanjanje FAJ je fotokataliza. Ona se zasniva na ubrzanju fotohemijske reakcije u prisustvu poluprovodnika koji se aktivira apsorpcijom zračenja sa energijom jednakom ili većom od njegovog energetskog procepa. Glavne prednosti ovog AOPs su: da se izvodi pod atmosferskim pritiskom i na sobnoj temperaturi, mogućnost korišćenja sunčevog/UV zračenja za ozračivanje katalizatora, niska cena i mogućnost ponovne upotrebe katalizatora. Ovaj sistem može da dovede do potpune mineralizacije mnogih jedinjenja. Generalno heterogena fotokataliza se u literaturi više spominje, ali o ovome će više reči biti u poglavlju 2.6. Neka od FAJ koja su iz otpadnih voda uklanjana primenom fotokatalize su ciprofloksacin, kloksacilin, metronidazol, norfloksacin, oksacilin, MET, PRO, i dr. (Armaković i dr., 2015; Cuerda-Correa i dr., 2020; Tran i dr., 2019; Uzelac i dr., 2022).

*Sonohemijski AOPs.* Ultrazvuk predstavlja zvučne talase koji imaju frekvencije veće od onih koje se mogu opažati ljudskim uhom (16 kHz) i niže od 1 GHz. Ultrazvuci se mogu klasifikovati u različite kategorije prema njihovoj učestalosti i intenzitetu. Ultrazvuk veoma visoke frekvencije i niskog intenziteta ne generiše fizičko-hemijske modifikacije na medijum u kome se primenjuje. Ultrazvuk se koristi, npr., u medicini za dijagnozu bolesti. Sa druge strane, ultrazvuk visokog intenziteta može da stupi u interakciju sa medijumom. U ekološkim primenama, sonohemija uključuje primenu ultrazvuka na neki sistem, sa frekvencijom između 20 kHz i 2 MHz. Kada se ultrazvučno polje širi, ultrazvučna kavitacija se ističe. Kavitacija se definiše kao fenomen formiranja, rasta i implozije mikromehurića ili šupljina unutar tečnosti, a koja se odvija u kratkom vremenskom intervalu (milisekundama) i oslobađa veliku količinu energije. Vodeni rastvor u kome se odvija kavitacija može se asimilovati u okruženju punom hemijskih mikroreaktora (kavitacijski mehurići) u kojima se odvija sonoliza vode (homolitička razgradnja molekula H<sub>2</sub>O na visoko reaktivne  $\cdot\text{OH}$  i  $\cdot\text{H}$ ). Dalje učešće ovih radikala, u oksidaciji toksičnih molekula koji se nalaze u rastvoru, omogućava razgradnju ovih materija bez potrebe za korišćenjem dodatnih reagenasa, a proces se odvija pod blagim uslovima temperature i pritiska. Razgradnja organskih jedinjenja se može odvijati oksidativnim mehanizmom sa  $\cdot\text{OH}$  ili pirolitičkim postupkom u prisustvu visokih temperatura (Cuerda-Correa i dr., 2020). Nedavno su Serna i dr. (2019) objavili studiju uklanjanja 17 FAJ (devet antibiotika) sonohemijskom oksidacijom. Međutim, efikasnosti razgradnje za većinu zagađujućih materija su daleko od zadovoljavajućih. Potpunu mineralizaciju zagađujućih materija samo primenom ultrazvuka je teško postići (Cuerda-Correa i dr., 2020; Serna-Galvis i dr., 2019).

*Elektrohemijski AOPs*. Primena električne struje (jačine od 2 do 20 A) između dve elektrode u vodi dovodi do stvaranja  $\cdot\text{OH}$  u kombinaciji sa generisanjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  u reakcionom medijumu. Anodna oksidacija može postići oksidaciju FAJ u vodi, bilo direktnim kontaktom ili putem oksidativnih procesa koji se odvijaju na anodnoj površini elektrohemije ćelije. Grafitne elektrode sa metalom (Pt, Ti/Pt), metalnim oksidom ( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ) i mešanim oksidom metala, smatraju se „aktivnim” anodama i ponašaju se kao elektrode niske efikasnosti za oksidaciju FAJ, stvarajući veliki broj intermedijera. Još jedna mana primene ovih procesa je što se dobija mala efikasnost mineralizacije, a u nekim slučajevima se generišu polimerne vrste, čime se ometaju perspektive primene ovih materijala kao anoda za procese elektrohemije oksidacije (Waterston i dr., 2006).

### 2.3. Adsorpciona ravnoteža

Adsorptivni procesi su poznati ljudima još od antike. Stari Egipćani, Grci, Sumerani, Feničani i Rimljani su koristili adsorbente kao što su: glina, pesak i drveni ugalj za desalinizaciju vode, bistrenje masti i ulja, kao i prečišćavanje vode u medicinske svrhe. Adsorpcija podrazumeva prenošenje i akumulaciju od adsorptivnih molekula iz tečne faze do međufaznog sloja i može obuhvatati fizičke i/ili hemijske interakcije (Dąbrowski, 2001). Dok fizička adsorpcija potiče od intermolekularnih sila, kao što su Van der Waalove, hemisorpcija podrazumeva hemijsku interakciju sa istovremenim prenosom elektrona između adsorbenta i adsorbata. Faktori koji određuje efikasnost procesa su: svojstva adsorbenta, adsorbata i rastvarača, pH-vrednost rastvora, temperatura i radni uslovi (brzina mešanja). Hemijska svojstva, površinsko naelektrisanje i porozna struktura adsorbujućeg materijala utiču na ravnotežu adsorpcije. Da bi bio efikasan u procesima razdvajanja, materijal mora imati pristupačnu unutrašnju zapreminu za jedinjenja koja se uklanjaju i zadovoljavajuća mehanička svojstva. Većina procesa zahteva da postoji mogućnost regeneracije adsorbenta na efikasan način i bez oštećenja njegovih mehaničkih i adsorpcionih svojstava. Za adsorbat i rastvarač, adsorpcija zavisi od njihove strukture, interakcije (međusobne i sa čvrstom površinom) i razlike u njihovim fizičko-hemijskim osobinama, kao što su: rastvorljivost, molekulska težina i hidrofobnost. Primena adsorpcije nudi nekoliko prednosti: niska potrošnja energije, blagi uslovi rada i ne dolazi do obrazovanja intermedijera u sistemu, stoga se ova tehnologija koristi za uklanjanje FAJ iz životne sredine (slika 3) (De Andrade i dr., 2018).



**Slika 3.** Šematski prikaz izvora kontaminacije i mogućnosti uklanjanja FAJ (De Andrade i dr., 2018)

Brzina adsorpcije, koja se može ograničiti različitim otporima prenosa mase u zavisnosti od uslova temperature i pritiska i od prirode adsorbenta i adsorbata, može se predstaviti kinetički. Čvrste materijale karakterišu dva glavna otpora: otpor prema spoljašnjoj difuziji (interčestici), koji se odnosi na prenos mase iz rasutog fluida na spoljašnju površinu, i difuzija unutar čestice, koja se odnosi na prenos mase sa spoljne površine u unutrašnju poroznu strukturu. Nekoliko modela je predloženo za ispitivanje mehanizama i potencijalnih koraka koji određuju brzinu adsorpcije. Kinetika adsorpcije FAJ uglavnom se predstavlja modelima pseudo-prvog reda (jednačina 1) i pseudo-drugog reda (jednačina 2) (De Andrade i dr., 2018; Ho i McKay, 1998).

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_{eq}^2 t}{1 + K_2 q_{eq} t} \quad (2)$$

Gde je:

- $q_t$  – količina supstance adsorbovane na adsorbentu u bilo kom trenutku  $t$  (mg/g);
- $q_{eq}$  – količina supstance adsorbovane na adsorbentu u ravnoteži (mg/g);
- $K_1$  – konstanta brzine modela pseudo-prvog reda (1/min);
- $K_2$  – konstanta brzine modela pseudo-drugog reda (g/mg/min);
- $t$  – vreme (min).

Dinamička adsorpciona ravnoteža se uspostavlja kada su brzine adsorpcije i desorpcije jednake. U ovom stanju, prenos mase rastvorene supstance je nula pošto je hemijski potencijal isti u obe faze. Za datu temperaturu i pritisak, izoterme adsorpcije se odnose kao količina

rastvorene supstance adsorbovane u čvrstoj fazi i njena ravnotežna koncentracija u tečnoj fazi. Modelovanje izoterme je neophodno za pravilnu procenu adsorpcionih sistema (Mohammadi i dr., 2016). Najčešće korišćeni parametri su dobijeni iz *Langmuir*-ovih (jednačina 3) (Langmuir, 1918), *Freundlich*-ovih (jednačina 4) (Freundlich, 1906) i *Dubinin-Radushkevich*-ovih modela izoterme (jednačina 5) (Dubinin, 1947).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = X_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (5)$$

Gde je:

- $q_e$  – koncentracija u čvrstoj fazi u ravnotežnom stanju (mg/g);
- $q_{\max}$  – *Langmuir*-ov maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g);
- $K_L$  – *Langmuir*-ova izotermna konstanta (dm<sup>3</sup>/mg);
- $C_e$  – koncentracija rastvorene supstance u rastvoru u ravnoteži (mg/dm<sup>3</sup>);
- $K_F$  – *Freundlich*-ova konstanta povezana sa adsorpcionim kapacitetom adsorbenta (mg/g, (dm<sup>3</sup>/mg)<sup>1/n</sup>);
- $n$  – *Freundlich*-ov faktor heterogenosti;
- $X_m$  – adsorpcioni kapacitet *Dubinin-Radushkevich*-ove izoterme (mg/g);
- $K_{DR}$  – *Dubinin-Radushkevich*-ova izotermna konstanta (mg/g);
- $\varepsilon$  – Polanjijev potencijal izračunat jednačinom  $\varepsilon = -RT \ln(c_e/c_s)$ , gde je  $R$  univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K),  $T$  je temperatura (K), a  $c_s$  je rastvorljivost adsorbata u vodi (g/dm<sup>3</sup>).

Zajedno sa kinetičkim i ravnotežnim studijama, termodinamička studija je neophodna za određivanje prirode procesa adsorpcije. Od ravnotežnih rezultata prikupljenih na različitim temperaturama, termodinamički parametri kao što su promena *Gibbs*-ove slobodne energije ( $\Delta G$ , kJ/mol), entalpije ( $\Delta H$ , kJ/mol), entropije ( $\Delta S$ , J/mol·K) i konstanta ravnoteže ( $K$ ) mogu biti izračunati korišćenjem jednačina 6 i 7:

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$



Adsorpcija je povoljna i spontana na određenoj temperaturi u slučaju da je  $\Delta G < 0$ . Negativne vrednosti  $\Delta H$  ukazuju da je proces egzoterman i uključuje fizičku adsorpciju, hemijsku adsorpciju ili kombinaciju oba procesa. Nasuprot tome, endotermni proces ( $\Delta H > 0$ ) ukazuje na pojavu hemisorpcije. Pozitivne vrednosti  $\Delta S$  impliciraju da interfejs čvrsto/rastvor ima dalju interakciju, što se može povezati sa činjenicom da je translaciona energija koja se dobija izmeštanjem molekula rastvarača (npr. H<sub>2</sub>O) veća od one koju gube molekuli adsorbata (Tran i dr., 2016).

Za inženjering adsorpcionih procesa, kolone sa fiksnim slojem pod pritiskom su obično poželjne za prečišćavanje otpadnih voda zbog jednostavnosti i visoke efikasnosti uklanjanja. Primenom adsorpcije na kolonama sa fiksnim slojem, adsorbent se pakuje u kolonu, i tečnost određenih koncentracija prolazi kroz njega radi prenosa mase adsorbata. Iz laboratorijskih eksperimenata na koloni, BTC se mogu odrediti. BTC predstavljaju odnos koncentracije adsorbata na izlazu i ulazu u kolonu u odnosu na vreme (ili zapreminu efluenta) i od suštinskog su značaja za projektovanje kolona sa fiksnim slojem adsorbenta. Eksperimentalni BTC podaci se mogu matematički analizirati primenom različitih matematičkih modela od kojih se najčešće koristi *Bohart-ov* i *Adams-ov* model (jednačina 8) (Bohart i Adams, 1920).

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{e^\tau}{e^\tau + e^\zeta - 1} \quad (8)$$

Gde je:

- $c_t$  – koncentracija adsorbata u vremenu  $t$  (mg/dm<sup>3</sup>);
- $c_0$  – početna koncentracija adsorbata (mg/dm<sup>3</sup>);
- $t$  – vreme (min);
- $\tau$  – parametar jednačine izračunat jednačinom  $\tau = K_{BA} c_0 (t - z/v)$ ,
- $\zeta$  – parametar jednačine izračunat jednačinom  $\zeta = (K_{BA} q_s z/v) ((1 - \varepsilon_b)/\varepsilon_b)$  gde je  $K_{BA}$  *Bohart-Adams-ova* konstanta (dm<sup>3</sup>/mg min),  $z$  je visina adsorpcionog sloja u koloni (cm),  $v$  je linearna brzina (cm/min),  $q_s$  je koncentracija zasićenja (mg/dm<sup>3</sup>),  $\varepsilon_b$  je nedostatak adsorbenta u adsorpcionom sloju.

Kapacitet adsorbenta određuje vreme rada kolone sa fiksnim slojem, kada dođe do zasićenja adsorbent se mora zameniti novim ili regenerisati. Dakle, za kontinuirani tretman otpadnih voda, primena višestrukih adsorpcionih sistema je adekvatnija. Dve ili više kolone sa fiksnim kugličnim ležajevima mogu biti povezane u seriju. Kada kolona dostigne unapred određen nivo zasićenja, ulazni fluid počinje da teče u sledeću kolonu, koja ima iste

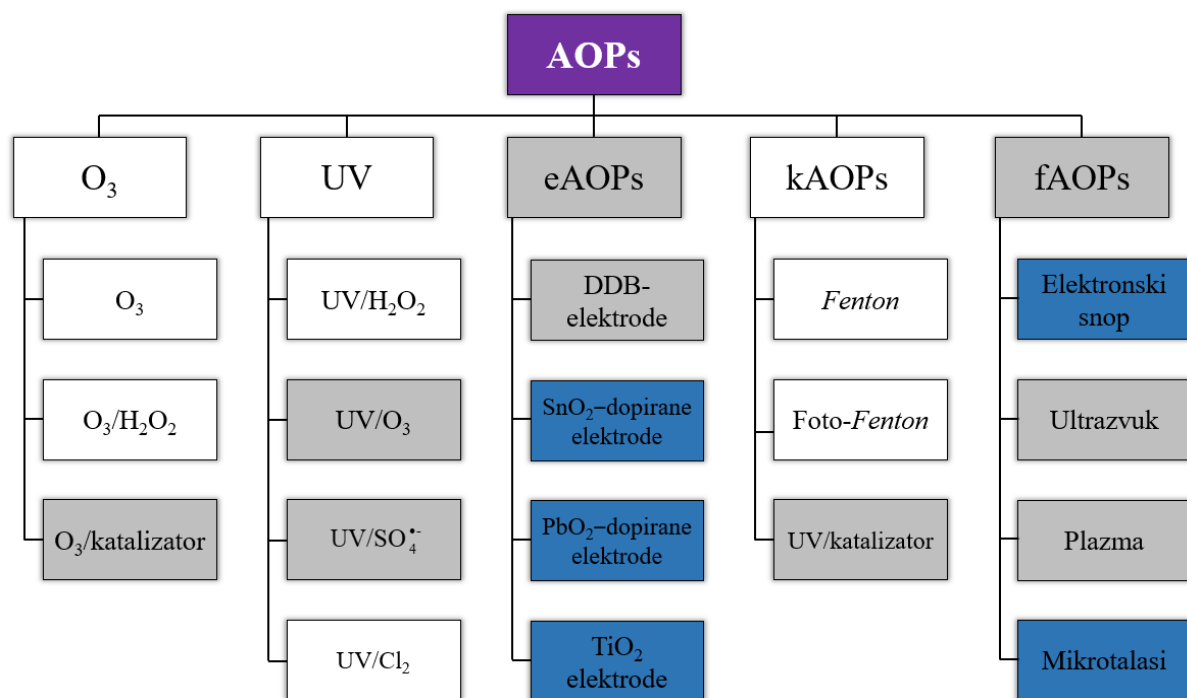
karakteristike kao prva kolona. Kada fluid teče u drugoj koloni, adsorbent u prvoj koloni može biti zamenjen novim ili regenerisan.

Među adsorpcionim materijalima, aktivni ugalj ima dobre karakteristike su kao što su: velika dodirna površina, visoka mikroporoznost, veliki kapacitet adsorpcije, kao i veliku efikasnost uklanjanja FAJ pri niskim koncentracijama (manje od  $1,0 \text{ mg/dm}^3$ ) (Snyder i dr., 2007).

## 2.4. Podela viših procesa oksidacije

AOPs obuhvataju različite metode za aktivaciju kao i stvaranje oksidansa i potencijalno mogu koristiti brojne mehanizme za razgradnju organskih zagađujućih materija (Sheikhmohammadi i dr., 2021). Pregled razvijenih AOPs dat je na slici 4, a kategorizacija je bazirana na  $\text{O}_3$ , UV zračenju, elektrohemijskim (eAOPs), katalitičkim (kAOPs) i fizičkim (fAOPs) AOPs. Ovu klasifikacionu šemu ne treba posmatrati kao isključivu, budući da nekoliko procesa sadrži različite tehnologije i mogu svrstati u različite kategorije. Različiti procesi sumirani na slici 4 predstavljaju procese različitih stepena implementacije od dobro razrađenih AOPs do procesa testiranih samo u laboratorijskim razmerama. Kako je naglašeno da šema prikazana na slici 4 nije isključiva, u tabeli 1 su prikazani AOPs koji se najčešće koriste u tretmanu prečišćavanja voda. Svi AOPs se sastoje od dva koraka, *in situ* formiranja reaktivne oksidativne vrste i reakcija oksidanasa sa ciljanim zagađujućim materijama. Mehanizmi formiranja radikala zavise od specifičnih parametara samog procesa, a na njih može uticati dizajn sistema i kvalitet voda (Miklos i dr., 2018). Najčešće korišćeni AOPs u prečišćavanju voda su prikazani na slici 5.

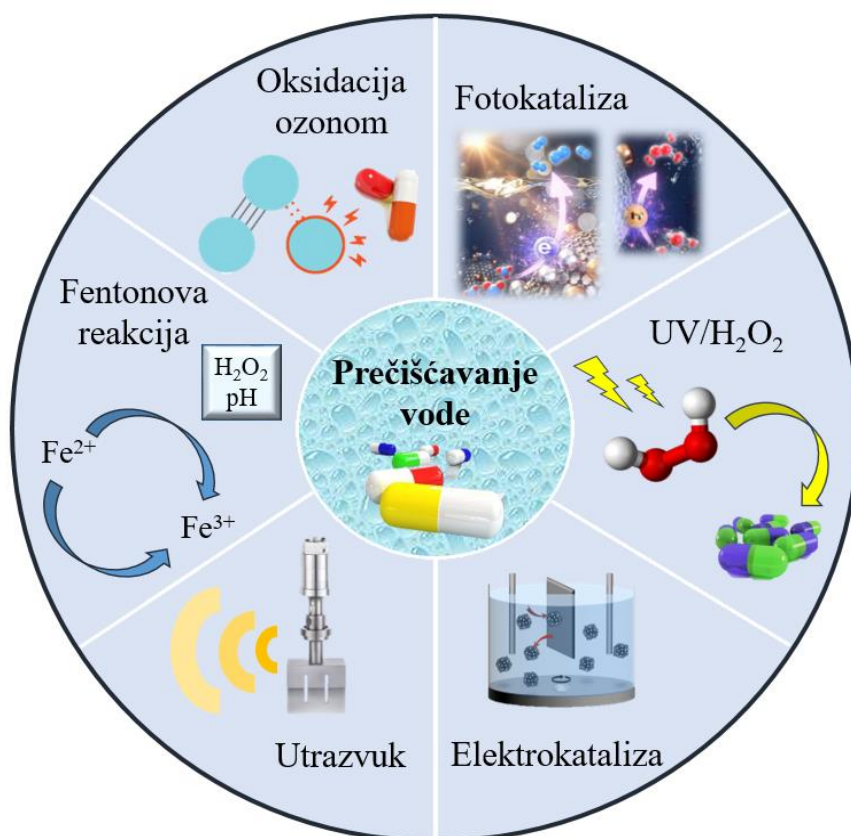
U poslednjih nekoliko godina AOPs su proučavani u cilju primene novih metoda za tretman otpadnih voda (Hama Aziz i dr., 2017). AOPs uključuju generisanje visoko reaktivnih vrsta, kao što je  $\cdot\text{OH}$ , koji je najefikasnija oksidaciona vrsta nakon fluora, sa potencijalom oksidacije od  $E = 2,80 \text{ V}$ . Oksidacioni potencijali najčešćih oksidanasa su prikazani u tabeli 2 (Wang i dr., 2016).



**Slika 4.** Klasifikacija različitih AOPs. Procesi koji su u ispitanu u svim razmerama (industrijski, pilot i laboratorijski) su označeni belom bojom, ispitanu u laboratoriji i pilot postrojenjima su označeni sivom bojom, a testirani samo u laboratorijskim uslovima su označeni plavom bojom (Miklos i dr., 2018)

**Tabela 1.** AOPs koji se najčešće koriste u tretmanu prirodnih i otpadnih voda (Gültekin i Ince, 2007)

Fotohemijski procesi	Nefotohemijski procesi
Procesi UV oksidacije	Ozonizacija
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton-ov process
UV/O <sub>3</sub>	UZ
UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UZ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UZ/O <sub>3</sub> , UZ/Fenton
UV/UZ	Elektrohemijska oksidacija
Foto-Fenton-ov proces	Superkrična oksidacija vodom
Fotokataliza	Jonizujuće zračenje
Sonoliza	Zračenje snopa elektrona
Vakuum UV proces	Oksidacija vlažnim vazduhom
Mikrotalasi proces	Impulsna plazma



**Slika 5.** Najčešće korišćeni AOPs u prečišćavanju vode (Chen i dr., 2021)

**Tabela 2.** Oksidacioni potencijal važnijih oksidacionih vrsta (Clifton i Huie, 1989; Teel i Watts, 2002; Campbell i dr., 1986; Chen i dr., 2018; Rastogi i dr., 2009; Yi i dr., 2019)

Vrsta	Oksidacioni potencijal (V)
Fluor	3,03
Hidroksilni radikal	2,80
Nascentni kiseonik	2,42
Ozon	2,07
Vodonik-peroksid	1,78
Hidroperoksilni radikal	1,70
Permanganat	1,68
Hipobromit	1,59
Hlor-dioksid	1,57
Hipohlorit	1,49
Hlor	1,36

Kao što je pomenuto, postoji niz AOPs koji generišu različite tipove reaktivnih kiseoničnih vrsta kao što su  $\cdot\text{OH}$ , sulfatni radikal anjon ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), superoksidni radikal anjon ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), singletni kiseonik ( $^1\text{O}_2$ ) i  $\text{O}_3$ . Reaktivne kiseonične vrste imaju različite redoks potencijale i indukuju različite puteve oksidacije tokom procesa razgradnje.  $\cdot\text{OH}$  je neselektivan i pospešuje ili dovodi do potpune razgradnje organskih zagađujućih materija uz visok procenat mineralizacije. Uprkos visokom oksidacionom kapacitetu, selektivnost  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  čini ga reaktivnijim sa organskim jedinjenjima bogatim elektronima. Za razliku od elektroneutralnog  $\cdot\text{OH}$  koji je pristupačniji, negativno naelektrisanje  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  može dovesti do elektrostatičkog odbijanja u nekim reakcijama (Chen i dr., 2021).  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ima jak oksidacioni kapacitet sa visokim termodinamičkim kapacitetom, visokom selektivnošću, a poseduje i mogućnost difuzije na velike udaljenosti.  $\text{O}_2^{\bullet-}$  je ispoljio značajnu aktivnost u fotokatalitičkim reakcijama, uprkos njegovoj selektivnosti i negativnom naelektrisanju (Levy i dr., 2018).  $^1\text{O}_2$  je važna kiseonična reaktivna vrsta, uprkos relativno malom redoks kapacitetu. Utvrđeno je da on prvo reaguje sa nezasićenim jedinjenjima sa dvostrukim vezama bogatim elektronima. Takođe, pri reakciji sa organskim jedinjenjima utvrđeno je da  $^1\text{O}_2$  oštećuje jedinjenja na specifičan način, reagujući sa bočnim nizovima.  $\text{O}_3$  je efikasan oksidacioni agens, i utvrđeno je da u većini slučajeva pri reakcijama sa organskim zagađujućim materijama dovodi do potpune razgradnje i visokog stepena mineralizacije (Chen i dr., 2021).

$\text{O}_3$  se već dugo vremena koristi kao oksidans i dezinfekciono sredstvo u tretmanima otpadnih voda.  $\text{O}_3$  je jak oksidans koji je selektivan jer reaguje sa funkcionalnim grupama bogatim elektronima koje imaju dvostruke veze, amini i aktivirani aromatični prstenovi. Ozonizacija se pri povišenoj pH-vrednosti rastvora smatra AOPs ukoliko dolazi do generisanja  $\cdot\text{OH}$ . pH-vrednost rastvora tretirane vode direktno utiče na stvaranje reaktivnih vrsta. Ako tretirana voda ima  $\text{pH} > 8$ , ozonizacija može biti obećavajući proces za prečišćavanje.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  je proces u kome  $\text{O}_3$  reaguje sa anjonom peroksida ( $\text{HO}_2^-$ ) nakon čega dolazi do formiranja  $\cdot\text{OH}$ . Katalitička ozonizacija može biti homogena i heterogena u zavisnosti od rastvorljivosti katalizatora u vodi. Homogena i heterogena katalitička ozonizacija su pokazali svoj potencijal za tretman otpadnih voda. U ovom procesu potrošnja  $\text{O}_3$  je znatno niža u poređenju sa ozonizacijom (Pisarenko i dr., 2012).

AOPs obuhvataju procese zasnovane na UV zračenju (uglavnom UVC) kao i kombinaciju UV zračenja sa različitim agensima. Najčešći AOPs pod uticajem UV zračenja je kombinacija sa  $\text{H}_2\text{O}_2$ . UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  dovodi do fotolitičkog razlaganja  $\text{H}_2\text{O}_2$  na dva  $\cdot\text{OH}$ . U UV/ $\text{O}_3$

procesu, UV zračenje ( $< 300$  nm) dovodi do razlaganja rastvorenog  $O_3$ , što je praćeno brzom reakcijom atomskog kiseonika sa vodom da bi se formirao  $H_2O_2$ . Nakon toga se  $H_2O_2$  razlaže na dva  $\cdot OH$ . Alternativa AOPs baziranim na  $\cdot OH$  je UV/ $SO_4^{\cdot-}$  kojim se generiše  $SO_4^{\cdot-}$  za oksidaciju organskih zagađujućih materija (Ike i dr., 2018).  $SO_4^{\cdot-}$  imaju jaku oksidacionu moć i selektivniji su oksidansi od  $\cdot OH$ . UV/ $Cl_2$  je još jedan obećavajući AOPs, gde UV aktivirani  $Cl_2$  formira radikalske vrste, odnosno  $\cdot Cl$ ,  $\cdot Cl_2$  i  $\cdot OH$  koji zatim oksiduju ciljna jedinjenja.  $\cdot Cl$  je selektivniji oksidans od  $\cdot OH$ , pošto prvenstveno reaguje sa zagađujućim materijama bogatim elektronima (Lutze i dr., 2015).

eAOPs za primenu u prečišćavanju vode zasnivaju se na upotrebi elektroda. Glavni tipovi elektroda koje se obično koriste u ovom procesu su dopirane  $SnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $RuO_2$ , DDB elektrode i dopirana  $TiO_2$  elektroda. Ipak, u eAOPs metodama najčešće se primenjuju DDB elektrode zbog relativno niskih troškova proizvodnje i visokom stabilnošću dijamantskog sloja pod anodnom polarizacijom (Chaplin, 2014).

Kombinacija  $Fe^{3+}$  jona i  $H_2O_2$  u kiseloj sredini rezultira formiranjem  $\cdot OH$  (*Fenton*-ova reakcija). U ovoj reakciji,  $Fe^{2+}$  deluje kao katalizator sa maksimalnom katalitičkom aktivnošću pri pH 3. Upotreba fotoaktivnih katalizatora za oksidacione procese u tretmanu vode se intenzivno istražuje tokom poslednjih decenija. Iako postoje brojni katalizatori sa fotokatalitičkim svojstvima (npr.  $TiO_2$ ,  $ZnO$  ili  $WO_3$ ), istraživanja se uglavnom usmeravaju na dve vrste reakcija zasnovanih na rastvorljivosti katalizatora: homogeni foto-*Fenton*-ovi procesi i heterogena fotokataliza na bazi poluprovodnika. UV i Vis zračenje ubrzavaju foto-*Fenton*-ov proces (fotoredukcija  $Fe^{3+}$  jona). Međutim, kvantni prinos ove reakcije je relativno nizak. U fotokatalitičkim reakcijama zasnovanim na poluprovodnicima, poluprovodnički materijal se ozračuje sa Vis i UV zračenjem. Uprkos snažnim istraživačkim naporima u oblasti fotokatalize, proces se retko primenjuje u industrijskim ili komunalnim postrojenjima za tretman otpadnih voda zbog niskog kvantnog prinosa za generisanje  $\cdot OH$  (Miklos i dr., 2018).

Kao što se može videti sa slike 4, ni jedan od navedenih fAOPs se ne koristi u industrijske svrhe, uglavnom zbog bezbedonosnih razloga i visoke cene. Korišćenje jonizujućeg zračenja elektronskog snopa (0,01–10 MeV) za tretman vode je testirano od 1980-ih godina. Ubrzani elektroni prodiru kroz površinu vode i dolazi do formiranja elektronski pobuđenih vrsta, uključujući razne jonske vrste i slobodne radikale. Zbog visokih kapitalnih troškova za akcelerator elektrona (obično  $> 1$  milion \$), i potencijalnog rizika od rendgenskih zraka i otuda neophodnosti uvođenja ozbiljnih sigurnosnih mera u ovu proceduru, dalji razvoj

procesa prečišćavanja otpadnih voda elektronskim snopom se čini neprofitabilnim (Miklos i dr., 2018; Nickelsen i dr., 1994). Sonoliza vode ultrazvukom (20–500 kHz) dovodi do formiranja mikro-mehurića izazvanih akustičnim talasom kompresije i razređivanja. Ovi mehurići eksplodiraju burno nakon dostizanja kritične veličine rezonancije i generišu visoke temperature ( $> 5000$  K), visoke pritiske ( $> 1000$  bar) i nastajanje visoko reaktivnih radikala. Primenom ultrazvuka, do prečišćavanja vode dolazi termičkim razlaganjem i radikalnim reakcijama. Kavitacija korišćenjem ultrazvuka pokazuje niske smetnje od vodenog matriksa i manji prenos toplote u poređenju sa UV zračenjem. Međutim, primena ultrazvuka zahteva veliku količinu energije i rezultira veoma niskom električnom efikasnošću ovog AOPs u poređenju sa drugim procesima. Zbog toga, kombinacija ultrazvuka sa UV zračenjem (sonofotoliza), oksidansima ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) ili katalizatorima ( $TiO_2$ , sonokataliza/sonofotokataliza) predstavlja moguće rešenje za poboljšanje ovog procesa, jer hibridni procesi mogu obezbediti dodatne prednosti (Mahamuni i Adewuyi, 2010). Reaktori sa električnim pražnjenjem (plazma) su ispitani kao AOPs za prečišćavanje voda. Jaka električna polja primenjena unutar vode (elektrohidraulično pražnjenje) ili između vodene i gasne faze (netermalna plazma) pokreću fizičke i hemijske procese. Pored direktne oksidacije zagađujućih materija u vodi, radikali, UV zračenje i udarni talasi nastali tokom pražnjenja, mogu podstaći oksidaciju zagađujućih materija (Jiang i dr., 2014).

Primena visokoenergetskog zračenja u mikrotalasnom reaktoru (300 MHz – 300 GHz) je ispitana za oksidaciju zagađujućih materija u vodi. Mikrotalasi mogu da se koriste u kombinaciji sa oksidansima ( $H_2O_2$ ) ili katalizatorima ( $TiO_2$ ) u cilju efikasnije razgradnje organskih zagađujućih materija. Mikrotalasi mogu povećati brzinu reakcije i indukovati selektivno zagrevanje zagađujućih materija kroz unutrašnje vibracije molekula. Pored toga, mikrotalasi mogu generisati UV zračenje. Mana je što se većina primenjene mikrotalasne energije se pretvara u toplotu. Pored niske električne efikasnosti moraju se koristiti rashladni sistemi kako bi se sprečilo pregrevanje tretirane vode, zbog čega proces nije energetski efikasan ni isplativ za veća postrojenja (Bo i dr., 2006).

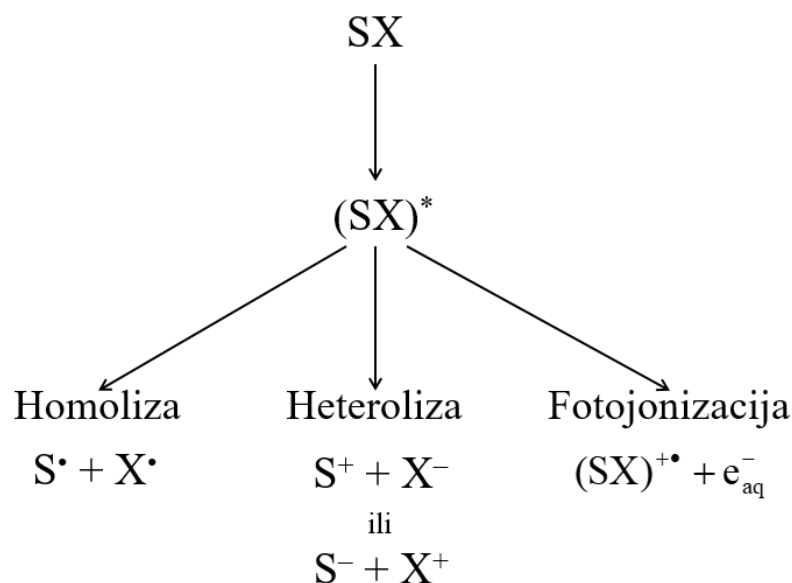
## 2.5. Direktna i indirektna fotoliza

Fotoliza je hemijski proces pri kojem dolazi do raskidanja hemijskih veza kao rezultat prenosa energije zračenja. Efikasnost fotolize zavisi od brojnih hemijskih faktora, faktora

sredine uključujući i osobine apsorpcije zračenja, hemijsku reaktivnost, kao i intenzitet primenjenog zračenja (Speight, 2016).

Reakcije fotolitičke razgradnje u vodi mogu da se odvijaju direktnim i indirektnim putem. Proces direktne fotolize, karakteriše interakcija zagađujuće materije sa zračenjem pri čemu dolazi do njihove razgradnje. Nakon apsorpcije fotona zračenja od strane molekula, dolazi do fotohemijskih promena (De Carvalho i de Moraes, 2021), pri čemu se jedinjenje razgrađuje pod dejstvom fotona elektromagnetnog zračenja. Razgradnja jedinjenja primenom direktne fotolize se ne odvija samo u vidljivoj oblasti, već pri svakom sudaru molekula sa fotonom dovoljne energije (Vis, UV, X i gama zraci) (Niu i dr., 2013). Da bi foton bio apsorbovan njegova energija mora da odgovara razlici energije osnovnog i mogućeg ekscitovanog elektronskog stanja molekula. Nakon apsorbovanja fotona zračenja od strane molekula njegovim direktnim ozračivanjem, dolazi do elektronskog pobuđivanja molekula u ekscitovana singletna stanja. Ako su oscilatorni nivoi pobuđenog singletnog stanja bliski po energiji sa oscilatornim nivoima pobuđenog tripletnog stanja, molekuli mogu neradijacionim prelazom da pređu iz pobuđenog singletnog u pobuđeno tripletno stanje. Ovako pobuđena stanja molekula mogu proći kroz procese: homolize, heterolize ili fotojonizacije kao što je predstavljeno na slici 6 (Burrows i dr., 2002). Nakon apsorbovanja energije dolazi do transformacije, promene u strukturi, oksidacije ili redukcije molekula. Primenom direktne fotolize, nakon transformacije najčešće nastaju intermedijeri razgradnje, tako da do potpune mineralizacije retko dolazi. Da bi došlo do razgradnje jedinjenja, neophodno je da emisijski spektar izvora zračenja odgovara apsorpcionom spektru jedinjenja koje se ozračuje. Kao izvori zračenja najčešće se koriste živine lampe jer većina jedinjenja apsorbuje u bliskoj UV oblasti (Pereira i dr., 2007).



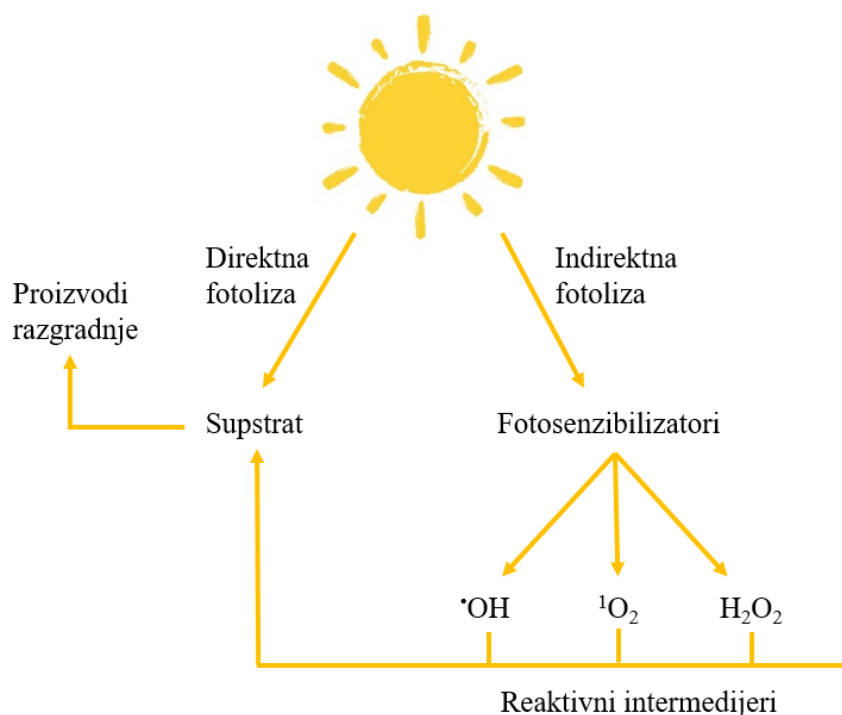


**Slika 6.** *Mogući mehanizam reakcija direktne fotolize, SX – supstrat (Burrows i dr., 2002)*

Direktnu fotolizu  $\beta$ -blokatora: MET, PRO i ATN u vodi su ispitali Liu i Williams (2007) izlaganjem uzoraka simuliranom solarnom zračenju (ksenonska lampa, 290–800 nm) na 20–26 °C. Izmerena su vremena poluraspada  $\beta$ -blokatora i iznosila su za MET  $t_{1/2} = 630$  h, za PRO  $t_{1/2} = 16$  h i za ATN  $t_{1/2} = 350$  h, a kinetika fotolize se odvija prema kinetici pseudo prvog reda. Ovi redovi veličine su bili 3–5 redova veličine sporiji od procenjenih minimalnih perioda poluraspada. Glavni proizvodi direktne fotolize su identifikovani za PRO za koji je predložen put razgradnje, pri čemu dolazi do oksidacije prstena, preuređenja i deoksigenacije (Liu i Williams, 2007). Arsand i dr. (2018) su pratili kinetiku direktne fotolize AMX i AMP i zaključili da se odvija prema kinetici pseudo prvog reda. Pod dejstvom SSZ došlo je do fotolize AMX i AMP, međutim ovi penicilini su se samo transformisali u druga jedinjenja, s obzirom da do mineralizacije nije došlo, a AMX i AMP su bili prisutni u rastvoru i nakon 24 h fotolize (Arsand i dr., 2018). Drugi autori su naveli da do brže fotolize AMX i AMP dolazi kada se primene izvori zračenja koji emituju zračenja ispod 365 nm i 280 nm (Moreira i dr., 2015; Pereira i dr., 2014).

Ukoliko se apsorpcioni spektar ispitivanih jedinjenja ne poklapa sa spektrom izvora zračenja direktna fotoliza nije efikasna prilikom njihove razgradnje. U tom slučaju efikasnija je indirektna fotoliza u prisustvu različitih supstanci koje mogu biti dodate ili su prirodno prisutne u matriksu i igraju ulogu fotosenzibilizatora (Munter, 2001; Siampiringue i dr., 2014). Primenom indirektno fotolize razgradnja se vrši reakcijom ispitivanog jedinjenja sa reaktivnim vrstama koje apsorpcijom zračenja dospevaju u pobuđeno stanje. Princip indirektno fotolize

kao i razlike u odnosu na direktnu fotolizu su prikazani na slici 7. Tokom indirektno fotolize ozračivanjem, fotosenzibilizatori apsorbuju fotone zračenja pri čemu dolazi do formiranja reaktivnih vrsta (Wang i dr., 2017a). Reaktivne vrste koje se generišu tokom indirektno fotolize od strane fotosenzibilizatora su  $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  i tripletna pobuđena stanja organskih molekula i mogu da reaguju sa širokim spektrom zagađujućih materija kao što su FAJ, pesticidi, boje i dr. Kao fotosenzibilizatori najčešće se koriste: nitriti, nitrati, huminska i fulvinska kiselina, organske materije i dr. (Puddoo i dr., 2017).



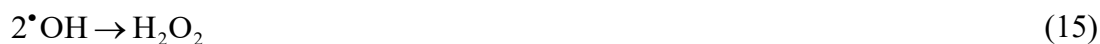
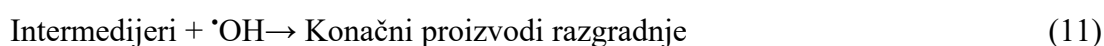
**Slika 7.** Šema direktne i indirektno fotolize i princip razgradnje organskih zagađujućih materija (King i dr., 2012)

Jedna od najefikasnijih AOPs metoda je kombinacija UV fotolize sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ovaj tip indirektno fotolize ima niz prednosti:

- Potpuna mineralizacija se lako može postići pri odgovarajućim uslovima;
- Proces je jeftin;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  predstavlja jak oksidans zbog svog visokog oksidacionog potencijala;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  je vrlo pogodan za upotrebu jer pri razlaganju nastaju  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$ , što ga čini jednim od najčistijih sredstava za oksidaciju.

Nedostatak ovog postupka je korišćenje UV zračenja, jer sunčevo zračenje sadrži svega oko 5% UV zračenja kao i visoka cena  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

U slučaju indirektna fotolize ozračivanjem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u vodenim rastvorima dolazi do generisanja <sup>•</sup>OH (reakcija 9). Visoko reaktivni <sup>•</sup>OH reaguju sa molekulima organskih zagađujućih materija pri čemu dolazi do stvaranja intermedijera koji dalje podležu fotolitičkim reakcijama (reakcije 10 i 11). Takođe, <sup>•</sup>OH reaguju sa viškom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri čemu nastaju HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (reakcija 12). Nastali HO<sub>2</sub><sup>•</sup> mogu da reaguju sa <sup>•</sup>OH ili da reaguju međusobno (reakcije 13 i 14). <sup>•</sup>OH koji nastaju u velikoj koncentraciji u ovim reakcijama, mogu da dimerizuju i da obrazuju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reakcija 15) što predstavlja nepoželjan proces jer dolazi do njihove rekombinacije (Liu i dr., 2015).



Istraživanja sprovedena od strane velikog broja istraživača dokazala su efikasnost indirektna fotolize u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u razgradnji: β-blokatora, penicilina, pesticida i drugih jedinjenja (Ali i dr., 2018; Filipe i dr., 2020; He i dr., 2014; Khan i dr., 2013; Khan i dr., 2014a; Khan i dr., 2020; Liu i dr., 2015; Sayed i dr., 2017).

## 2.6. Razvoj i osnovni pojmovi fotokatalize

Osnove fotoelektrohemijske poluprovodnika postavili su Gerischer, Pleskov, Memming, Bard i dr. 1960-ih. Dostupno je nekoliko autoritativnih tekstova koji sumiraju osnovne koncepte fotokatalize (Morrison, 1980; Pleskov i Gurevich, 1986). U to vreme, fizika i hemija fotoreakcija na poluprovodničkim materijalima su opsežno proučavane korišćenjem dobro definisanih monokristalnih materijala. Interesovanje za fotoelektrohemijsku poluprovodnika postalo je veće nakon naftne krize 1973. godine, koja je podstakla potrebu za alternativnim energetskim tehnologijama. Tokom ovog perioda razvijeno je nekoliko efikasnih solarnih ćelija

sa tečnim slojem koje su koristile poluprovodnike (uglavnom monokristalne) u kontaktu sa redoks elektrolitima. Primeri materijala koji su proučavani uključuju CdS, CdSe, GaAs, GaP, InP, VSe<sub>2</sub> i MoSe<sub>2</sub>. Međutim, problemi dugoročne stabilnosti i visoki troškovi, na kraju su doveli do smanjenja aktivnosti u ovoj oblasti (Peter, 2016).

Godine 1972., *Fujishima* i *Honda* su otkrili fenomen elektrohemijskog fotolitičkog razlaganja vode na TiO<sub>2</sub> elektrodi pod uticajem UV zračenja (Fujishima i Honda, 1972). Ovaj događaj postaje početak nove ere u oblasti heterogene fotokatalize. Međutim, ovo otkriće u početku nisu prihvatili elektrohemijari jer u to vreme ideja da se zračenje može koristiti kao izvor energije još nije zavladała među elektrohemijarima, koji su smatrali da kiseonik ne može da se generiše pri tako niskom naponu, jer se elektroliza vode odvija pri naponu od 1,5–2,0 V. Od tada, za razumevanje osnovnih procesa i povećanje fotokatalitičke efikasnosti TiO<sub>2</sub>, ekstenzivna istraživanja su vršili hemičari, fizičari i hemijski inženjeri. Takve studije se često odnose na obnavljanje i skladištenje energije (Fujishima i Honda, 1972; Fujishima i dr., 2000). Fotokatalizatori na bazi TiO<sub>2</sub> se smatraju kao atraktivan pristup, koji je u stalnom razvoju, za razgradnju organskih jedinjenja u zagađenom vazduhu i otpadnim vodama (Malato i dr., 2009; Rajeshwar i dr., 2008). Prof. *Fujishima* je naglasio da bi korist od nauke i tehnologije trebalo da dele svi. On kaže: „Primarni cilj nauke i tehnologije je da stvori društvo u kome ljudi mogu da imaju zdrav, udoban i dug život. Ključna stvar u nauci i tehnologiji je razviti novi koncept koji se može primeniti na stvarne proizvode i usluge i ove nove proizvode i usluge će na kraju usrećiti ljude”. Koristeći svoje otkriće fotokatalizatora, istupio je da stvori takvo društvo (Fujishima i dr., 2000).

Fotokataliza je spajanje fotohemije i katalize. Reč „fotokataliza” je izvedena iz grčkog jezika i sastoji se od dva dela:

- Prefiks fotografija (grčki φωτογραφία) znači svetlost;
- Kataliza (grčki κατάλυση) je proces u kome dodata supstanca uključuje promenu brzine reakcije i hemijsku transformaciju reaktanata a da se ona ne menja (reakcija 16). Supstanca koja se naziva katalizatorom povećava brzinu reakcije smanjenjem energije aktivacije (Serpone i Emeline, 2002).



Fotokataliza je proces u kome se katalizator i zračenje istovremeno koriste da bi se ubrzala hemijska reakcija. Može se definisati kao ubrzanje reakcije izazvane zračenjem u prisustvu katalizatora. Klasifikovana je u dve kategorije: homogeni i heterogeni procesi

(Fujishima i Honda, 1972). U homogenim fotokatalitičkim procesima se uglavnom koriste metalni kompleksi kao katalizatori (kompleksi prelaznih metala poput gvožđa, bakra, hroma, itd.). U ovom procesu, pod fotonskim i termičkim uslovima, više oksidaciono stanje kompleksa metalnih jona dovodi do generisanja  $\cdot\text{OH}$ . Zatim, ovi radikali reaguju sa organskom materijom pri čemu dolazi do razgradnje ovih toksičnih materija. U poređenju sa homogenom fotokatalizom, heterogena fotokataliza je složeniji proces. Ovaj proces ima nekoliko prednosti u odnosu na konkurentne procese (Fujishima i dr., 2000; Rajeshwar i dr., 2008). Ove prednosti su potpuna mineralizacija, nema problema sa odlaganjem otpada, niska cena i neophodnost samo blagih uslova temperature i pritiska. Npr., poluprovodnički materijali ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{CeO}_2$ ) uglavnom se koriste kao heterogeni fotokatalizatori, zbog svoje povoljne kombinacije elektronske strukture koju karakteriše popunjena valentna zona i prazna provodna zona, svojstva apsorpcije zračenja, karakteristike transporta naelektrisanja i životnog veka pobuđenih stanja (Konstantinou i Albanis, 2004; Khan i dr., 2015a). Dobar poluprovodnički materijal treba da bude fotoaktivan, da može da koristi vidljivo i/ili blisko UV zračenje, biološki i hemijski inertan, fotostabilan (tj. da poseduje stabilnost prema foto koroziji), jeftin i netoksičan. Poluprovodnička fotokataliza se pojavljuje kao obećavajuća tehnologija koja ima mnogobrojne primene u zaštiti životne sredine. Ova metoda se može koristiti u razne svrhe kao što su razgradnja organskih zagađujućih materija u otpadnim vodama, generisanje vodonika, prečišćavanje vazduha i dr. Proces fotokatalize je tokom godina dobio široku primenu u prečišćavanju otpadnih voda. Osnovni principi, mehanizam i izazovi fotokatalize jesu potpuna mineralizaciju zagađujućih materija pod blagim uslovima temperature i pritiska. Uopšteno, fotokataliza se može definisati kao „promena brzine hemijskih reakcija ili njihovo generisanje pod dejstvom zračenja u prisustvu supstanci nazvanih fotokatalizatori koji apsorbuju kvante zračenja i dovode do hemijske transformacije reaktanata” (Saravanan i dr., 2017).

## 2.7. Fotokatalitičke reakcije

Kao što je pomenuto, najefikasniji AOPs su oni koji proizvode  $\cdot\text{OH}$ , visokog oksidacionog potencijala, superiorne u odnosu na ostale oksidanse. Ove metode se zasnivaju na fotolizi  $\text{O}_3$  ili  $\text{H}_2\text{O}_2$  u vodi i ove reakcije proizvode  $\cdot\text{OH}$ . Međutim, radikali mogu nastati tokom procesa fotokatalize u prisustvu poluprovodnika i veštačkog ili prirodnog zračenja u vodi (Robert i Malato, 2002). U poređenju sa konvencionalnim metodama prečišćavanja vode, fotokataliza se pokazala efikasnom metodom za uklanjanje FAJ iz vodene sredine.

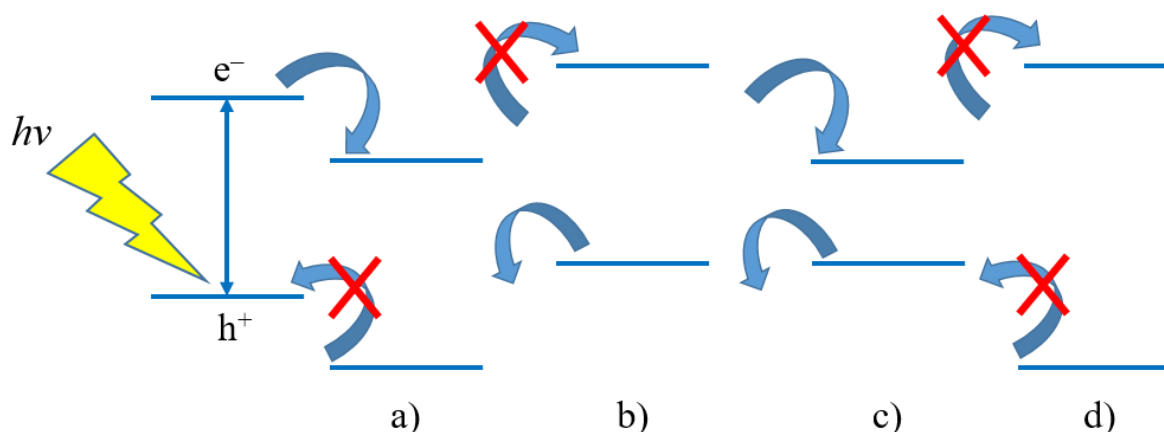
Fotokatalitičke reakcije predstavljaju ubrzavanje fotohemijske transformacije primenom fotokatalizatora. Fotokatalizator može da poveća brzinu reakcije interakcijom sa supstratom u osnovnom ili pobuđenom stanju i/ili interakcijom sa primarnim proizvodom razgradnje, u zavisnosti od mehanizma fotoreakcije (Friedmann i dr., 2010).

U heterogenim procesima se za fotokatalizu uglavnom koriste poluprovodničke čestice u čvrstom agregatnom stanju, pa se uspostavlja dvofazni sistem (npr. UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO), za razliku od homogenih procesa sa jednofaznim sistemom (npr. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>3+</sup>) (Dabić i dr., 2022). Najčešće se primenjuje heterogena fotokataliza u kojoj je katalizator čvrstog agregatnog stanja, a reakcioni sistem tečnog ili gasovitog. Pri heterogenoj fotokatalizi reakcija se odigrava na granici faza i u rastvoru (Fukuzumi i dr., 2016).

Postoje četiri načina na koje poluprovodnik i supstrat međusobno reaguju u zavisnosti od relativnih položaja valentnih i provodnih zona i redoks nivoa. Četiri različite kombinacije su:

- Redukcija supstrata se dešava kada je redoks nivo supstrata niži od provodne zone poluprovodnika (slika 8a).
- Oksidacija supstrata se dešava kada je redoks nivo supstrata viši od valentne zone poluprovodnika (slika 8b).
- I oksidacija i redukcija supstrata se dešavaju kada je redoks nivo supstrata niži od provodne zone i viši od valentne zone poluprovodnika (slika 8c).
- Ni oksidacija ni redukcija supstrata nisu moguće, kada je redoks nivo supstrata viši od provodne zone i niži od valentne zone poluprovodnika (slika 8d) (Ameta i dr., 2018; Mahy i dr., 2021).

Da li je fotokataliza „zelena” tehnologija? Zelena, čista, niska potrošnja energije i ekološka prihvatljivost je opšta definicija fotokatalitičkih metoda. Međutim, neosporno je da u fotokatalitički sistem često dodajemo elektron-akceptore ili hvatače radikala/šupljina, kao što su: trietilamin, tetrahlormetan, mlečna kiselina, trietanolamin i različiti alkoholi. Iako uvođenje ovih hvatača može u velikoj meri unaprediti fotokatalitičku efikasnost, ono takođe uzrokuje nepoželjno zagađenje proizvoda razgradnje a samim tim i životne sredine. Ovo se može izbeći, npr. povezivanjem oksidacije benzil alkohola sa proizvodnjom vodonika u jednom sistemu. Takođe, problem prilikom upotrebe fotokatalize se javlja prilikom izluživanja metala iz fotoaktivnih kompozita. Ova pojave može da se javi zbog ispiranja materijala koji sadrži nanočestice a takođe i tokom njihove upotrebe i odlaganja (Xu, 2021).



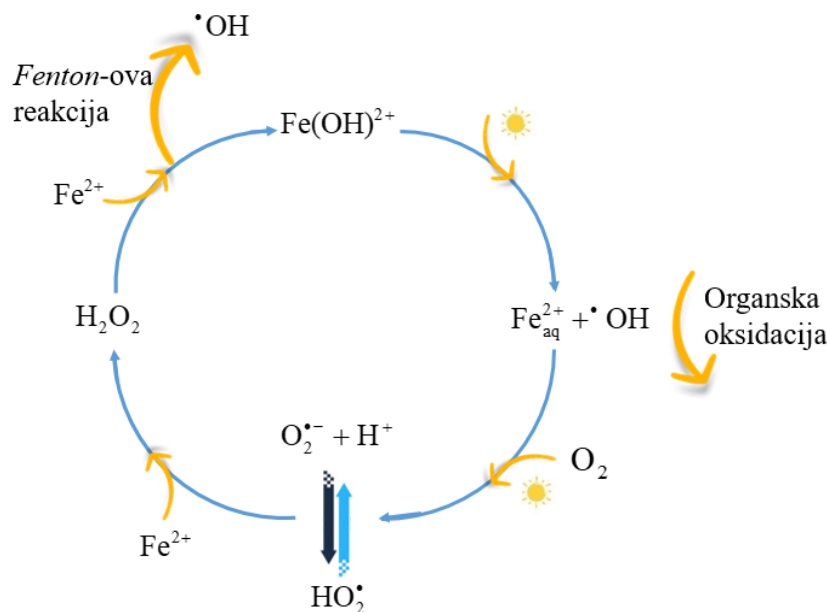
**Slika 8.** Različite mogućnosti reakcija: redukcija (a), oksidacija (b), redoks reakcija (c) i nema reakcije (d) (Ameta i dr., 2018)

### 2.7.1. Homogene fotokatalitičke reakcije

Kod homogenih fotokatalitičkih reakcija poluprovodnik i reaktant su u istoj fazi (gasovitoj, čvrstoj ili tečnoj). U procesu homogene fotokatalitičke razgradnje, pod fotonskim i termičkim uslovima, veće oksidaciono stanje metala obrazuje  $\cdot\text{OH}$ . Zatim,  $\cdot\text{OH}$  reaguje sa organskim materijama što dovodi do njihove razgradnje (Ameta i dr., 2018).

Homogena fotokataliza uključuje prisustvo elektromagnetnog zračenja (UV/Vis) i oksidacionih agenasa ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , ili  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao i tzv. *Fenton*-ovog reagensa), što dovodi do nastanka slobodnih radikala koji vrše oksidaciju velikog broja jedinjenja. Najpoznatiji homogeni fotokatalitički proces je foto-*Fenton*-ov proces, u kom se  $\cdot\text{OH}$  generišu u reakciji sa *Fenton*-ovim reagensom. *Fenton*-ov reagens predstavlja katalitičko oksidativnu smešu jona gvožđa i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Li i dr., 2022). Henry John Fenton je 1894. godine otkrio *Fenton*-ovu reakciju, po kom je ona i dobila ime i zaključio da  $\text{H}_2\text{O}_2$  može biti aktiviran solima gvožđa ( $\text{Fe}^{2+}$  jona) oksidujući vinsku kiselinu (Fenton, 1894). U *Fenton*-ovom procesu se u sistemu nalaze jedan ili više oksidujućih reagenasa i katalizator pri čemu se formiraju reaktivne kiseonične vrste. Foto-*Fenton*-ov proces je nastao uvođenjem sunčevog zračenja ili veštačkog izvora zračenja u ovaj sistem. Na ovaj način je povećana efikasnost razgradnje zagađujućih materija stimulišući redukciju  $\text{Fe}^{3+}$  jona do  $\text{Fe}^{2+}$  jona. Foto-*Fenton*-ov proces je prikazan reakcijama 17 i 18. Najpre se  $\text{Fe}^{2+}$  joni oksiduju sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri čemu se formira  $\cdot\text{OH}$ , a  $\text{Fe}^{2+}$  jon prelazi u  $\text{Fe}^{3+}$  jon (reakcija 17). U reakciji 18 dolazi do regeneracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona koji može ponovo da reaguje sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  dajući  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jon. Na ovaj način u sistemu dolazi do stalne regeneracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona i obrazovanja

novih  $\cdot\text{OH}$  koji vrše oksidaciju zagađujućih materija (Banić i dr., 2011). Mehanizam foto-*Fenton*-ove reakcije je prikazan na slici 9 (Khan i dr., 2017).



**Slika 9.** Šematski prikaz foto-*Fenton*-ovog procesa (Spasiano i dr., 2015)

Mnogi istraživači smatraju da je foto-*Fenton* najpogodniji od svih AOPs metoda. Rastvorljivi  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , a posebno kompleksi gvožđa sa organskim kiselinama mogu da apsorbuju i UV i vidljivo zračenje, te su efikasni prilikom korišćenja sunčevog zračenja. Optimalna pH-vrednost za foto-*Fenton*-ovu reakciju je 2,8, gde je približno polovina  $\text{Fe}^{3+}$  jona prisutna kao  $\text{Fe}^{3+}$  a polovina kao fotoaktivna vrsta  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  joni. Pri višim pH-vrednostima  $\text{Fe}^{3+}$  joni se talože u obliku hidroksida dok pri nižim pH-vrednostima koncentracija  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  jona opada (Banić i dr., 2014; Zapata i dr., 2009). Ipak, uslovi neutralne pH-vrednosti koji su potrebni za tretman otpadnih voda predstavljaju izazov u primeni homogenog foto-*Fenton*-ovog procesa zbog povećanja operativnih troškova povezanog sa zakišeljavanjem/alkalizacijom. Takođe, talog hidroksida koji se formira posle reakcije treba ukloniti, što povećava troškove ovog procesa.

U slučaju homogenih fotokatalitičkih reakcija, potrebno je odvojiti fotokatalizator nakon procesa, ali je to često nemoguće iz tehničkih ili ekonomskih razloga. Takođe, soli metala koje se koriste u procesu homogenih fotokatalitičkih reakcija predstavljaju problem za



životnu sredinu. Zbog svega navedenog postoji potreba za heterogenim fotokatalitičkim reakcijama u kojima je fotokatalizator u drugoj fazi i samim tim se lakše odvaja nakon procesa razgradnje (Antonopoulou i dr., 2021).

### 2.7.2. Heterogene fotokatalitičke reakcije

Heterogena fotokataliza je interdisciplinarna oblast nauke koja je nastala povezivanjem nekoliko oblasti hemije i fizike, a donekle i fotobiologije (prirodna fotosinteza). Sa istorijske tačke gledišta, heterogena fotokataliza počiva na četiri osnovne oblasti: (1) heterogena kataliza, (2) fotohemija, (3) molekulska spektrometrija adsorbovanih molekula i spektrometrija čvrstog stanja, zajedno sa (4) naukom o materijalima i naukom o površini poluprovodnika i izolatora (slika 10). Kao takvi, većina osnovnih pristupa i terminologije koja se koristi u heterogenoj fotokatalizi potiče iz ove četiri oblasti (Emeline i dr., 2013).

Oblast heterogene fotokatalize se brzo proširila u poslednje četiri decenije, imajući u vidu da je prošla kroz razne promene posebno u vezi sa energijom i životnom sredinom. Heterogena fotokataliza se može opisati kao ubrzanje fotoreakcije u prisustvu katalizatora. Od vremena od kad su *Fujishima* i *Honda* 1972. otkrili elektrohemijsko fotolitičko razlaganje vode na  $H_2$  i  $O_2$  u prisustvu  $TiO_2$  elektrode, vrše se opsežna istraživanja u ovoj oblasti. Poslednjih godina, istraživanja u oblasti heterogene fotokatalize su fokusirana na upotrebu poluprovodničkih materijala kao fotokatalizatora za uklanjanje ambijentalnih koncentracija organskih i neorganskih vrsta iz vodenih ili gasnih medijuma, u svrhu očuvanja životne sredine, tretmanu vode za piće, industriji i dr. To je zbog sposobnosti  $TiO_2$  da oksiduje organske i neorganske supstrate u vazduhu i vodi kroz redoks procese. Takođe,  $TiO_2$  je materijal čijim poluprovodničkim i katalitičkim osobinama se bave fiziko hemičari, fizičari, naučnici koji se bave materijalima i inženjeri (Ibhadon i Fitzpatrick, 2013).

Heterogenu fotokatalizu odlikuje niz osobina koje je čine povoljnijom i praktičnijom u poređenju sa homogenom fotokatalizom. Heterogena fotokataliza ima niz prednosti koju poseduju fotokatalizatori kao što su: visoka stabilnost, niska cena, mala toksičnost, laka i jednostavna priprema kao i mogućnost odvajanja iz reakcione smeše nakon završene reakcije. Fotokatalizatori se nakon procesa mogu izdvojiti filtracijom, centrifugiranjem, a takođe moguće je izvršiti imobilizaciju fotokatalizatora što omogućava fotokatalizatoru da zadrži svoju aktivnost nakon više ciklusa razgradnje. Kako fotokatalizatori zadržavaju svoju aktivnost

i nakon više ponovljenih katalitičkih ciklusa, imaju mogućnost ponovne upotrebe (Malato i dr., 2009).

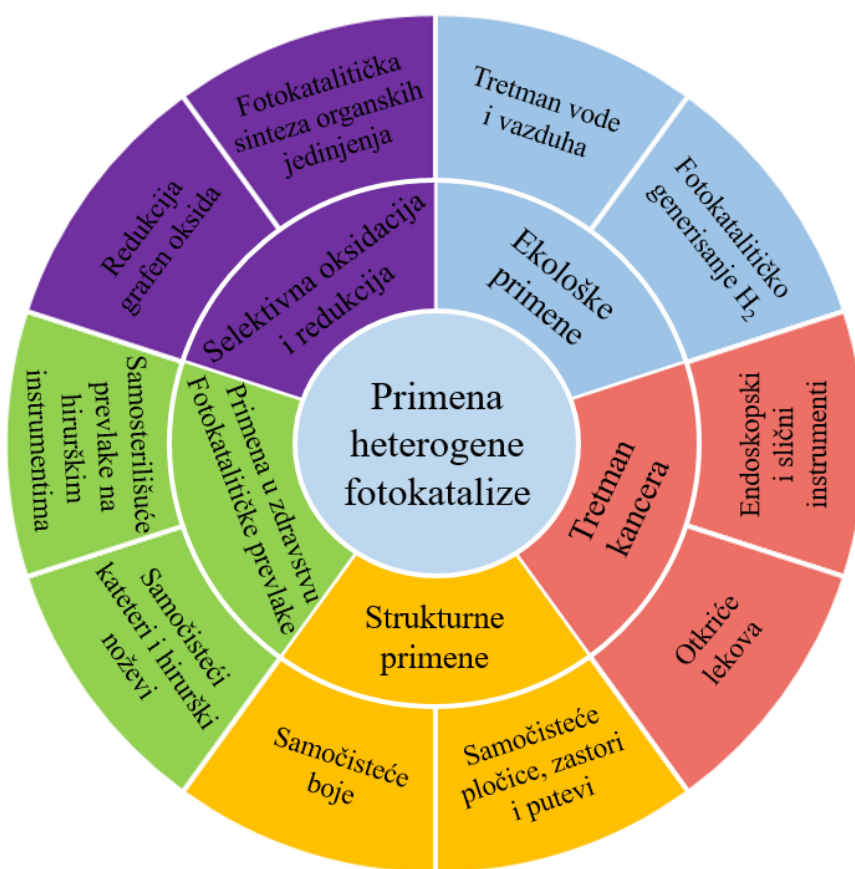


**Slika 10.** Četiri oblasti koje su imale veliki uticaj u razvoju heterogene fotokatalize (Emeline i dr., 2013)

Heterogena fotokataliza se odvija na sobnoj temperaturi, pri atmosferskom pritisku, a  $O_2$  neophodan za reakciju se dobija u direktnom kontaktu sa atmosferom ili se uvodi u sistem. Celokupan proces heterogene fotokatalize se može opisati sa pet nezavisnih koraka:

- Prenos reaktanata kroz struju fluida na površinu katalizatora;
- Adsorpcija najmanje jednog reaktanta;
- Reakcija u adsorbovanoj fazi;
- Desorpcija proizvoda;
- Uklanjanje proizvoda sa granične površine (Herrmann, 1999).

Slika 11 pokazuje potencijalne primene heterogene fotokatalize u životnoj sredini, u medicinske, strukturne svrhe i u selektivnoj oksidaciji i redukciji. Samočišćeni karakter  $TiO_2$  zajedno sa njegovim fotokatalitičkim svojstvima može se koristiti u proizvodnji samočišćenih boja, pločica, hirurške opreme, puteva i u konzervisanju hrane (Byrne i dr., 2015). Takođe, heterogena fotokataliza je jedna od najjeftinijih i ekološki prihvatljiva metoda za prečišćavanje vode i vazduha (Ahmed i Haider, 2018).



*Slika 11. Potencijalne primene heterogene fotokatalize (Ahmed i Haider, 2018)*

### 2.7.2.1. Mehanizam heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Mehanizam heterogene fotokatalize predstavlja sposobnost poluprovodnika da generišu nosioce naelektrisanja pod dejstvom zračenja pri čemu dolazi do formiranja  $\cdot\text{OH}$ . Reakcija  $\cdot\text{OH}$  sa zagađujućim materijama može dovesti do potpune mineralizacije organskih jedinjenja, što je poželjan proces, međutim do potpune mineralizacije retko dolazi (Trapalis i dr., 2016). Važnije karakteristike heterogene fotokatalize obuhvataju:

- Razgradnju zagađujućih materija u  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i neorganske jone.
- Proces se odvija u ambijentalnim uslovima. Jedini uslov za pokretanje reakcije je prisustvo  $\text{O}_2$  i energije koja je veća od energetskog procepa poluprovodnika. Oba uslova se direktno mogu ispuniti iz vazduha i sunca.
- Moguće je unaprediti katalizator korišćenjem različitih tipova nosača koji uključuju: staklo, polimere, ugljenične nanocevi i okside grafena.

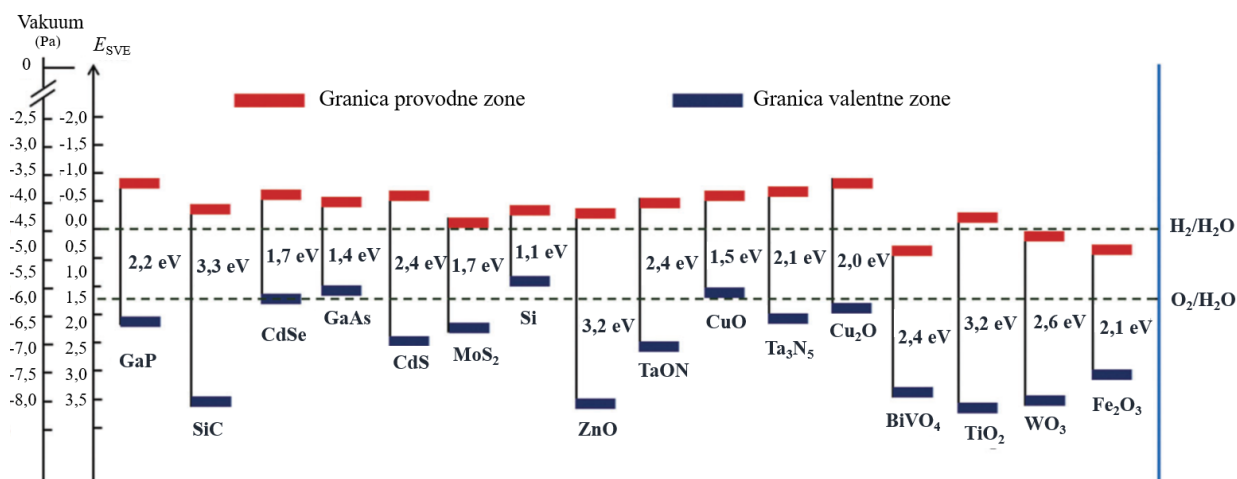
- Katalizator mora biti jeftin, netoksičan sa mogućnošću ponovne upotrebe (Malato i dr., 2016).

Razdvajanje naelektrisanja i prenos elektrona su ključni koraci koji se odigravaju u fotokatalitičkim reakcijama. Postoji veliki broj fotokatalizatora kao što su poluprovodnički materijali koji su istraženi u heterogenoj fotokatalizi ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  i dr.). Da bi došlo do uspešne fotokatalitičke reakcije tipičan heterogeni fotokatalitički sistem obično zahteva poluprovodnik koji apsorbuje zračenje i ima veliku površinu (Lin i dr., 2020). Takođe, poluprovodnici koji se koriste u heterogenoj fotokatalizi treba da imaju odgovarajući energetska procep tako da mogu da apsorbuju primenjeno zračenje (po mogućnosti vidljivo), hemijsku stabilnost i da budu komercijalno dostupni. Energetski procep i položaj valentne i provodne zone različitih poluprovodnika su dati u tabeli 3 i na slici 12. Može se videti da je glavni nedostatak ovih poluprovodničkih materijala niska efikasnost iskorišćenja vidljivog zračenja. Najizazovniji zadatak istraživača je da poboljšaju efikasnost ovih poluprovodnika, eliminišući njihove nedostatke što se može postići dopiranjem i kuplovanjem (Tamirat i dr., 2016).

Fotokatalitičke čestice se sastoje od niskoenergetske valentne zone popunjene elektronima i prazne visokoenergetske provodne zone, koje su razdvojene takozvanom „zabranjenom zonom”. Proces heterogene fotokatalize sastoji se od fotoreakcija koje se odvijaju na površini katalizatora. Ozračivanjem suspenzije čestica fotokatalizatora nastaje fotoekscitovani oblik katalizatora, odnosno dolazi do formiranja elektrona u provodnoj zoni i šupljina u valentnoj zoni (Lin i dr., 2020).

**Tabela 3.** Energetski procep, granice valentine i provodne zone poluprovodnika pri pH 0 u odnosu na SVE (Tamirat i dr., 2016)

Fotokatalizator	Energetski procep	PZ	VZ
TiO <sub>2</sub> (rutil)	3,0–3,7	–0,05–0,15	2,92–2,95
TiO <sub>2</sub> (anatas)	3,2	–0,1	3,1
ZnO	3,2; 3,3	–0,25; –0,20	2,95; 3,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0–2,2	0,3–0,6	2,4–2,7
WO <sub>3</sub>	2,6–2,8	0,24; 0,40; 0,73	2,99; 3,20; 3,45
BiVO <sub>4</sub>	2,4	0,46	2,86
Si	1,1	–0,25	0,85
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	2,1	–0,55; –0,53	1,55; 1,57
TaON	2,4	–0,40; –0,35	2,00; 2,15
MoS <sub>2</sub>	1,7	–0,04	1,69
CuO	1,5	–0,51	1,04
GaAS	1,4	–0,4	1,0
Cu <sub>2</sub> O	2,0	–0,7	1,3
GaP	2,2	–0,71	1,54
CdSe	1,7	–0,54	1,16
SiC	3,3	2,99	–0,27
CdS	2,4	–0,5	1,9



**Slika 12.** Položaji granica poluprovodnika u kontaktu sa vodenim elektrolitom pri pH 0 u odnosu na SVE i nivo vakuuma. Za poređenje su takođe predstavljene reakcije izdvajanja H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> (Tamirat i dr., 2016)

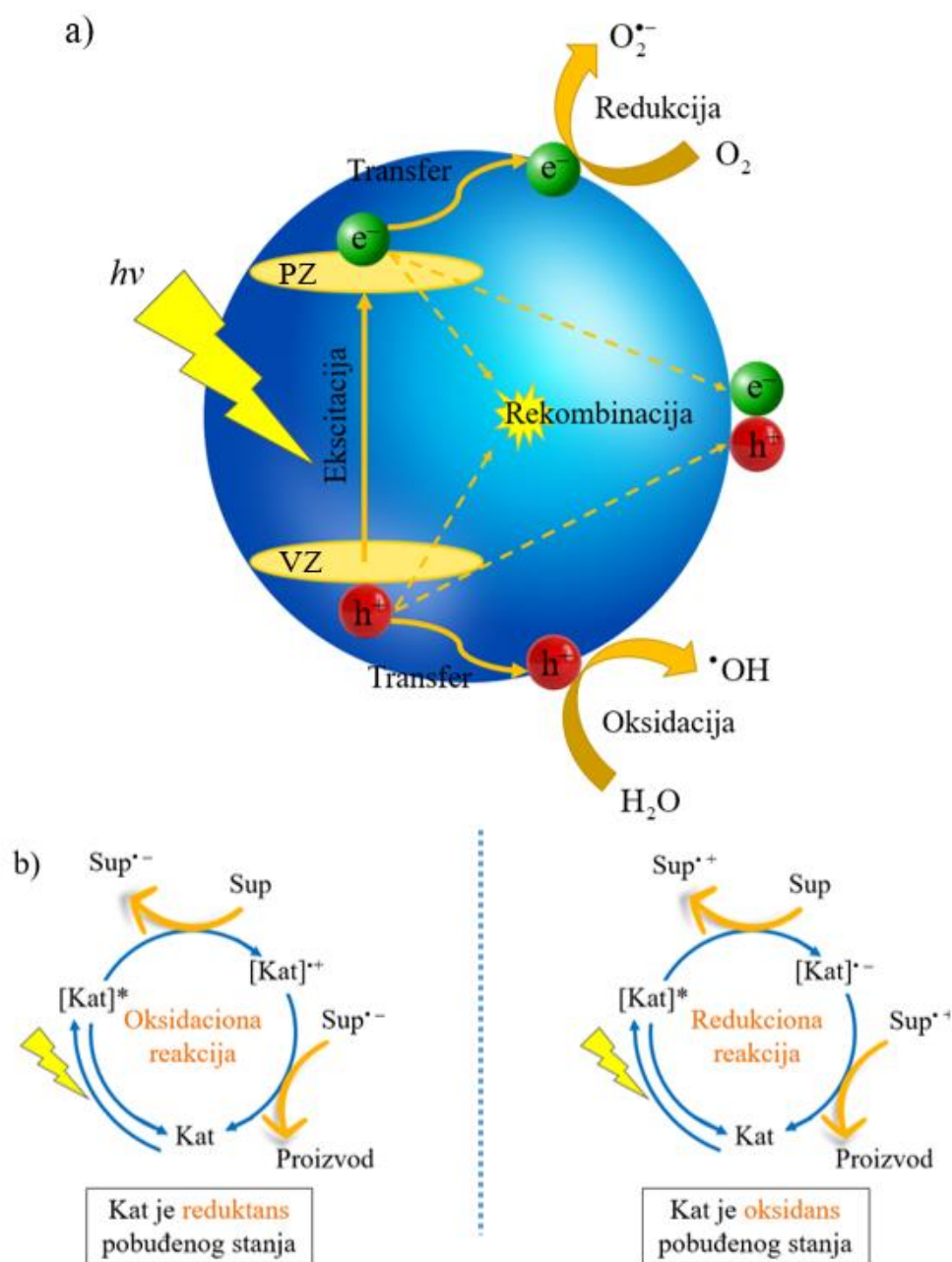
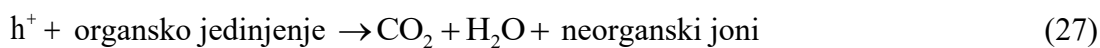
U heterogenim fotokatalitičkim reakcijama se najčešće koriste poluprovodnici nanorazmera, sa velikim odnosom površine i zapremine. Kao što je prikazano na slici 13a, kada se poluprovodnik ozrači sa zračenjem čija je energija veća ili jednaka od energije

energetskog procepa, dolazi do razdvajanja naelektrisanja tj. elektroni valentne zone apsorbuju energiju zračenja i prelaze u provodnu zonu. Ovo predstavlja početnu fazu u procesu fotokatalize i dolazi do nastanka parova elektron–šupljina ( $e^-h^+$ ) i to šupljina u valentnoj zoni i elektrona u provodnoj zoni (reakcija 19). Nosioci naelektrisanja izazvani fotoindukcijom mogu dalje proći kroz tri glavna puta:

- 1) Nepoželjni put:  $e^-$  provodne zone i  $h^+$  valentne zone se mogu rekombinovati na površini ili unutar poluprovodnika u kratkom vremenskom intervalu (nekoliko pikosekundi do nanosekunde) pri čemu se oslobađa višak energije u vidu toplote (reakcija 20).
- 2) Nepoželjni put: parovi  $e^-h^+$  mogu biti deaktivirani rastvaračem ili drugim ko-reagensima, što dovodi do neželjenih sporednih reakcija.
- 3) Poželjan put: fotoindukovani  $e^-$  mogu direktno reagovati sa supstratom koji zatim podleže daljoj transformaciji. Poslednji put preko, npr., oksidacione ili redukcionne reakcije, dovodi do stvaranja odgovarajućeg oksidovanog ili redukovanog oblika i stvaranja reaktivne vrste, npr. supstrat radikal katjona ili supstrat radikal anjona, respektivno (slika 13b) (Lin i dr., 2020).

$h^+$  valentne zone mogu oksidovati adsorbovanu vodu ili  $OH^-$  jone i formirati  $\cdot OH$  (reakcije 21 i 22). Na površini katalizatora,  $e^-$  visokoenergetske provodne zone mogu redukovati  $O_2$  do  $O_2^{\bullet-}$  (reakcija 23). Ovaj radikal može obrazovati  $H_2O_2$  (reakcija 24) ili organske perokside u prisustvu organskih hvatača (R) (reakcija 25).  $\cdot OH$ , kao jako oksidaciono sredstvo, može da vrši oksidaciju velikog broja organskih jedinjenja gradeći prvo proizvode razgradnje, koja zatim reakcijom sa  $\cdot OH$  grade krajnje proizvode fotorazgradnje (reakciji 26).  $h^+$  valentne zone mogu direktno da oksiduju zagađujuće materije (reakcija 27) (Ahmed i dr., 2011; Ahmed i Haider, 2018; Khan i dr., 2015b; Malato i dr., 2009).





**Slika 13.** Šematski prikaz mehanizma heterogene fotokatalize na površini poluprovodnika (a) i oksidaciona/redukciona reakcija (b) (Lin i dr., 2020)

### 2.7.2.2. Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke razgradnje organskih jedinjenja u prisustvu fotokatalizatora najčešće se koristi *Langmuir-Hinshelwood*-ov kinetički model (Langmuir, 1918; Al-ekabi i dr., 1989; Herrmann, 2010; Mills i dr., 2015). Ovaj model je razvijen za opis reakcija koje se odigravaju između čvrstih supstanci i gasova. *Langmuir-Hinshelwood*-ov kinetički model podrazumeva sledeće:

- Broj mesta za adsorpciju u ravnoteži je konstantan;
- Jedan supstrat može da se adsorbuje na jednom mestu na površini fotokatalizatora;
- Nema interakcije između susedno adsorbovanih molekula;
- Mogućnost adsorpcije supstrata je jednaka za svako mesto na fotokatalizatoru;
- Brzina kojom se supstrat adsorbuje treba da bude veća od bilo koje hemijske reakcije;
- Ne dolazi do ireverzibilnog blokiranja aktivnih mesta na fotokatalizatoru od strane nastalih proizvoda razgradnje (Klavarioti i dr., 2009).

Da bi se ovaj model uspešno primenio za reakcije između čvrste i tečne faze neophodne su određene modifikacije. Uslov koji mora biti zadovoljen prema *Langmuir-Hinshelwood*-ovom kinetičkom modelu je da je  $\cdot\text{OH}$  primarni oksidans u fotokatalitičkom procesu i da koncentracija  $\cdot\text{OH}$  koji nastaju na površini poluprovodnika mora biti konstantna. Ukoliko se masena koncentracija katalizatora i intenzitet zračenja održavaju konstantnim, smatra se da su ovi uslovi ispunjeni. U slučaju nanočestičnih struktura fotokatalizatora maseni odnos je bitan jedino ako se raspodele naočestica katalizatora održavaju konstantnim tokom reakcije što je relativno teško postići sa reaktorima koji nemaju intenzivno mešanje ili aeraciju.

Prema *Langmuir-Hinshelwood*-ovom kinetičkom modelu, brzina reakcije  $R$  ( $\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ ) je proporcionalna stepenu prekrivenosti površine katalizatora organskim supstratom (jednačina 28).

$$R = -\frac{dc}{dt} = k\Theta = \frac{kKc_0}{1 + Kc_0} \quad (28)$$

Gde je:

- $k$  – konstanta brzine reakcije ( $\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ );
- $K$  – ravnotežna konstanta adsorpcije ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ );
- $c_0$  – početna koncentracija supstrata ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ );



➤  $\Theta$  – stepen prekrivenosti površine katalizatora supstratom.

Linearna zavisnost recipročne vrednosti početne brzine reakcije od recipročne vrednosti početne koncentracije supstrata dobija se transformacijom jednačine 28 pri čemu se dobija jednačina 29.

$$\frac{1}{R} = -\frac{dc}{dt} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKc_0} \quad (29)$$

Ukoliko integralimo jednačinu 28 u intervalu od  $c_0$  do  $c$  i u vremenskom intervalu od 0 do  $t$ , dobija se jednačina 30.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) + K(c_0 - c) = kKt \quad (30)$$

Jednačina 30 predstavlja zbir kinetičkih jednačina reakcije prvog i nultog reda. Doprinos ovih reakcija ukupnoj brzini reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanata. Pri niskim početnim koncentracijama supstrata drugi član jednačine 30 postaje zanemarljivo mali i tada dobijamo jednačinu 31.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k't \quad (31)$$

Gde je  $k' = kK$  prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda. Ukoliko su prisutne više početne koncentracije reaktanata, pri kojima se postiže zasićenje površine katalizatora (kada je  $Kc_0 \gg 1$ ) jednačina 28 se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda (jednačina 32) (Turchi i Ollis, 1990):

$$-\frac{dc}{dt} = k \quad (32)$$

### 2.7.3. Uloga H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u fotolitičkim i fotokatalitičkim reakcijama

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se često koristi kao „zeleni” oksidans za oksidaciju i razgradnju organskih zagađujućih materija. Sa ekološkog aspekta, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je veoma pogodan za upotrebu jer se razlaže na H<sub>2</sub>O i O<sub>2</sub>, što ga čini jednim od najčistijih i najdostupnijih oksidacionih sredstava. U prisustvu UV zračenja (u rasponu od 200 do 300 nm), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dovodi do generisanja  $\cdot$ OH (reakcija 9) koji mogu da razgrađuju organske materije. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se takođe koristi u *Fenton*-ovoj reakciji, jer je *Fenton*-ov reagens kombinacija Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, i u ovom procesu nastaje velika količina  $\cdot$ OH koji se dalje koriste za razgradnju organskih zagađujućih materija. Treći

pristup korišćenja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za razgradnju organskih zagađujućih materija je sa odgovarajućim fotokatalizatorom. U današnje vreme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se uspešno se koristi sa TiO<sub>2</sub> za poboljšanje efikasnosti fotokatalizatora. U ovom slučaju, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se dodaje u rastvor u cilju poboljšanja nastajanja  $\cdot\text{OH}$ , kao i ograničavanja rekombinacije  $e^- - h^+$ , što dovodi do povećanja efikasnosti fotorazgradnje (Saha i dr., 2018). Uloga H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u fotoreakcijama je opisana u poglavljima 2.4 i 2.5.

Razgradnju MET u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UVC zračenja su ispitali Voigt i dr. (2021). Najpre su ispitali efikasnost uklanjanja MET primenom UV zračenja, a zatim su u sistem dodali i različite koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kako bi poboljšali efikasnost razgradnje MET. Dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doveo je do ubrzanja razgradnje i potpuna razgradnja MET je postignuta nakon 4,5 min u prisustvu UVC zračenja pri dodatku 30 mg/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Voigt i dr., 2021). Baydum i dr. (2012) su pokazali da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidacija i UVC fotoliza dovode do slabe razgradnje PRO, 2% i 16%, respektivno, nakon 60 min razgradnje. Međutim, kada su koristili sistem UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, efikasnost razgradnje je poboljšana i iznosila je 89% i 93% nakon 60 min, sa 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respektivno (Baydum i dr., 2012). Keen i Linden (2013) su uporedili efikasnost UV fotolize i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u razgradnji šest antibiotika (eritromicin, doksiciklin, klindamicin, penicilin, ciprofloksacin i trimetoprim). Razgradnja pomenutih antibiotika je efikasnija u sistemu UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a takođe je formiran i veći broj intermedijera (Keen i Linden, 2013). Takođe, upoređena je efikasnost razgradnje AMX primenom UV zračenja i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. UV sistem je pokazao zanemarljiv efekat u razgradnji AMX, pri čemu se razgradilo samo 7,3%, dok je uvođenjem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u ovaj sistem efikasnost razgradnje iznosila 22,8% (Zhang i dr., 2019a).

Uprkos različitim prednostima fotokatalitičkih procesa, ove metode imaju i određene nedostatke, kao što su rekombinacija  $e^- - h^+$  i oslobađanje toplote. Stoga su predložene različite metode za rešavanje ovog problema, među kojima su dopiranje poluprovodnika metalima i dodavanje elektron-akceptora neke od najefikasnijih. Elektron-akceptori su hemijska jedinjenja koja reaguju sa  $e^-$  proizvedenim u fotokatalitičkim procesima da bi sprečili rekombinaciju  $e^- - h^+$ . H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je jedan od materijala koji je često korišćen i ima svojstvo elektron-akceptora (Rahmati i dr., 2021). Takođe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može da ima kompetitivni efekat u reakciji fotokatalize i da troši O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (reakcija 33) (Ioannou i dr., 2011).



Ioannou i dr. (2011) su ispitali efikasnost fotokatalitičke razgradnje  $\beta$ -blokatora (ATN i PRO) primenom TiO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,07 mmol/dm<sup>3</sup>, 0,14 mmol/dm<sup>3</sup> i 1,4 mmol/dm<sup>3</sup>). Pri svim

ispitanim koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$  došlo je do inhibicije razgradnje ATN, dok se pri svim ispitanim koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$  povećala efikasnost fotokatalitičke razgradnje PRO za 10%. Ovi rezultati ukazuju da struktura jedinjenja značajno utiče na sam tok fotokatalitičke reakcije i na mogućnost odigravanja reakcije 33 prilikom razgradnje ATN. Razgradnja antibiotika AMX, AMP i kloksacilina proučavana je u vodenom rastvoru primenom  $\text{TiO}_2$  u prisustvu UVA zračenja. Ispitan je dodatak  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao elektron-akceptora pri pH 5,0 i 1,0  $\text{g}/\text{dm}^3$   $\text{TiO}_2$ . Ispitan je opseg koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 50 do 300  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Dodavanje  $\text{H}_2\text{O}_2$  u slučaju sva tri penicilina dovelo je do njihove potpune razgradnje nakon 30 min (Elmolla i Chaudhuri, 2010a).

#### 2.7.4. Uloga $\text{O}_3$ u fotolitičkim i fotokatalitičkim reakcijama

Ozonizacija je jedna od najperspektivnijih tehnologija za uklanjanje organskih mikrozagađujućih materija u otpadnim vodama. Efikasnost  $\text{O}_3$  pri uklanjanju FAJ iz kontaminiranih voda, testirana je u laboratorijskim eksperimentima i pilot postrojenjima. Jedna od glavnih prednosti  $\text{O}_3$  je njegoa bolja rastvorljivost u vodi od  $\text{O}_2$ . Oksidacija zasnovana na  $\text{O}_3$  može biti energetski efikasnija od oksidacije pod uticajem UV zračenja. Ukoliko se tretiraju vode sa visokim stepenom apsorpcije UV zračenja dolazi do značajnog utroška energije koji može biti izbegnut korišćenjem samog  $\text{O}_3$ . Ipak, efikasniji rezultati se mogu postići korišćenjem kombinacije UV/ $\text{O}_3$  (Hey i dr., 2014).

$\text{O}_3$  u vodenom rastvoru apsorbuje UV zračenje između 200 i 360 nm, sa maksimumom na 253,7 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 3600 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$ , gde  $\epsilon$  predstavlja molarni apsorpcioni koeficijent). Pošto je  $\epsilon_{\text{max}}$  vrednost  $\text{O}_3$  mnogo veća od  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 18,6 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$ ) na ovoj talasnoj dužini, proces fotolize  $\text{O}_3$  bi trebalo da bude efikasniji nego fotoliza  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dakle, UV/ $\text{O}_3$  proces je, u poređenju sa drugim procesima oksidacije, široko primenjivan posebno u tretmanu vode za piće i otpadnih voda za uklanjanje toksičnih perzistentnih materija, kao što su FAJ, pesticidi i dr. Fotoliza  $\text{O}_3$  u vodi dovodi do stvaranja  $\cdot\text{OH}$ , prema reakcijama 34–36, 13 i 15 (Choe i dr., 2022; Oturan i Aaron, 2014).



Ozonizacija je korišćena za tretman otpadnih voda, pri čemu je u ispitanim uzorcima došlo do uklanjanja 90% FAJ (amitriptilin, diklofenak, ibuprofen, MET, tramadol, i dr.) primenom  $5 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_3$  (Hey i dr., 2014).

Katalitička ozonizacija može biti homogena i heterogena katalitička ozonizacija u zavisnosti od rastvorljivosti katalizatora u vodi. Homogena katalitička ozonizacija može biti opisana kao katalitički ciklus od tri koraka koristeći  $\text{Co}^{2+}$  kao katalizator i oksalnu kiselinu pri čemu dolazi do: (1) formiranja kompleksa  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ , (2) oksidacije sa  $\text{O}_3$  u  $\text{Co}^{3+}$  oksalatni kompleks, i (3) razlaganja  $\text{Co}^{3+}$  oksalatnog kompleksa formirajući  $\text{C}_2\text{O}_4^\bullet$  i  $\text{Co}^{2+}$  (Song i dr., 2019).

Homogena katalitička ozonizacija nije popularna kao heterogena katalitička ozonizacija. Primena homogenog katalizatora u ozonizaciji u tretmanu vode zahtevala bi uklanjanje metalnih jona iz tretirane vode i stoga je nepraktično. Međutim, treba naglasiti da se katalitička aktivnost metalnih jona primenjuje za niske koncentracije zagađujućih materija od nekoliko  $\text{mg/dm}^3$ . Ovde je takođe važno pomenuti da su katalitički efekti uočeni za metalne jone obično bili početna faza istraživanja koja su dovela do uvođenja heterogenih katalizatora u proces ozonizacije (Nawrocki i Kasprzyk-Hordern, 2010).

Heterogena katalitička oksidacija obuhvata mehanizme ozonizacije koji su posredovani metalnim oksidima (npr.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) i rezultuju složenijim reakcionim putevima na osnovu višefaznih transportnih mehanizama. Homogena i heterogena katalitička ozonizacija su pokazali svoj potencijal za tretman vode u laboratorijskim razmerama zbog upotrebe nižih koncentracija  $\text{O}_3$  u poređenju sa samom ozonizacijom. Međutim, primena u većim postrojenjima je ograničena zbog troškova regeneracije katalizatora i nedostatka razumevanja mehanizama katalitičke ozonizacije (Miklos i dr., 2018). Pocostales i dr. (2011) su primenili katalitičku ozonizaciju u razgradnji tri FAJ (diklofenak, sulfametoksazol i 17-etinilestradiol) u prisustvu komercijalnog  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i sintetisanog  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eksperimenti su sprovedeni u otpadnim vodama iz PPOV. Bez obzira na vodeni matriks, uklanjanje odabranih FAJ je bilo potpuno primenom ozonizacije, nakon 10 min. Primenom katalitičke ozonizacije u prisustvu  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  razgradnje je bila efikasnija, a zabeležen je i visok stepen mineralizacije (Pocostales i dr., 2011). Saeid i dr. (2018) su ispitali efikasnost ozonizacije i katalitičke ozonizacije u uklanjanju ibuprofena. Primenom ozonizacije celokupna količina ibuprofena se razgradila nakon 4 h. Zatim su ispitali efikasnost heterogene katalitičke ozonizacije u prisustvu novosintetisanih katalizatora na bazi zeolita. Primenom katalitičke ozonizacije došlo je do

značajnog poboljšanja u brzini razgradnje ibuprofena, pri čemu razgradio nakon 60 min ozračivanja (Saeid i dr., 2018).

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se zasniva se na kombinaciji O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u cilju efikasnije razgradnje organskih zagađujućih materija. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bi trebao da bude efikasniji od ozonizacije, pošto H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ima efekat povećanja brzine razlaganja O<sub>3</sub> u vodi pri čemu se proizvodi veći broj <sup>•</sup>OH. Mehanizam i uslovi primene O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> su pokazali da se brza reakcija događa između H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u njegovom jonizovanom obliku (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, pK<sub>a</sub> = 11,6) i O<sub>3</sub>, što dovodi do stvaranja <sup>•</sup>OH (reakcija 37).



O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se uspešno primenjuje u uklanjanju mikrozagađujućih polutanata i toksičnih jedinjenja koja se nalaze u industrijskim vodama, vodi za piće i podzemnim vodama. Takođe, treba napomenuti da odnos koncentracija O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treba održavati konstantnim tokom razgradnje i da preostali H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u rastvoru nakon razgradnje treba da bude maksimalno 0,5 mg/dm<sup>3</sup>.

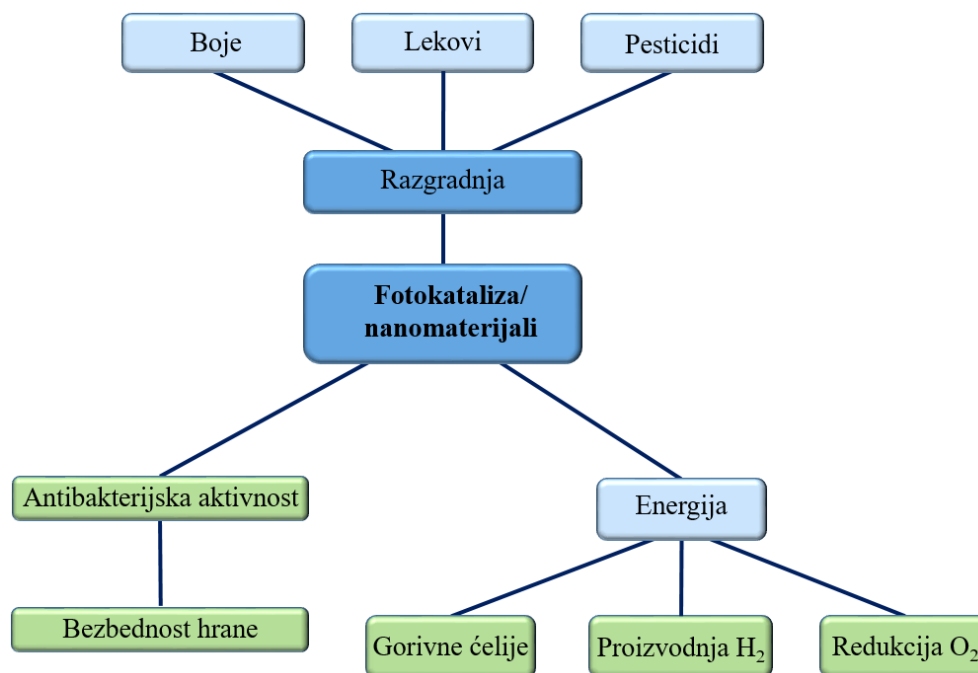
Praktična primena procesa O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je ograničena sa nekoliko faktora, kao što su niska rastvorljivost O<sub>3</sub> u vodi, energetska potrošnja i osetljivost ovog procesa na nekoliko faktora kao što su: pH-vrednost, temperatura, tip mikrozagađujućih materija i pojava sporednih reakcija u kojima učestvuje <sup>•</sup>OH. Prednosti O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> su što je jednostavna za rukovanje i ima veliku baktericidnu aktivnost. Takođe, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je primenjiv za uklanjanje FAJ i pesticida u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda. U početku, tretirane otpadne vode su sadržale koncentraciju od 0,1 mg/dm<sup>3</sup> za svako jedinjenje, a nakon tretmana postupkom O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> razgrađeno je između 80% i 90% svakog jedinjenja (Alrousan i Dunlop, 2020; Miklos i dr., 2018; Oturan i Aaron, 2014).

## **2.8. Uloga nanočestica u fotokatalitičkim procesima uklanjanja farmakološki aktivnih jedinjenja**

Nanotehnologija je oblast tehnologije koja se bavi česticama u nanorazmeri manjoj od 100 nm. Od prvog predavanja *Richard Feynman*-a 1959. godine nanotehnologija postaje veoma aktuelna oblast (Reiss i Hütten, 2005). Nanotehnologija je pružila revolucionarne rezultate u svakoj oblasti istraživanja. U nanotehnologiji proučavamo materijale pri nanorazmeri, koji pokazuju različita svojstva i kojima se aktivnost povećava sa povećanjem

veličine odnosa njihove površine i zapremine. Ovo svojstvo odnosa površine i zapremine, posebno u fotokatalizi, povećava efikasnost u poređenju sa materijalima koji nisu reda veličine nanočestica (Mehmood i dr., 2020).

U poslednjih nekoliko godina, nanomaterijali su se pojavili kao jedan od glavnih korišćenih materijala u tehnologiji i biomedicini. Izuzetno mala veličina čestica (5 – 100 nm) doprinosi njihovim mnogobrojnim izvanrednim svojstvima zbog velike površine, uprkos kvantnom ograničenju. Dobro je poznato da se nanomaterijali mogu modifikovati u više različitih oblika, pa u današnje vreme imamo štapičaste, tanke filmove, cvetne, cevaste i razne druge (Tatarchuk i dr., 2018). Nanomaterijali se mogu sintetisati pomoću različitih metoda pri čemu se dobijaju nanočestice različitih oblika, veličina, morfologije i svojstava. Njihova primena je široka i uključuje lekove i njihove modifikacije, proizvodnju i materijale, pitanja životne sredine, elektroniku, proizvodnju energije i industriju. Proces fotokatalize koji koristi jedinstvena svojstva nanomaterijala je primenjen u procesima razgradnje zagađujućih materija iz atmosfere i hidrosfere. Nanomaterijali kao što su: oksidi, poluprovodnici, metali i grafen pokazali su veliku efikasnost u procesu fotokatalize zbog svojih poboljšanih i kontrolisanih optičkih svojstava, što ih čini odličnim fotokatalizatorima. Neke od najčešćih primena nanomaterijala u fotokatalizi su prikazane na slici 14 (Darwish i Mohammadi, 2018).



**Slika 14.** Primena nanomaterijala u fotokatalizi (Darwish i Mohammadi, 2018)

U energetsom sektoru, za proizvodnju  $H_2$  u procesu razlaganja  $H_2O$  korišćenjem nanomaterijala kao katalizatora možemo povećati efikasnost generisanja  $H_2$ . U pogledu zagađenja, posebno zagađenja vode, nanotehnologija za prečišćavanje vode postala je tehnologija koja se često koristi. Najznačajniji limitirajući faktor šire primene nanomaterijala u tretmanu voda jeste uklanjanje i regeneracija nanočestica nakon procesa. Nanomaterijali imaju svojstva kao što su: njihova fotokatalitička priroda, velika površina, visok odnos širine i visine, elektrostatičke osobine, kompresibilni bez promene površine, podesivi volumen pora, magnetne osobine, kratka difuziona udaljenost unutar čestica, hidrofobnost ili hidrofilnost, itd. Svojstvo odnosa površine, zapremine i naelektrisanja nanomaterijala kontroliše interakciju sa bakterijama i zagađujućim materijama. Nanotehnologija pomaže da se reši problem konvencionalnih metoda prečišćavanja vode. Mikrobi u vodi su veoma mali, svega hiljadu nanometara, stoga tehnologije za prečišćavanje vode na bazi nanotehnologije mogu da uklone ove mikrobe bez upotrebe hemikalija, visokotemperaturnih drobljenja i električne energije (Mehmood i dr., 2020).

Budućnost nanomaterijala je obećavajuća sa pojavom novih materijala sa jedinstvenim svojstvima koji se mogu primeniti u industriji i medicini na različite načine. Npr., mogućnost da se konstruišu predmeti koji su jači, otporniji a istovremeno olakšaće rad u automobilskoj industriji i vazduhoplovnom sektoru i pomoći će da se smanji potrošnja goriva u narednom periodu, što je od velike važnosti jer se neprekidno povećava potražnja za naftom. Neki od najčešće korišćenih nanomaterijala u fotokatalizi pri prečišćavanju vode su:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $WO_3$ , i dr. zbog njihove elektronske strukture i dobrih fotokatalitičkih osobina. Među njima je najznačajniji  $TiO_2$ , a pored njega se u poslednjih nekoliko godina izdvaja i  $ZnO$  (Alamgholiloo i dr., 2022a; Alamgholiloo i dr., 2022b; Doña-Rodríguez i Pulido Melián, 2021), stoga će ova dva nanomaterijala biti detaljno opisana u narednim poglavljima.

### **2.8.1. Titan(IV)-oksid kao fotokatalizator**

Titan(IV)-oksid je prirodni oksid titanijuma prvi put je otkriven 1791. godine iz milmenita. Koristi se kao komercijalno belilo od 1929. godine, za bojenje fasada. Fotoaktivnost  $TiO_2$  je prvi put primećena 1929. godine, kada su beli građevinski pigmenti na zgradama izbledeli pod dejstvom sunčevog zračenja.  $TiO_2$  je prvi put nazvan fotokatalizatorom 1956. godine. Revolucionarno otkriće su postigli *Fujishima* i *Honda*, kada su 1972. godine otkrili fenomen elektrohemijskog fotolitičkog razlaganja vode na  $TiO_2$  elektrodi pod dejstvom

UV zračenja (Fujishima i Honda, 1972). Od tada su fundamentalni procesi fotoelektrohemijske  $\text{TiO}_2$  intenzivno proučavani. Na osnovu rezultata istraživanja, industrijska primena fotokatalitičkog  $\text{TiO}_2$  je postignuta od kraja 1990-ih i dalje se razvija u 21. veku (Lan i dr., 2013; Lv i dr., 2022).

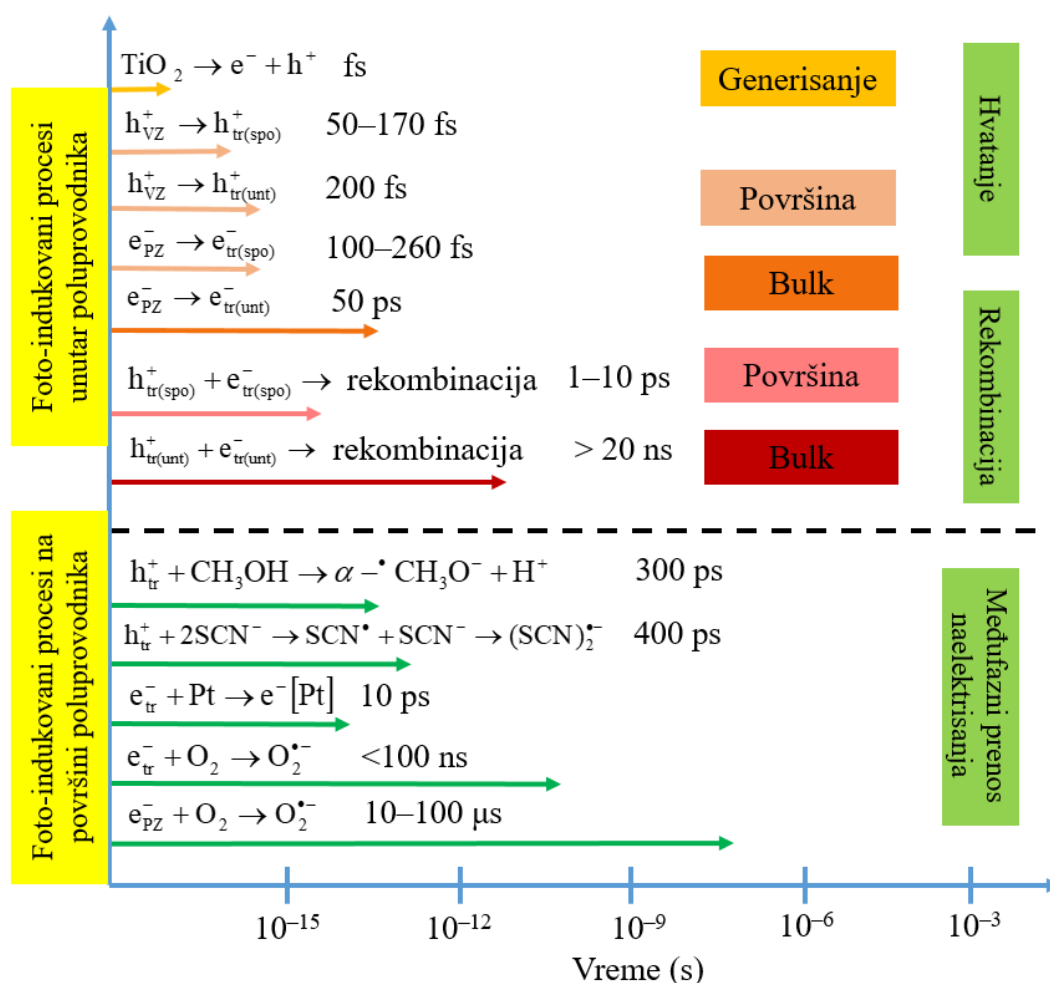
Među fotokatalizatorima,  $\text{TiO}_2$  kao najrasprostranjeniji fotokatalizator, u najvećoj meri se koristi u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama, zbog svoje hemijske stabilnosti, netoksičnosti, biokompatibilnosti, fizičkim, optičkim i električnim svojstvima i niskoj ceni (Ehsani i dr., 2022). U poslednje dve decenije, heterogena fotokataliza sa  $\text{TiO}_2$  se intenzivno proučava na različitim poljima životne sredine, energetike, za fotokatalitičko generisanje  $\text{H}_2$  pa sve do razgradnje zagađujućih materija u vodi i vazduhu (Banić i dr., 2019). U vidljivom delu elektromagnetnog spektra  $\text{TiO}_2$  ne apsorbuje zračenje niti menja svojstva. Zbog svog energetskog procepa od 3,2 eV (anatas) i 3,0 eV (rutil) može da apsorbuje samo UV zračenje ( $\lambda \leq 400$  nm), pri čemu se aktivira nakon čega dolazi do određenih hemijskih reakcija. Iako je veliki napredak postignut u heterogenoj fotokatalizi upotrebom  $\text{TiO}_2$ , mnogo toga ostaje nepoznato, što predstavlja dalji izazov za inženjere i naučnike. Fotokatalitička reakcija primenom  $\text{TiO}_2$  obuhvata sledeće procese: razdvajanje, transfer i rekombinaciju nosioca naelektrisanja. Pored toga, dolazi i do relaksacije i raskidanja/obrazovanja veza, koje treba ispitati. Samo kada su svi fundamentalni procesi jasno identifikovani, može se postići bolje razumevanje fotokatalize sa  $\text{TiO}_2$ , što je od značaja za razvoj novih fotokatalizatora i karakterizaciju novih fotokatalitičkih procesa (Guo i dr., 2019).

Fundamentalne studije koje se tiču početnih i veoma brzih fotokatalitičkih procesa, izazvanih apsorpcijom fotona čija energija premašuje energiju energetskog procepa fotokatalizatora, unutar i na površini poluprovodnika, se ne sprovode često. Poznavanje ovih procesa je od najveće važnosti za razumevanje fotokatalitičkog reakcionog mehanizma i samim tim za bolji dizajn fotokatalitičkih sistema. Slika 15 daje moguće fotoindukovane reakcije unutar i na površini  $\text{TiO}_2$  u oblasti vremenske skale od femtosekunde do mikrosekunde. Dinamika reakcija fotogenerisanih nosioca naelektrisanja u  $\text{TiO}_2$ , prikazana na slici 15, dobijena je primenom vremenski razlučene spektroskopije (TAS – *Time-resolved Absorption Spectroscopy*), što je široko korišćena tehnika za proučavanje formiranja, relaksacije, rekombinacije i procesa prenosa fotogenerisanih nosioca naelektrisanja u fotokatalizatorima.

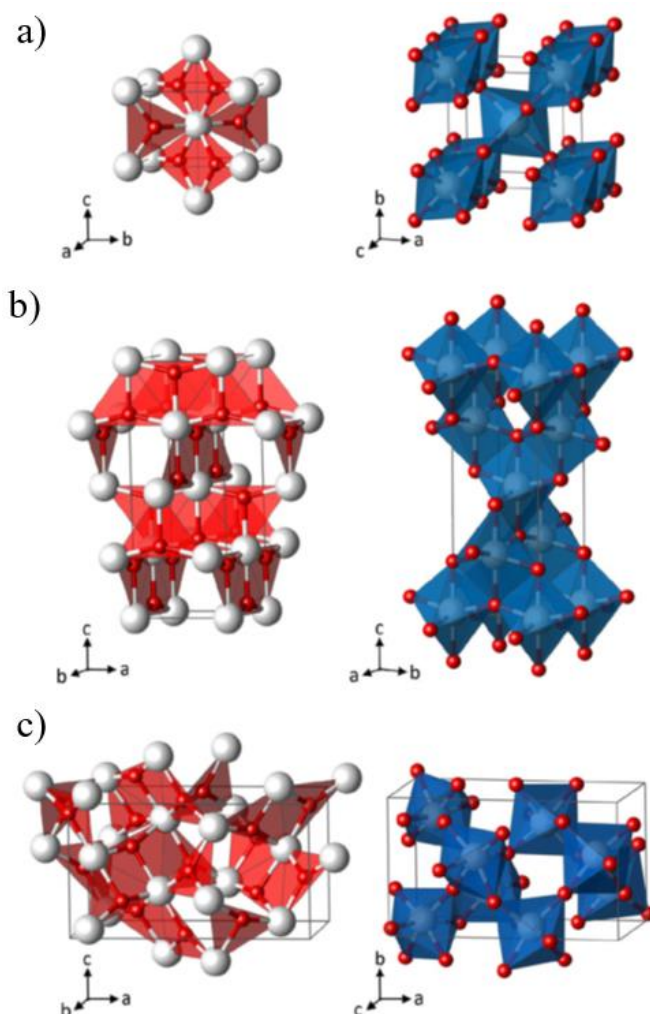
$\text{TiO}_2$  ima mnogo polimorfni oblika. Dobro poznati polimorfni oblici  $\text{TiO}_2$  su rutil (otkriven 1803. godine), anatas (otkriven 1801. godine) i brukit (otkriven 1825. godine) (slika 16), nazvane po njihovoj crvenkastoj boji, proširenom kristalografskom obliku i po



minerologu, respektivno. Ove kristalne strukture su na slici 16 predstavljene u obliku dve komplementarne gradivne jedinice  $Ti_xO_y$ . Najčešće se kristalne strukture  $TiO_2$  predstavljaju kao neuređeni  $TiO_6$  oktaedri. Iz toga sledi da se struktura rutila može opisati kao tetragonalna i čine je  $TiO_6$  oktaedri pri čemu je svaki Ti atom okružen sa šest atoma O. Anatas i rutil imaju tetragonalnu strukturu, ali u toj strukturi postoji određena deformisanost. Brukit ima ortorombičnu strukturu, pri čemu u jednoj ćeliji postoji osam  $TiO_6$  oktaedara. Metastabilne faze anatas i brukit se zagrevanjem mogu nepovratno pretvoriti u stabilan rutil. Rutil i brukit faze su izuzetno retke i mogu se naći u kraterima vulkana u Nemačkoj.  $TiO_2$  ima osam alotropskih modifikacija: tri metastabilne monoklinične  $TiO_2(B)$ , tetragonalna  $TiO_2(H)$  i ortorombična  $TiO_2(R)$  i pet oblika visokog pritiska ortorombična  $TiO_2(II)$ , monoklinična forma, ortorombična  $TiO_2-OI$ , kubična i ortorombična  $TiO_2-OII$ . Među ovim polimorfnim oblicima, samo rutil i anatas pokazuju fotokatalitičke efekte (Mansfeldova i dr., 2021).



**Slika 15.** Fotoindukovane reakcije u  $TiO_2$  fotokatalizi i odgovarajuće vremenske skale (*tr* – transfer, *unt* – unutrašnji, *spo* – spoljašnji) (Schneider i dr., 2014)



**Slika 16.** Prikaz tri kristalne strukture TiO<sub>2</sub>: rutil (a), anatas (b) i brukit (c) u obliku TiO<sub>3</sub> slojeva (levo) i TiO<sub>6</sub> poliedara (desno), Ti – bela boja, O – crvena boja (Armaković i dr., 2023; Landmann i dr., 2012)

Rutil i anatas oblici se koriste u industriji, dok se brukit retko javlja u prirodi, njegova priprema je komplikovana i o njemu ima malo podataka. Dobijanje rutil i anatas forme je relativno jeftino, hemijski su stabilne, bezbedne za korišćenje i nisu štetne za životnu sredinu. Većina eksperimentalnih podataka je potvrdila da je anatas oblik najefikasniji u razgradnji organskih zagađujućih materija u vodi, stoga je najpopularniji i najčešće korišćen katalizator TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (anatas : rutil, 75 : 25 wt%) i TiO<sub>2</sub> Hombikat (100% wt% anatas) (Lan i dr., 2013).

TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizator ima jedan nedostatak, a to je njegov veliki energetski procep, za anatas iznosi 3,2 eV a za rutil 3,0 eV (što odgovara  $\lambda = 384$  nm i  $\lambda = 410$  nm). Zbog toga TiO<sub>2</sub> može da apsorbuje svega oko 5% sunčevog zračenja tokom fotokatalitičkog procesa. Ovo nas dovodi do zaključka da je on praktično neaktivan u vidljivom delu elektromagnetnog

spektra (Khan i dr., 2014b). U cilju povećanja upotrebe  $\text{TiO}_2$  u vidljivoj oblasti teži se smanjenju energetskeg procepa. Ovo se može postići različitim modifikacijama  $\text{TiO}_2$  kao što su: dopiranje metalnim/nemetalnim jonima i kuplovanjem sa drugim poluprovodnicima (Guo i dr., 2019).

Masovna proizvodnja  $\text{TiO}_2$  počela je početkom 20. veka kao netoksična zamena bele boje u industriji boja. Danas, godišnja proizvodnja  $\text{TiO}_2$  premašuje četiri miliona tona, a ovaj molekul je našao brojne primene u svakodnevnim proizvodima a takođe se ispituje mogućnost njegove primene za proizvode/tehnologije u budućnosti (slika 17) (Ziental i dr., 2020).



*Slika 17. Trenutne i potencijalne buduće primene  $\text{TiO}_2$  (Ziental i dr., 2020)*

### 2.8.2. Cink-oksidi kao fotokatalizatori

$\text{ZnO}$  ima širinu energetskeg procepa kao i  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV), pa oba poluprovodnika imaju sličnu fotokatalitičku aktivnost.  $\text{ZnO}$  je jeftiniji u poređenju sa  $\text{TiO}_2$ , pri čemu je upotreba  $\text{TiO}_2$  manje ekonomična za prečišćavanje velikih količina vode. Stoga  $\text{ZnO}$  predstavlja pogodnu alternativu  $\text{TiO}_2$ , s obzirom da je njihov mehanizam fotorazgradnje sličan (Sabouni i Gomaa, 2019). Takođe, mnogi istraživači su utvrdili da se u nekim slučajevima  $\text{ZnO}$  pokazao efikasnijim od  $\text{TiO}_2$  (Daneshvar i dr., 2004; Dong i dr., 2015; Karthik i dr., 2022).

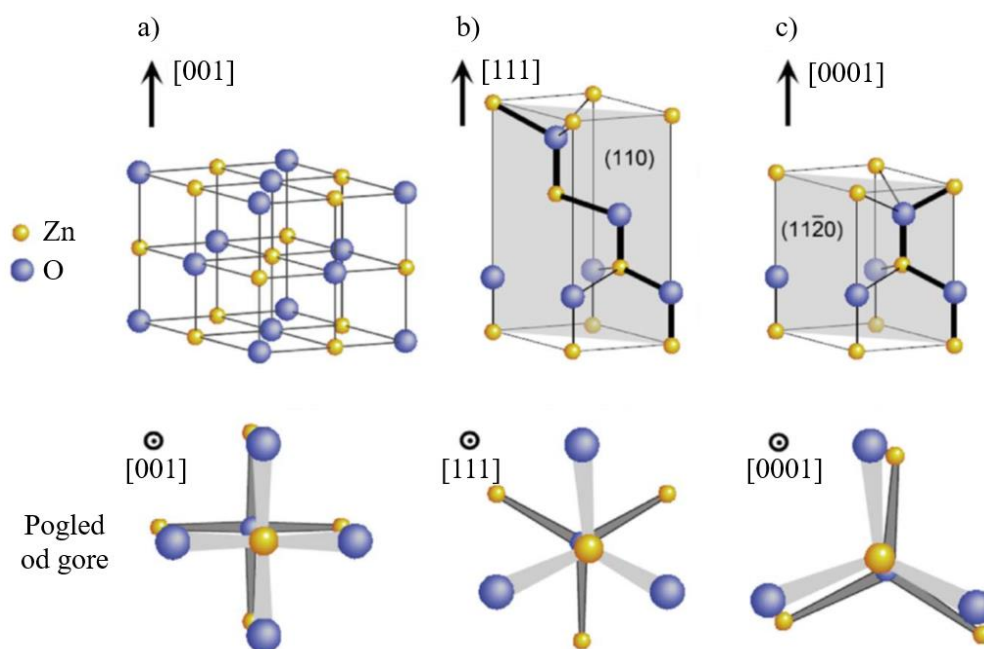
$\text{ZnO}$  je bela praškasta supstanca, neorganskog porekla. U prirodi je veoma rasprostranjen i nije toksičan. Nema podataka o kancerogenosti  $\text{ZnO}$ , genotoksičnosti i reproduktivnoj toksičnosti kod ljudi i ne izaziva iritaciju kože i očiji. Pokazuje veoma malu rastvorljivost u  $\text{H}_2\text{O}$  i alkoholu, dok se potpuno rastvara u kiselinama i bazama, odnosno ima

amfoteran karakter. Sintetisani prahovi ZnO mogu biti opasni, jer udisanje ili gutanje može uzrokovati simptome kao što su drhtavica, kašalj i osećaj bola u grudima, stanje poznatije kao cinkova groznica (Kolodziejczak-Radzimska i Jesionowski, 2014).

ZnO ima tetraedarsku kristalnu strukturu i poseduje veliki jonizacioni potencijal te se nalazi na granici između kovalentnih i jonskih poluprovodnika. Kao posledica toga, ZnO ima veliki energetski procep. ZnO može da se javi u tri različita kristalna oblika, a to su kubična struktura kamene soli (slika 18a), kubična cink-blenda (slika 18b) i heksagonalna vurtitna (slika 18c) (Özgür i dr., 2018). Heksagonalna vurtitna struktura je termodinamički najstabilnija u ambijentalnim uslovima, pa je zbog toga i najčešća. Kubična struktura ZnO se može stabilizovati pomoću sinteze ZnO na kubičnim supstratima. ZnO postoji u strukturi kamene soli (tipa NaCl) samo pri relativno visokim pritiscima, pa je ova struktura retka u prirodi.

ZnO je poluprovodnik n-tipa sa prisustvom intrinzičnih defekata kao što su praznine kiseonika, međuprostorne ćelije cinka i prazna mesta cinka, što utiče na njegova optička svojstva i električno ponašanje. Primećeno je da veće praznine kiseonika mogu obezbediti više nosilaca naelektrisanja elektrona. Glavni izazovi proizvodnje poluprovodnika ZnO su poteškoće u dobijanju stabilnog i ponovljivog ZnO p-tipa. Ograničenja asimetričnog dopiranja su posledica sledećih činjenica:

- ZnO je poluprovodnik n-tipa.
- ZnO se ne može koristiti za dopiranje poluprovodnika p-tipa preko prirodnih defekata kao što su međuprostorne ćelije cinka i prazna mesta cinka.
- Zračna rekombinacija  $e^-h^+$  na praznim kiseoničnim mestima deluje kao izvor zelene luminiscencije (Ong i dr., 2018).



**Slika 18.** Prikaz alotropskih modifikacija ZnO: kubična struktura kamene soli (a), kubična (cink-blenda, b) i heksagonalna (vurcitna, c) (Ong i dr., 2018)

Određeni nedostaci ZnO su fotolabilnost i fotokorozija pod dejstvom UV zračenja. Na ovaj način smanjuje se njegova efikasnost u prečišćavanju otpadnih voda. Reakcija fotokorozije ZnO je prikazana jednačinom 38 (Lee i dr., 2016).



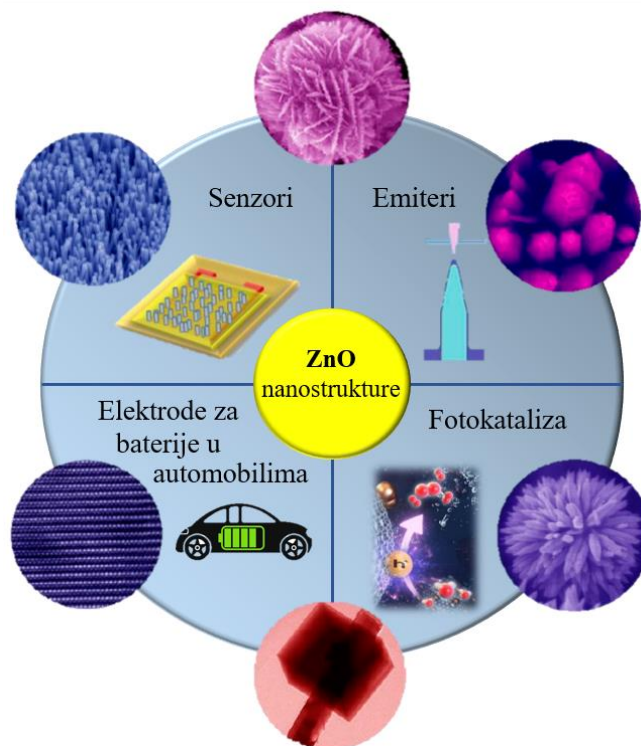
Pri niskim (reakcija 39) i visokim (reakcija 40) pH-vrednostima ZnO se rastvara, što doprinosi smanjenju njegove fotokatalitičke aktivnosti.



Rekombinacija fotogenerisanih  $e^-$ - $h^+$  predstavlja najveće ograničenje pri primeni ZnO kao fotokatalizatora kao i fotokorozija. Postoje različiti načini za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti ZnO, a jedan od njih je promena oblika, veličine i osobina same površine ZnO. Njegova fotokatalitička efikasnost se može povećati i proširenjem opsega apsorpcije zračenja, jer njegova širina energetskeg procepa neomogućava apsorpciju zračenja u vidljivoj oblasti. Zbog toga se sintetišu određene modifikacije ZnO, da bi katalizator mogao da iskoristi vidljivo odnosno sunčevo zračenje u što većoj meri (Khan i Pathak, 2020).

Napredak u sintezi ZnO je dobijanje različitih nanožica, nanocevi, nanosfera, nanoprevlaka, nanoporoznih i nanocvetnih struktura i drugih materijala. Ovi materijali su

privukli veliko interesovanje za primenu u biosenzorima, emiterima, baterijskim elektrodama i fotokatalizi zbog svojih izuzetnih svojstava kao što su netoksičnost, biološka sigurnost, odlična biološka kompatibilnost, velika brzina prenosa elektrona, poboljšane analitičke performanse, povećana osetljivost, laka proizvodnja i niska cena. Moguće primene ZnO nanostrukture su prikazane na slici 19 (Kolodziejczak-Radzimska i Jesionowski, 2014).



*Slika 19. 3D nanostrukture ZnO i njihova moguća primena (Wang et al., 2017b)*

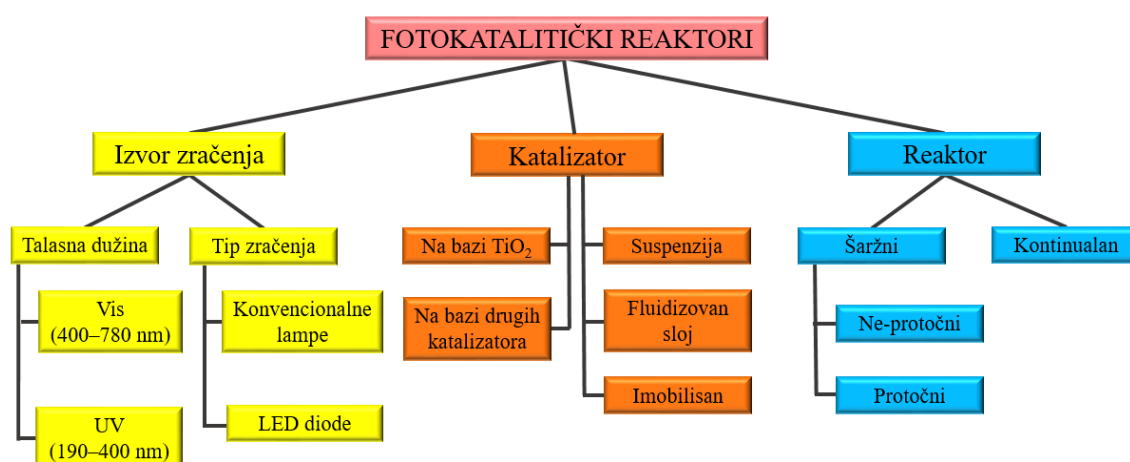
## 2.9. Tipovi konfiguracija fotoreaktora sa veštačkim izvorom zračenja

Fotokatalitičke reakcije se izvode u odgovarajućim fotoreaktorima. U naučno-tehničkom smislu konfiguracija fotoreaktora je značajna za fotokatalitički proces jer je kinetiku fotoreakcija obično teško utvrditi zbog toga što zavisi od niza faktora. Ipak, kontinuirani napori se ulažu u pravcu konfiguracija fotoreaktora koji zadovoljavaju različite primene (Abdel-Maksoud i dr., 2016).

Fotokatalitički reaktori se mogu klasifikovati na različite načine. Jedna od klasifikacija je na osnovu izvora zračenja. Reaktori se klasifikuju na osnovu talasne dužine odabrane da aktivira katalizator, tj. Vis ili UV zračenja i vrste izvora zračenja tj. konvencionalne lampe ili

diode. Takođe, fotokatalitički reaktori se klasifikuju na osnovu izvora zračenja na reaktore koji koriste prirodno zračenje (solarni fotoreaktori) i koji koriste veštački izvor zračenja.

Na osnovu upotrebljenog katalizatora, reaktori su klasifikovani na fotoreaktore na bazi  $\text{TiO}_2$  i fotoreaktore koji nisu zasnovani na upotrebi  $\text{TiO}_2$ . Reaktori se takođe klasifikuju prema načinu kontakta katalizatora i reaktanta na fotoreaktore sa katalizatorom u suspenziji, katalizatorom u fluidizovanom sloju i imobilisanim katalizatorom. Dalje se reaktori klasifikuju kao šaržni (koji mogu biti reaktori sa potpunim mešanjem rastvora u rezervoaru tzv. ne-protočni i protočni reaktori) i kontinualni. Sistematičan pregled podele reaktora dat je na slici 20 (Sundar i Kanmani, 2020).



**Slika 20.** Šematski prikaz podele fotokatalitičkih reaktora (Sundar i Kanmani, 2020)

Kako se veoma često koriste različite konfiguracije reaktora za razgradnju različitih vrsta zagađujućih materija, potrebno je odrediti koji od korišćenih reaktora je najviše pogodan za fotokatalitički proces i optimalan za primenu na industrijskoj skali i komercijalizaciju (Abdel-Maksoud i dr., 2016). Efikasnost fotokatalitičkog procesa računa se pomoću tzv. „figure-of-merit” jer je brzina uklanjanja zagađujućih materija direktno proporcionalna količini korišćenja električne energije. Električna potrošnja energije ( $E_{EO}$ ) je električna energija u kilovat-satima (kWh) potrebna da dovede do razgradnje zagađujuće materije po redu veličine u jedinici zapremine ( $\text{m}^3$ ) u zagađenoj vodi ili vazduhu.  $E_{EO}$  (uobičajena jedinica  $\text{kWh}/(\text{m}^3 \text{ red})$ ) se može izračunati prema sledećim jednačinama u zavisnosti od toga da li se koristi šaržni (jednačina 41) ili kontinualni (jednačina 42) reaktor.

$$E_{EO} = \frac{Pt1000}{V \log(c_i/c_f)} \quad (41)$$

$$E_{EO} = \frac{P}{F \log(c_i/c_f)} \quad (42)$$

Gde je:

- $P$  – energija korišćenog zračenja (kW);
- $t$  – vreme (h);
- $V$  – zapremina ( $\text{dm}^3$ ) vode ili vazduha tretiranog u određenom vremenu;
- $F$  – zapreminski protok vode ili vazduha ( $\text{m}^3/\text{h}$ );
- $c_i$  – početna koncentracija ispitivane supstance (u influentu) ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ );
- $c_f$  – krajnja koncentracija ispitivane supstance (u efluentu) ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ );
- faktor 1000 pretvara g u kg (Bolton i dr., 2001).

Fotoreaktori sa zapreminom rastvora manjom od  $1 \text{ dm}^3$  se klasifikuju kao reaktori laboratorijskog nivoa (Abdel-Maksoud i dr., 2016).

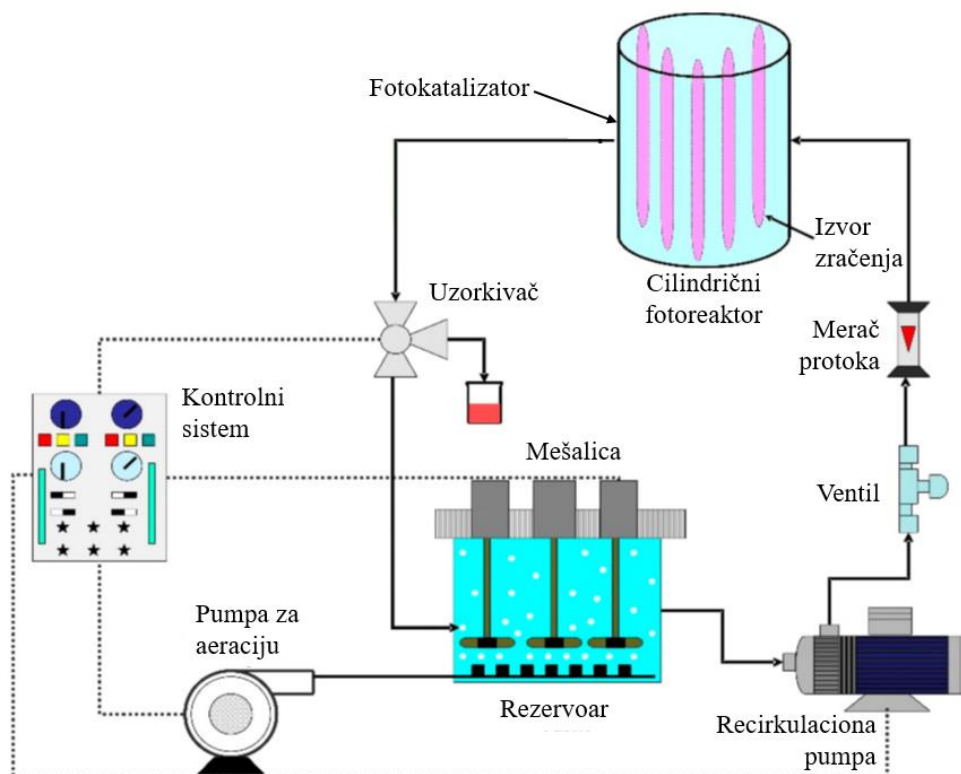
### 2.9.1. Fotoreaktori sa katalizatorom u suspenziji

Šaržni fotoreaktor sa suspendovanim katalizatorom. U šaržnom fotokatalitičkom reaktoru (slika 31 bez membranskog modula) čestice fotokatalizatora su suspendovane u vodenom rastvoru uz pomoć mehaničkog mešanja ili prodivavanja vazduha. Konfiguracija reaktora sa suspenzijom ima određene prednosti kao što su velika dodirna površina, visok stepen efikasnosti razgradnje zagađujućih materija, nema ograničenja transfera mase i relativno je jednostavne konfiguracije. Međutim, takođe ima i određene nedostatke kao što su ograničenje ravnomernog prodiranja zračenja u suspenziju, onečišćenje katalizatora usled taloženja drugih čestica iz rastvora na površinu katalizatora kao i problem finog odvajanja katalizatora od tretiranog rastvora radi regeneracije katalizatora (Hassan i dr., 2016; Zeghioud i dr., 2016).

Cilindrični fotoreaktori su reaktori u kojima je suspenzija obično ozračena centralnom lampom ili lampama raspoređenim kružno (slika 21). Fotokatalizator se disperguje u određenoj zapremini tečnosti, a pored toga, postavka sadrži i rezervoar (sa aeracijom i mešanjem), pumpe, ventile, merač protoka i kontrolni sistem. Aeracija rezervoara za skladištenje je neophodna da bi se obezbedio  $\text{O}_2$  i uslovi zasićenja tokom formiranja oksidativnih radikala. Cilindrični reaktori imaju prednost radijalne distribucije protoka, koja povećava difuzionu homogenost mobilnih fotokatalizatora.



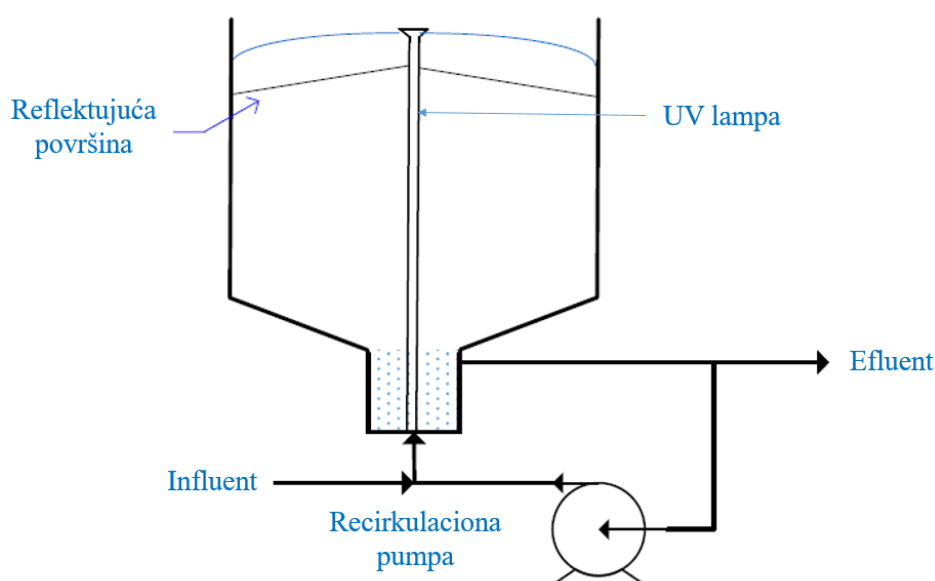
Efikasnost cilindrične konfiguracije reaktora u uklanjanju različitih kontaminanata je ispitana uporednom studijom između fenola i FAJ. Fotokatalitička razgradnja je izvršena upotrebom g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/hitozan medijatora, korišćenjem 0,34 dm<sup>3</sup> suspenzije pri protoku 0,05 dm<sup>3</sup>/min. Nakon 300 min ozračivanja UV/Vis zračenjem, efikasnost fotokatalitičkog uklanjanja fenola je bilo 20%, dok je za karbamazepin bilo 10% a za sulfametoksazol 30%. Takođe, treba napomenuti da je koncentracija FAJ bila dvostruko veća u poređenju sa koncentracijom fenola (Enesca, 2021).



**Slika 21.** Šematski prikaz cilindričnog fotoreaktora (Enesca, 2021)

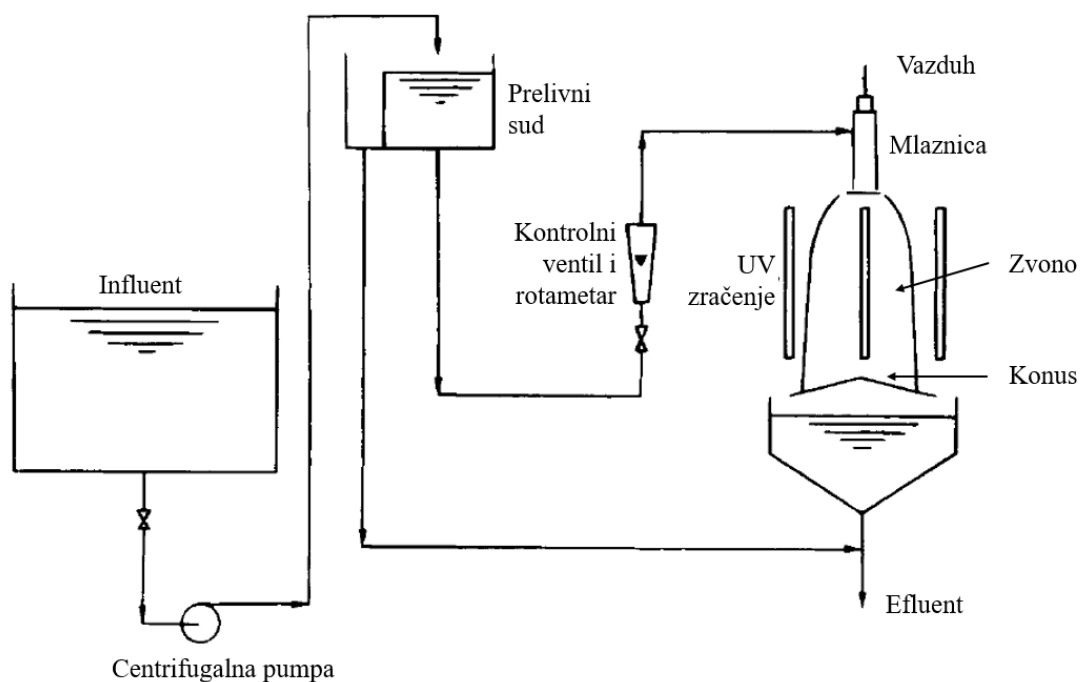
„Fontanski” fotoreaktor. Shama i dr. (1996) su razvili fotokatalitički reaktor vodenog zvona (slika 22). Kod ovog tipa reaktora mlaz fluida prilikom prolaska kroz sloj čestica obično formira oblik vodene fontane, odakle potiče i njegov naziv. Voda generisana kao tanak film nudi dve prednosti: (I) visok stepen razmene O<sub>2</sub> između vazduha i H<sub>2</sub>O čime se eliminiše potreba za dodatnim sistemom aeracije i (II) prodor zračenja za pobuđivanje fotokatalizatora, čime se omogućava njegovo bolje iskorišćenje (Shama i dr., 1996). Reaktor sa vodenim zvonom su modifikovali Puma i Yue (2001) tako da može da koristi spoljni izvor UV zračenja ili sunčevo zračenje. „Fontanski” fotokatalitički reaktor je sa katalizatorom u suspenziji u kome tanak film zagađene vode koja sadrži dispergovani TiO<sub>2</sub> kontinuirano nastaje pumpanjem vode kroz posebno dizajniranu mlaznicu. Upotreba reflektujuće površine koja je

postavljena ispod donje strane „fontane” omogućava da se tanak film vode ozračuje sa obe strane. „Fontanski” fotoreaktor radi u kontinualnom recirkulacionom režimu sa veoma visokim protokom te celokupna zapremina vode recirkuliše u reaktoru pri minimalnom protoku (Puma i Yue, 2001). Fotoreaktor je korišćen za razgradnju  $20 \text{ mg/dm}^3$  salicilne kiseline u destilovanoj vodi pod uticajem UVA zračenja. Efikasnost razgradnje od 21% je postignuta primenom  $1 \text{ g/dm}^3$   $\text{TiO}_2$  pri protoku  $0,2 \text{ dm}^3/\text{min}$  i ozračenju zapremini suspenzije od  $0,9 \text{ m}^3$ . Prečišćeni efluent je usmeren u taložnik za regeneraciju  $\text{TiO}_2$ . Međutim, regeneracija fotokatalizatora nije u potpunosti efikasna, jer se 10% fotokatalizatora gubi svakim ciklusom prečišćavanja (Abdel-Maksoud i dr., 2016).



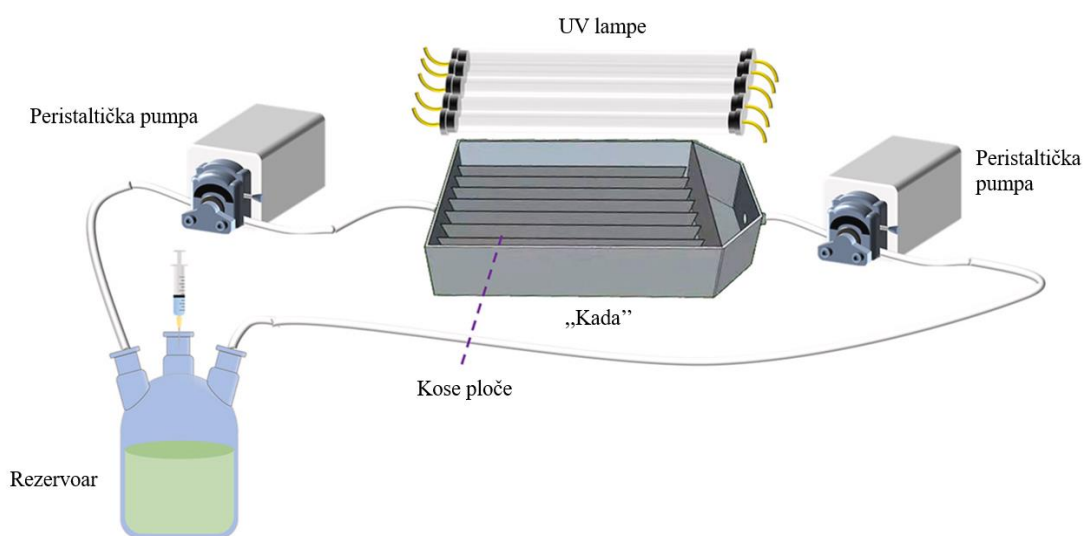
**Slika 22.** Šematski prikaz „fontanskog” fotoreaktora (Abdel-Maksoud i dr., 2016)

*Fotoreaktor sa tankim filmom.* Fotoreaktor sa tankim filmom se sastoji od mlaznice specijalnog dizajna koja dovodi do stvaranja tankog tečnog filma suspenzije koji se nalazi u obliku zvana (slika 23). UV lampe su postavljene sa spoljne strane zvana. Zvonasta konfiguracija fotoreaktora omogućava ozračivanje suspenzije bez kontakta tečnosti sa UV izvorom zračenja. Debljina formiranog filma zvana na vrhu iznosi  $0,01 \text{ cm}$  dok je pri donjoj strani na rubu  $0,03 \text{ cm}$ . Zapremina suspenzije koja cirkuliše kroz reaktor iznosi  $2,7 \text{ dm}^3$ . Opisani fotoreaktor našao je široku primenu u oblasti foto-tehnologije kao i UV sterilizacije tečnosti (Shama i dr., 1996).



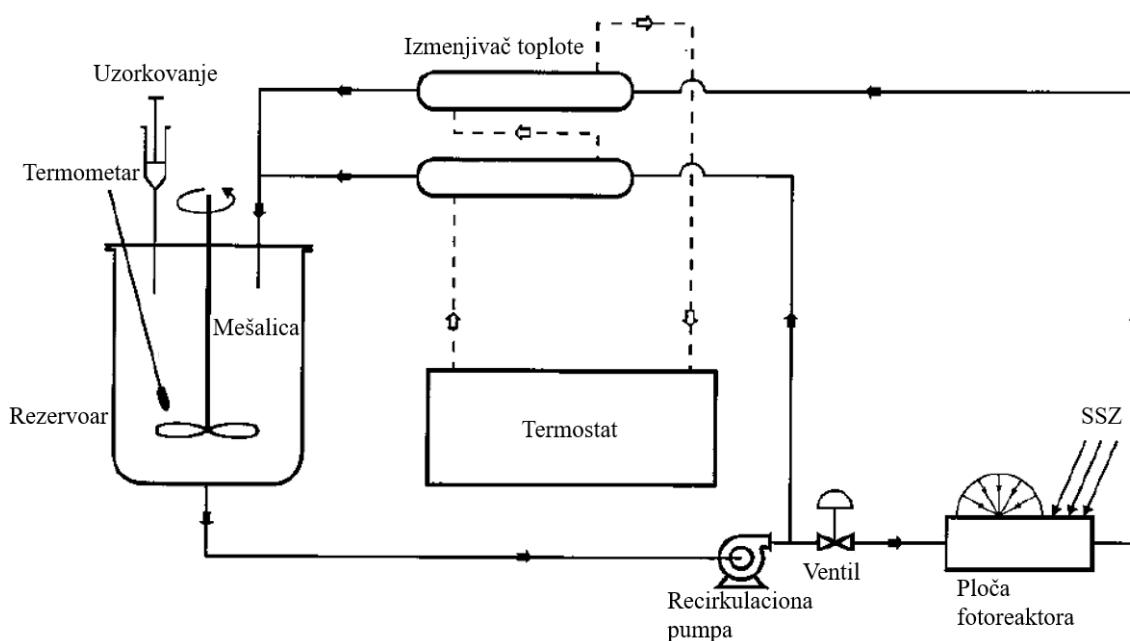
**Slika 23.** Šematski prikaz fotoreaktora sa tankim filmom (Shama i dr., 1996)

„Kada” fotoreaktor. Zhao i Meng (2023) su razvili fotokatalitički reaktor sa kosim perforiranim pločama (slika 24). Efikasnost ovog fotoreaktora je ispitana u razgradnji fenola primenom UV zračenja i  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Za fotokatalitičku razgradnju  $4 \text{ dm}^3$  fenola ( $15,0 \text{ mg/dm}^3$ ) bilo je potrebno 9,17 h, pri čemu je razgrađeno 80% fenola. Prilikom primene „kada” fotoreaktora moguće je varirati brzinu protoka suspenzije kao i početnu koncentraciju supstrata. Uklanjanjem UV lampi, reaktor se može koristiti i uz sunčevo zračenje što značajno povećava mogućnost praktične primene (Zhao i Meng, 2023).



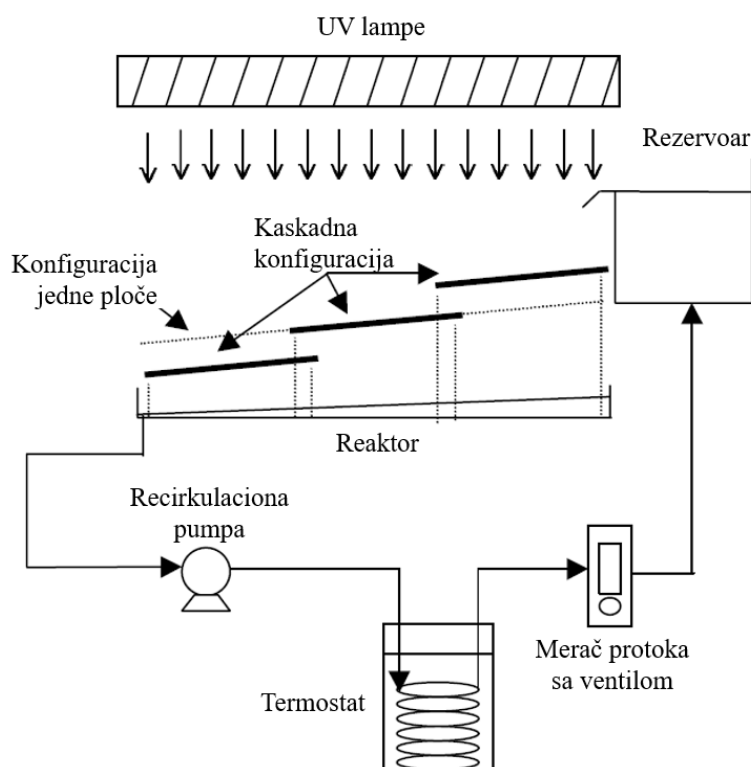
**Slika 24.** Prikaz „kada” fotoreaktora (Zhao i Meng, 2023)

*Pločasti fotoreaktor.* Na slici 25 dat je šematski prikaz pločastog fotoreaktora. Rezervoar u koji se unosi suspenzija opremljen je magnetnom mešalicom, termometrom i ventilom za uzimanje uzorka. Da bi se održavala konstantna temperatura vodenog rastvora, korišćen je izmenjivač toplote napravljen od pireks stakla povezan sa termostatskim kupatilom. Reaktorski prostor je ravna ploča pravougaonog oblika, zapremine  $200 \text{ cm}^3$  sa ulaznim i izlaznim otvorom za cirkulaciju suspenzije sa brzinom protoka od  $2300 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Kao izvor zračenja iznad ploče korišćen je SSZ, pri čemu je tokom izvođenja eksperimenta ceo sistem prekriven aluminijumskom folijom kako bi se zaštitio od sunčevog zračenja (Rossetti i dr., 1998).



**Slika 25.** Šematski prikaz pločastog fotoreaktora (Rossetti i dr., 1998)

*Kaskadni fotoreaktor.* Šematski dijagram kaskadnog fotoreaktora, koji je u osnovi šaržni recirkulacioni sistem, prikazan je na slici 26. Fotoreaktor se sastoji od šest fluorescentnih UV lampi ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) i od tri ravne ploče koje su jedna na drugu nagnute pod uglom od  $5^\circ$  prema horizontali formirajući niz kaskada. Ravne ploče su napravljene od nerđajućeg čelika. Površina svake ploče izložene UV zračenju je  $17,5 \text{ cm} \times 28 \text{ cm}$ . Da bi se izbeglo stvaranje vrtloga u rezervoaru reaktora pri većim protocima, u svim eksperimentima je tretirano  $7,0 \text{ dm}^3$  suspenzije. Recirkulaciona pumpa je korišćena za recirkulaciju rastvora nazad u rezervoar. Temperatura i protok rastvora su praćeni termostatom i meračem protoka, respektivno. Primenom kaskadnog fotoreaktora razgradilo se 80% benzoeve kiseline u prisustvu  $\text{TiO}_2$ , nakon 180 min ozračivanja (Chan i dr., 2001).

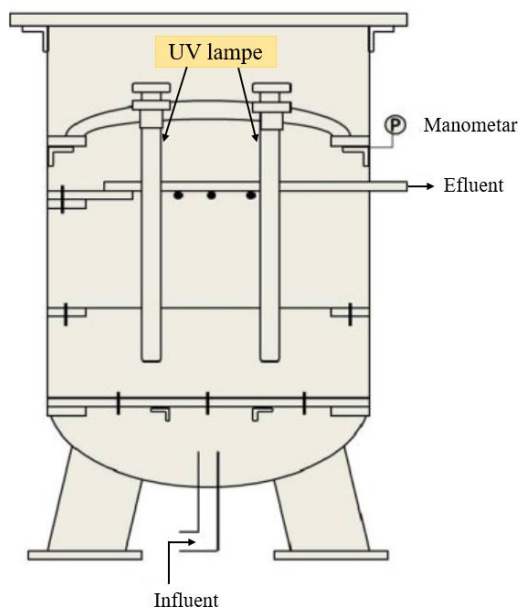


*Slika 26. Šematski prikaz kaskadnog fotoreaktora (Chan i dr., 2001)*

### 2.9.2. Fotoreaktori sa katalizatorom u fluidizovanom sloju

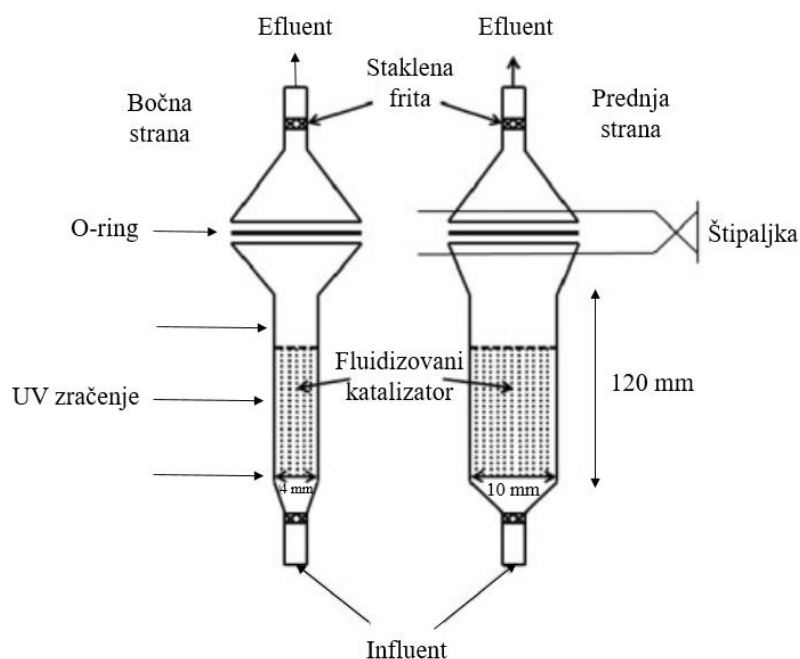
Fotokatalitičke reakcije u kontinualnom i nekontinualnom režimu se mogu izvoditi u reaktorima sa fluidizovanim slojem koji koriste podizanje fotokatalitičkih čestica pomoću vazduha, što se kontroliše pomoću unutrašnje cevi. Fotoreaktori sa fluidizovanim slojem se u današnje vreme široko koriste, jer su sposobni da iskoriste uzlazni tok struje fluida (gasa ili tečnosti) da bi se čestice koje se nalaze u stacionarnoj fazi mogle dovesti u fluidizovano stanje, omogućavajući im da se fotokatalitički aktiviraju (slika 27). Prednosti ovog dizajna reaktora uključuju:

- Nizak pad pritiska;
- Visoku propusnost;
- Veliku površinu fotokatalizatora, što omogućava povećanje interakcija katalizator-reaktant (McCullagh i dr., 2011).



**Slika 27.** Šematski prikaz fotoreaktora sa fluidizovanim slojem (McCullagh i dr., 2011)

Dibble i Raupp (1992) su koristili fotoreaktor u obliku tanke ploče sa  $\text{TiO}_2$  u fluidizovanom sloju (slika 28) za fotooksidaciju trihloretilena. Reakcijom je postignuta kvantna efikasnost u opsegu od 2–13%. Ovi rezultati su značajni po tome što su uporedivi sa rezultatima dobijenim u sistemu tečno-čvrsta suspenzija za oksidaciju trihloretilena. Efikasnost oksidacije trihloetilena je bila veća u fotoreaktoru sa fluidizovanim slojem (Dibble i Raupp, 1992).

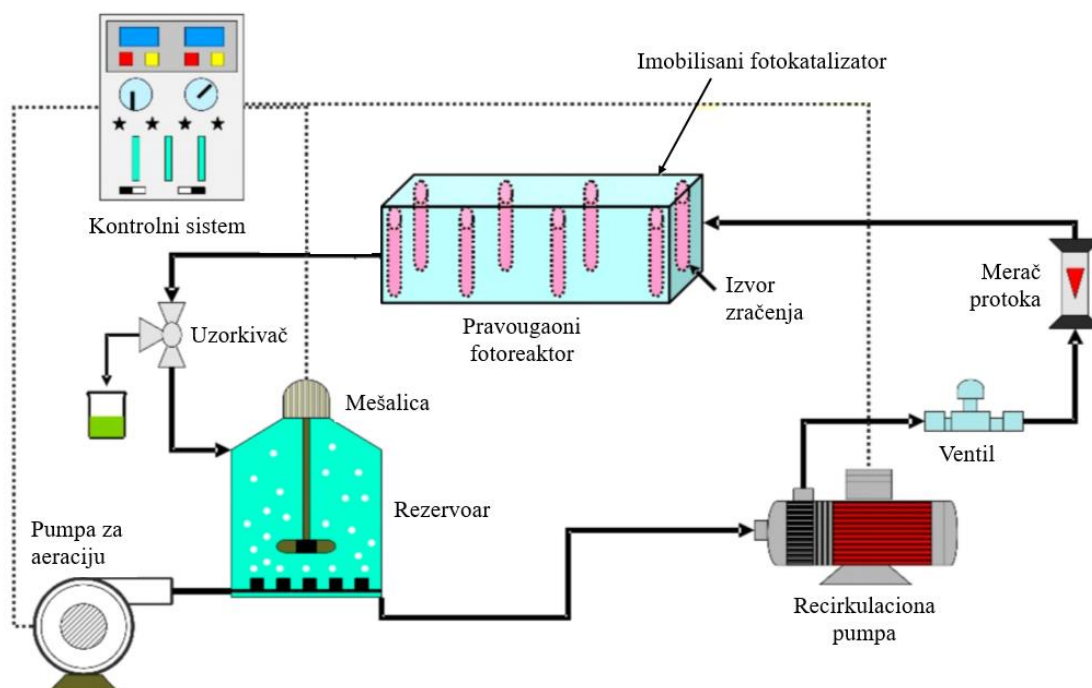


**Slika 28.** Šematski prikaz fotoreaktora u obliku ploče sa katalizatorom u fluidizovanom sloju (McCullagh i dr., 2011)

### 2.9.3. Fotoreaktori sa imobilisanim katalizatorom

Pravougaoni fotoreaktori omogućavaju veću raznovrsnost orijentacije izvora zračenja, koje se može postaviti na unutrašnje bočne strane (slika 29), na centralnu poziciju, horizontalnu ili vertikalnu u uglovima. Fotokatalizatori se mogu imobilisati na zidove fotoreaktora, na poklopcu lampe ili čak na odvojenim podlogama (npr. staklo, tekstil i kompoziti). Ukoliko bi se u reaktoru koristili mobilni fotokatalizatori, brzina protoka bi se morala prilagoditi geometriji fotoreaktora kako bi se obezbedila homogena difuzija kroz zapreminu reaktora. Shodno tome, sve komponente ovog fotoreaktora moraju se odabrati tako da obezbede maksimalnu proizvodnju oksidativnih vrsta potrebnih za uklanjanje organskih zagađujućih materija.

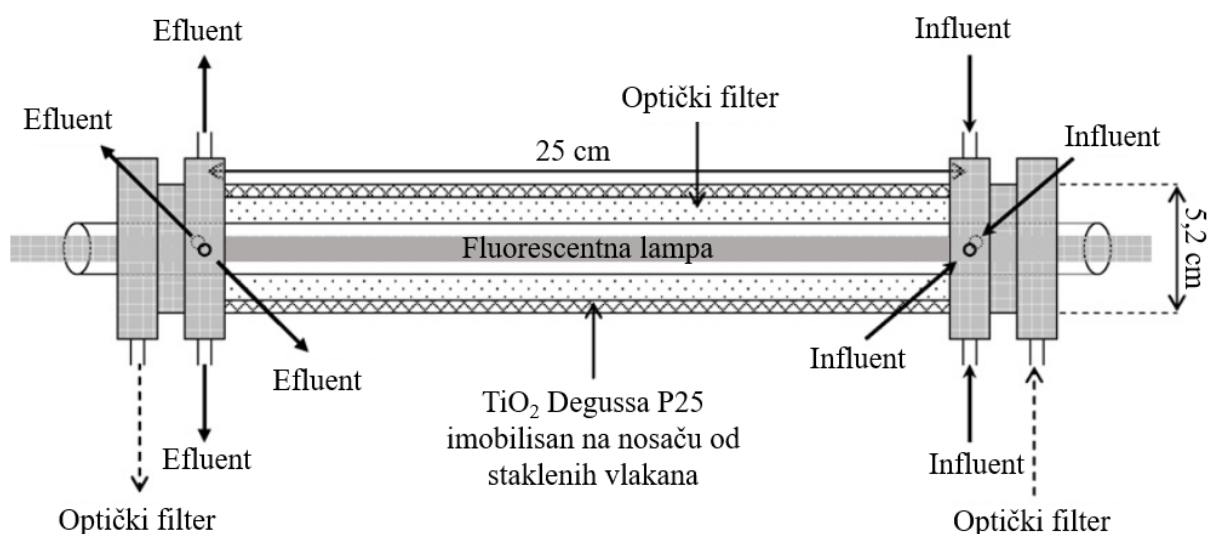
Pravougaoni fotoreaktor je korišćen za uklanjanje metilenskog plavog u prisustvu imobilisanog ZnO fotokatalizatora. Ozračivana je zapremina rastvora od 0,1 dm<sup>3</sup> korišćenjem UV lampi ( $\lambda = 365$  nm). Metilenskog plavo (10 mg/dm<sup>3</sup>) je potpuno uklonjeno u prisustvu ZnO nakon 110 min ozračivanja (Enesca, 2021).



**Slika 29.** Šematski prikaz pravougaoanog fotoreaktora (Enesca, 2021)

Cevasti fotoreaktor sa imobilisanim katalizatorom. Vincet et al. (2008) su dizajnirali cevasti fotoreaktor sa TiO<sub>2</sub> Degussa P25 imobilisanim na nosač od staklenih vlakana za remedijaciju gasovitog acetona (slika 30). Cevasti fotoreaktor je bio opremljen sa četiri ulaza i

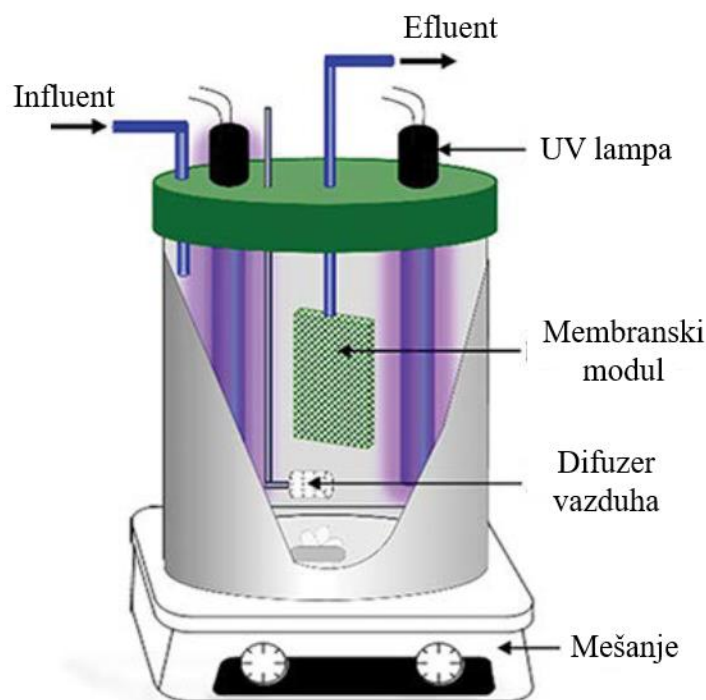
četiri izlaza kako bi se obezbedila dobra distribucija protoka. Nosač od fiberglasa (efektivna poroznost  $\varepsilon = 0,95$ ) impregniran  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 je postavljen između dve Pireks staklene cevi debljine 1,8 mm. Mala debljina obezbeđuje najbolji kontakt između zagađene vode i fotokatalizatora. Fluorescentna lampa je postavljena u centar reaktora, pri čemu se postiže najefikasnije ozračivanje rastvora. Fluorescentna lampa i fotokatalizator su odvojeni tečnim filterom da bi se mogli kontrolisati temperatura i intenzitet zračenja tokom procesa razgradnje. Cevasti fotoreaktor je primenjen u fotokatalitičkoj razgradnji acetona, pri čemu je identifikovan veliki broj proizvoda razgradnje (Vincent i dr., 2008).



**Slika 30.** Šematski prikaz cevastog fotoreaktora sa imobilisanim katalizatorom (Vincent i dr., 2008)

*Fotokatalitički membranski fotoreaktor.* Primenom fotokatalitičkog membranskog fotoreaktora (slika 31), katalizator se imobilise na membrani koja je napravljena od polimernog materijala. Membrana se ozračuje nakon uranjanja u fotoreaktor. Membrana omogućava rad sa velikim količinama katalizatora, kontrolisano vreme zadržavanja zagađujućih materija u reaktoru, a takođe deluje i kao selektivna barijera za zagađujuće materije. Fotokatalitički membranski reaktor povezuje prednosti klasičnih fotoreaktora (katalizator u suspenziji) i membranskih procesa (razdvajanje na molekulskom nivou) da bi se realizovao kontinualni proces (i izbegao korak regeneracije katalizatora) sa istovremenim odvajanjem proizvoda iz reakcionog okruženja (Zeghioud i dr., 2016). Wang i Lim (2012) su koristili fotokatalitički membranski reaktor za efikasnu razgradnju penicilina primenom  $\text{TiO}_2$  nanočestica pod uticajem vidljivog zračenja (Wang i Lim, 2012).

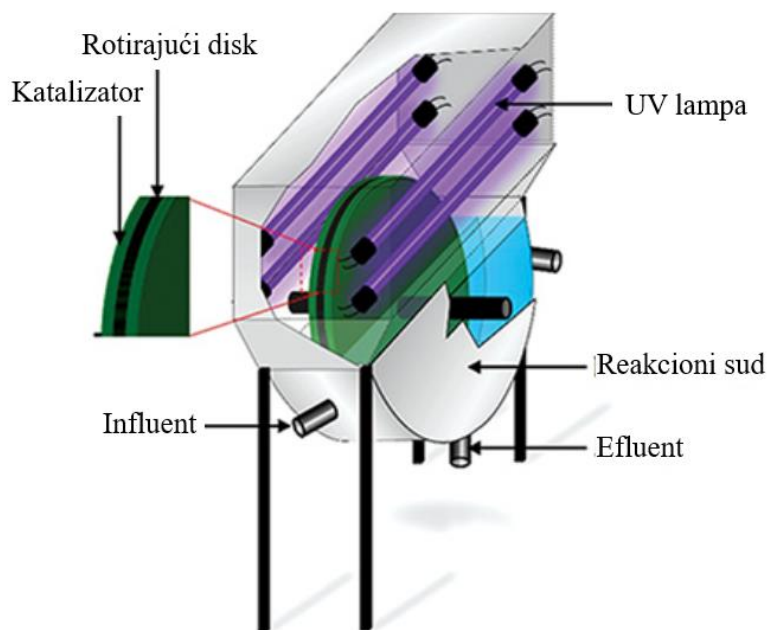




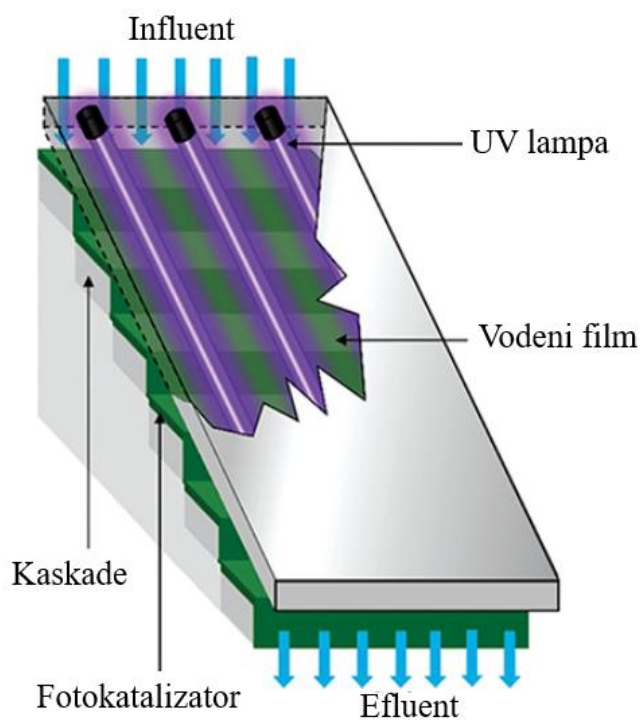
**Slika 31.** Šematski prikaz šaržnog fotoreaktora sa membranskim modulom (Zeghioud i dr., 2016)

*Fotoreaktor sa rotirajućim diskom.* Fotokatalitički reaktor sa rotirajućim diskom ima tri glavne komponente: posudu reaktora koja ima polukružni oblik, rotirajući disk na koji je imobilisan  $\text{TiO}_2$  katalizator i UV izvor zračenja (slika 32). Mešanje rastvora se postiže rotacijom diska, dok se fotokatalitičke reakcije odvijaju na UV ozračenom tankom filmu fotokatalizatora, koji je imobilisan na površinu diska. Brzina razgradnje organskih jedinjenja može se kontrolisati pomoću mnogih parametara, uključujući intenzitet zračenja, brzinu protoka tečnosti, dubinu vodenog rastvora u reakcionom sudu (Dionysiou i dr., 2000) i brzinom rotacije diska (Zeghioud i dr., 2016).

*Kaskadni fotoreaktor sa imobilisanim slojem* se sastoji od sledećih delova: rezervoara, pumpe, preliva na vrhu i kaskada. Reaktor je sačinjen od šest kaskada istih dimenzija, na koje je imobilisan  $\text{TiO}_2$ , a ozračivanje rastvora se vrši pomoću tri UV lampe smeštene unutar poklopca (slika 33). Konfiguracija reaktora omogućava ravnomernu distribuciju rastvora u ozračeno područje, tanak film tečnosti apsorbuje veoma malo UV zračenja i kao posledica toga fotoaktivacija katalizatora je veća. Velika površina takođe olakšava prenos  $\text{O}_2$  iz vazduha u tečnu fazu, što rezultuje smanjenjem rekombinacije parova  $e^-h^+$ , čime se povećava ukupna efikasnost fotokatalitičke reakcije (Zeghioud i dr., 2016).



**Slika 32.** Šematski prikaz fotoreaktora sa rotirajućim diskom (Zeghioud i dr., 2016)



**Slika 33.** Šematski prikaz kaskadnog fotoreaktora (Zeghioud i dr., 2016)

Neki od opisanih fotoreaktora su primenljivi isključivo na laboratorijskom nivou kao što su šaržni fotoreaktor sa suspendovanim katalizatorom, cilindrični fotoreaktor, „fontanski” fotoreaktor, fotoreaktor sa tankim filmom, fotoreaktor sa katalizatorom u fluidizovanom sloju,

pravougaoni fotoreaktor, cevasti fotoreaktor sa imobilisanim katalizatorom, fotokatalitički membranski fotoreaktor, fotoreaktor sa rotirajućim diskom i kaskadni fotoreaktor sa imobilisanim slojem. Ispitivanja na laboratorijskom nivou imaju za cilj konstrukciju pilot postrojenja kao i reaktora za industrijske primene sa ciljem automatizacije AOPs. Fotoreaktori koji su opisani a koji se mogu koristiti kao pilot postrojenja ili u industrijske svrhe su „kada” fotoreaktor, pločasti fotoreaktor i kaskadni fotoreaktor koji imaju potencijal za direktno korišćenje sunčevog zračenja.

## 2.10. Osobine ispitivanih aktivnih komponenata lekova

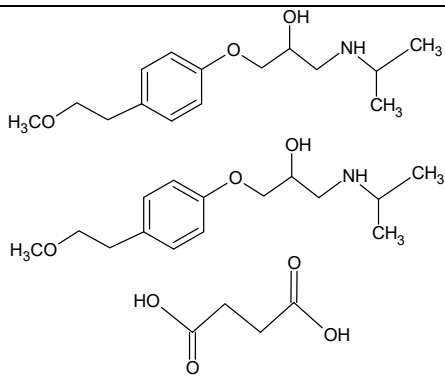
### 2.10.1. Metoprolol

MET je prvi put korišćen 1977. godine i od tada se široko primenjuje za lečenje blage do umerene hipertenzije i angine pektoris. On pripada klasi  $\beta$ -blokatora i pacijenti ga dobro podnose (može se koristiti i kod astmatičara i dijabetičara). Povremeni umor, vrtoglavica i glavobolja su česti neželjeni efekti. Koristi se kod pacijenata posle infarkta. Takođe, ređe se koristi u lečenju srčane aritmije, idiopatske kardiomiopatije i hipertenzivne kardiomegalije (Heel i dr., 1980). Dodavanje diuretika u kombinaciji sa MET može poboljšati ukupnu brzinu odgovora kod hipertenzije. MET ima inhibicijski efekat na tahikardije posredovane izoprenalinom i smanjuje broj otkucaja srca pri vežbanju u većoj meri nego  $\beta$ -blokatori sa intrinzičnom simpatomimetičkom aktivnošću. Kod hipertenzivnih osoba MET brzo smanjuje sistolni krvni pritisak, ali za maksimalno smanjenje dijastolnog pritiska potrebno je nekoliko nedelja lečenja. Intravenska primena kod pacijenata uzrokuje smanjenje krvnog pritiska, srčane frekvencije i minutnog volumena u zavisnosti od doze u mirovanju i tokom vežbanja (Maszkowska i dr., 2014a).

Oralno primenjen MET se skoro potpuno apsorbuje, iako metabolizam tokom prvog prolaza smanjuje njegovu sistemska dostupnost za oko 50%. Lipofilnost i nizak stepen vezivanja za proteine plazme olakšavaju njegovu ekstenzivnu distribuciju i prodiranje u centralni nervni sistem. Nakon ekstenzivnog metabolizma u jetri, MET se prvenstveno izlučuje u obliku neaktivnih metabolita. Nakon oralne ili intravenske primene, oko 95% doze se nalazi u urinu u roku od 72 h (približno 3% kao nepromenjen lek), a njegovo poluvreme eliminacije iz organizma je obično 3 do 4 h (Maszkowska i dr., 2014b). Petrović i dr. (2014) su detektovali MET u vodama u Srbiji i to u opštinskim otpadnim vodama (574,0 ng/dm<sup>3</sup>), površinskim

vodama ( $26,3 \text{ ng/dm}^3$ ) i u pijaćoj vodi ( $3,5 \text{ ng/dm}^3$ ) (Petrović i dr., 2014). MET je takođe detektovan u otpadnim vodama u Španiji u koncentracijama od  $0,2\text{--}2,0 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  (Jaén-Gil i dr., 2021). Detektovan je i u otpadnim vodama drugih država u koncentracijama od  $160\text{--}2000 \text{ ng/dm}^3$  (Maurer i dr., 2007; Rubirola i dr., 2014; Scheurer i dr., 2010). Zbog pojave MET u prirodnim vodama, stalno se radi na optimizaciji efikasnih metoda za njegovo uklanjanje. Važnije fizičko-hemijske osobine MET su date u tabeli 4.

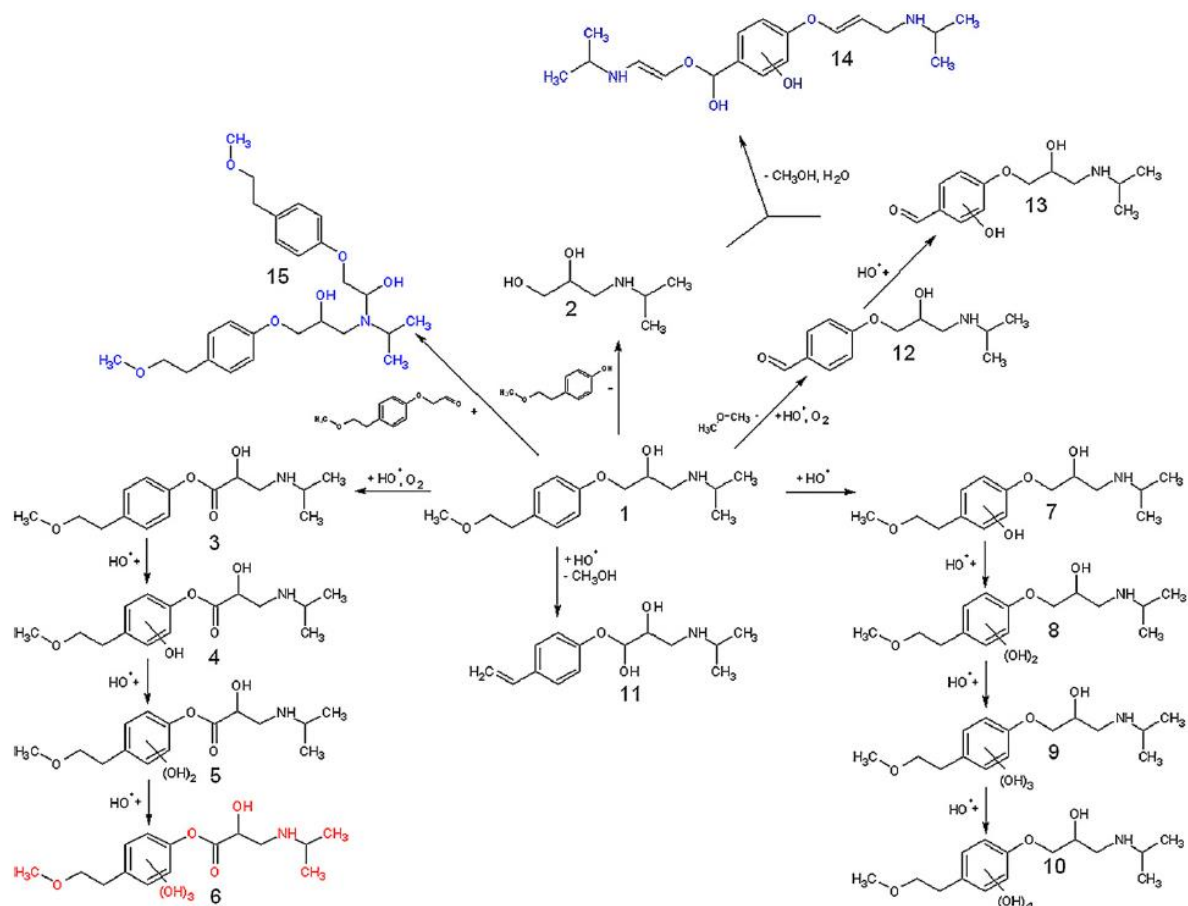
**Tabela 4.** Važnije fizičko-hemijske osobine MET (Maszkowska i dr., 2014a)

Naziv	Metoprolol-tartarat
IUPAC ime	(2R,3R)-2,3-dihidroksibutandioična kiselina; 1-[4-(2-metoksietil)fenoksi]-3-(propan-2-ilamino)propan-2-ol
Strukturna formula	
Izgled	Beli prah
Molekulska formula	$(\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
Molekulska masa	$684,8 \text{ g/mol}$
$\text{p}K_a$	9,52
$\log K_{ow}$	1,95
$\lambda_{max}$	225 nm
CAS No	56392-17-7
Rastvorljivost u $\text{H}_2\text{O}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$1000 \text{ g/dm}^3$
Maksimalna koncentracija u efluentima životne sredine	$2,20 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$
Maksimalna koncentracija u površinskim vodama	$2,20 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$

Abramović i dr. (2011) ispitali su efikasnost fotokatalitičke razgradnje MET primenom  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 i  $\text{TiO}_2$  Wackherr pod uticajem UV zračenja. Efikasnost razgradnje MET je znatno brža primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr gde se MET u potpunosti razgradi nakon 30 min ozračivanja, dok se primenom  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 MET razgradi nakon 60 min. Takođe, zabeležena je i visoka efikasnost mineralizacije nakon 240 min ozračivanja (Abramović i dr., 2011). Armaković i dr. (2015) su ispitali uticaj elektron akceptora u prisustvu  $\text{TiO}_2$  na

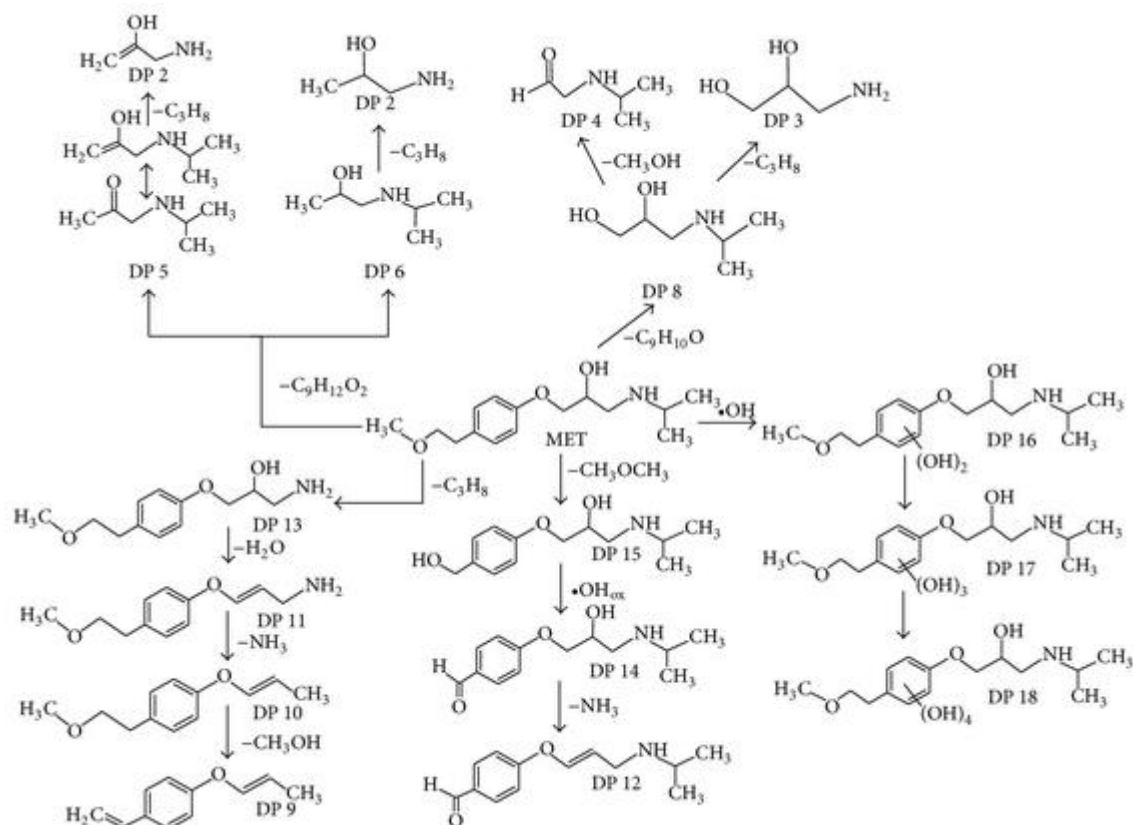
efikasnost fotokatalitičke razgradnje MET. Do efikasnije razgradnje MET dolazi u prisustvu elektron akceptora, ukazujući da se mehanizam razgradnje MET odigrava reakcijom sa  $\cdot\text{OH}$  (Armaković i dr., 2015). Armaković i dr. (2018) su ispitali efikasnost novosintetisanih La-TiO<sub>2</sub> katalizatora na efikasnost razgradnje MET. MET je u potpunosti razgrađen nakon 30 min ozračivanja pod uticajem UV zračenja. Novosintetisani La-TiO<sub>2</sub> katalizatori su se pokazali efikasnim u razgradnji MET, čak efikasnijim u poređenju sa komercijalnim TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (Armaković i dr., 2019). Filipe i dr. (2020) su ispitali senzibilizirajuće dejstvo fulvinskih kiselina na efikasnost fotorazgradnje. MET se nije razgradio direktnom fotolizom pod dejstvom SSZ, ali je u velikoj meri razgrađen (80%) u prisustvu fulvinskih kiselina nakon 72 h (Filipe i dr., 2020). Piedra López i dr. (2021) su ispitivali fotorazgradnju MET korišćenjem komercijalnog TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i Meksičkog prirodnog kompozita zeolita pod uticajem UVA zračenja. Zeolit je bio znatno efikasniji u fotorazgradnji MET u poređenju sa TiO<sub>2</sub> Degussa P25. Nakon 180 min MET se razgradio u prisustvu zeolita pri pH 3, dok se pri pH 7, razgradio nakon 360 min (Piedra López i dr., 2021).

Intermedijeri formirani nakon fotokatalitičke razgradnje MET, kao i mogući mehanizmi razgradnje, su predloženi u literaturi (Abramović i dr., 2011; Armaković i dr., 2015; Romero i dr., 2013; Yang, i dr., 2010b). Abramović i dr. (2011) su identifikovali proizvode razgradnje MET primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr i Degussa P25, nakon čega su predložili mehanizam razgradnje (slika 34). Dodatak etanola kao hvatača  $\cdot\text{OH}$ , doveo je do zaključka da je glavni mehanizam fotokatalitičke razgradnje MET upravo sa navedenim radikalskim vrstama.



**Slika 34.** Mehanizam fotokatalitičke razgradnje MET primenom UV zračenja. Intermedijer 6 je detektovan samo primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr, intermedijeri 14 i 15 su detektovani samo primenom  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (Abramović i dr., 2011)

Romero i dr. (2013) su ispitali efikasnost fotokatalitičke razgradnje MET primenom  $\text{TiO}_2$  u prisustvu UV zračenja. Glavni intermedijeri reakcije identifikovani LC/MS analizom su 3-(propan-2-ilamino)propan-1,2-diol ili 3-aminoprop-1-en-2-ol. Na osnovu identifikovanih intermedijera, predložen je mehanizam fotokatalitičke razgradnje koji je uključivao cepanje bočnog lanca i hidroksilaciju polaznog jedinjenja (slika 35).



*Slika 35. Predloženi putevi razgradnje MET (Romero i dr., 2013)*

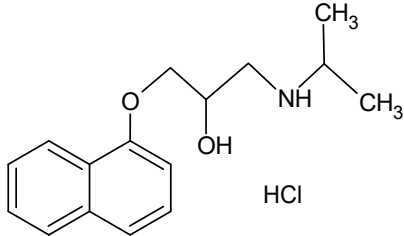
### 2.10.2. Propranolol

PRO je neselektivni  $\beta$ -adrenergični antagonist koji se koristi za lečenje hipertenzije, angine pektoris, atrijske fibrilacije, infarkta miokarda, migrene, esencijalnog tremora, hipertrofične subaortne stenozе i feohromocitoma. PRO je racemska smeša dva enantiomera gde S(-)-enantiomer ima približno sto puta veći afinitet vezivanja za  $\beta$ -adrenergičke receptore. Blokiranje ovih receptora dovodi do vazokonstrikcije, inhibicije angiogenih faktora kao što su vaskularni endotelni faktor rasta i osnovni faktor rasta fibroblasta, indukcije apoptoze ćelija endotela, kao i smanjenje regulacije sistema renin-angiotenzin-aldosteron. PRO se u farmaceutskoj primeni nalazi od 1967. godine. 91% oralne doze PRO se iz organizma izlučuje u obliku dvanaest metabolita u urinu. Poluvreme raspada PRO je približno 8 h (Chidsey i dr., 1975). Petrović i dr. (2014) su detektovali PRO u vodama u Srbiji i to u opštinskim otpadnim vodama ( $78,5 \text{ ng/dm}^3$ ), površinskim vodama ( $10,4 \text{ ng/dm}^3$ ), podzemnim vodama ( $4,5 \text{ ng/dm}^3$ ) i u pijaćoj vodi ( $4,3 \text{ ng/dm}^3$ ) (Petrović i dr., 2014). PRO je detektovan u otpadnim vodama u koncentraciji  $0,82 \text{ ng/dm}^3$  u Rumuniji (Iancu i dr., 2019). Takođe je detektovan u reci Dunav i

Jiu u Rumuniji u koncentracijama 2,8 ng/dm<sup>3</sup> i 4,0 ng/dm<sup>3</sup>, respektivno (Iancu i dr., 2020). U kanalizacijskim vodama je detektovan u Španiji u koncentraciji 117 ng/dm<sup>3</sup> i u Ujedinjenim Arapskim Emiratima u koncentraciji 234 ng/dm<sup>3</sup> (Rezka i Wojciech, 2015). Važnije fizičko-hemijske osobine PRO su date u tabeli 5.

Yang i dr. (2010a) su ispitali efikasnost fotorazgradnje PRO primenom komercijalnog TiO<sub>2</sub> Degussa P25 pri čemu nakon 30 min dolazi do potpune razgradnje pod uticajem UV zračenja. Dodatkom etanola, efikasnost razgradnje se smanjila na 40%, dok se dodatkom metanola efikasnost razgradnje više smanjila, pa se nakon 30 min razgradilo samo 10%. Ovo ukazuje da hvatači radikala smanjuju efikasnost razgradnje i da se mehanizam razgradnje PRO odigrava putem <sup>•</sup>OH (Yang i dr., 2010a).

**Tabela 5.** Važnije fizičko-hemijske osobine PRO (Maszkowska i dr., 2014b)

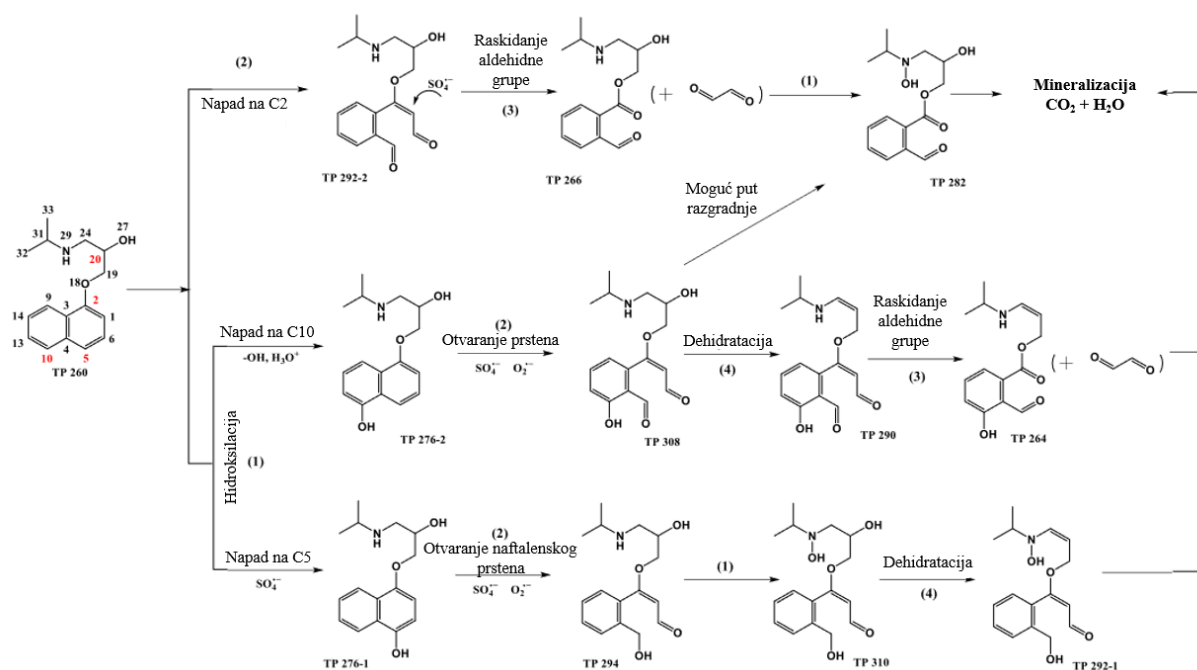
Naziv	Propranolol hidrohlorid
IUPAC ime	1-naftalen-1-iloksi-3-(propan-2-ilamino)propan-2-ol hidrohlorid
Strukturna formula	
Izgled	Beli prah
Molekulska formula	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> · HCl
Molekulska masa	295,8 g/mol
pK <sub>a</sub>	9,53
logK <sub>ow</sub>	3,48
λ <sub>max</sub>	215 nm
CAS No	318-98-9
Rastvorljivost u H <sub>2</sub> O na 25 °C	0,062 g/dm <sup>3</sup>
Maksimalna koncentracija u efluentima životne sredine	1,90 μg/dm <sup>3</sup>
Maksimalna koncentracija u površinskim vodama	0,59 μg/dm <sup>3</sup>

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje PRO je ispitana sa TiO<sub>2</sub> dopiranim Ce, pri čemu do potpune razgradnje dolazi nakon 90 min u prisustvu UV zračenja. Efikasnost mineralizacije ovog procesa je bila 17,4% nakon 6 h razgradnje (Santiago-Morales i dr., 2013). Efikasnost razgradnje primenom Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 su ispitali Ponkshe i Thakur (2019). Pod dejstvom

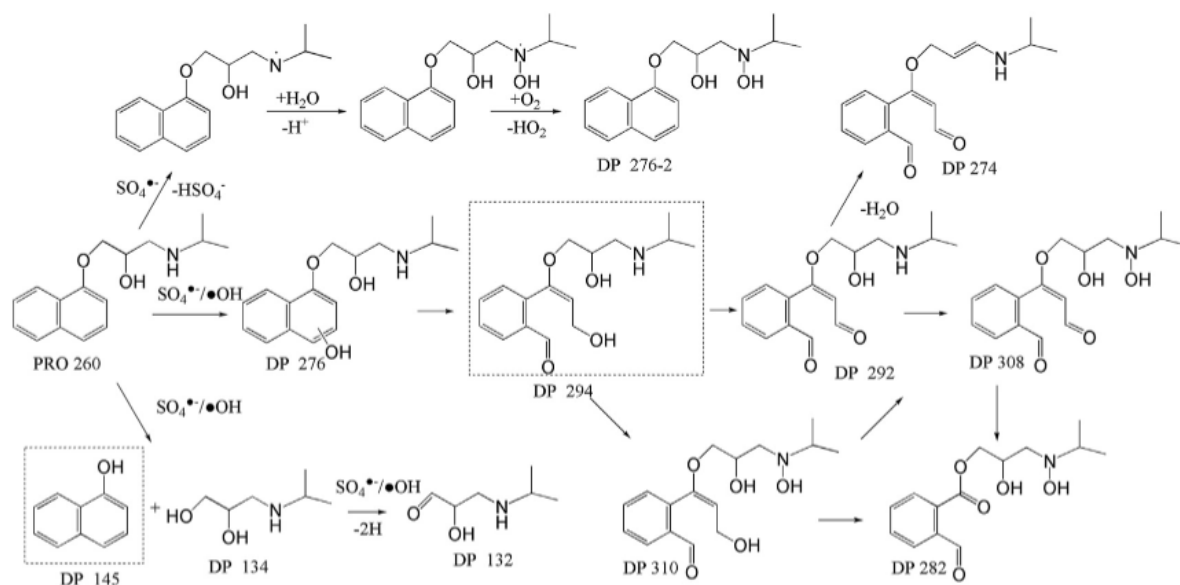


UV zračenja direktnom fotolizom se razgradi 21% a fotokatalizom 82% PRO. Primenom Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 u prisustvu SSZ efikasnost direktne fotolize PRO iznosi 8% dok efikasnost fotokatalize iznosi 73% (Ponkshe i Thakur, 2019). Elektrohemijski sintetisan TiO<sub>2</sub> sa ugljeničnim tačkama bez metala je korišćen u razgradnji PRO. Pod uticajem UV zračenja, PRO se razgradi nakon 60 min ozračivanja. Takođe je praćena i efikasnost mineralizacije ovog procesa i nakon 3 h ozračivanja mineralizuje se 62% PRO (Ponkshe i Thakur, 2022). Giordani i dr. (2021) su ispitali efikasnost fotokatalitičke razgradnje PRO primenom Nd–TiO<sub>2</sub> sintetisanog ultrazvučnom metodom. Primenom 0,10 mol% Nd–TiO<sub>2</sub> razgradi se 95% PRO pod uticajem UV zračenja i čak 90% PRO pod uticajem SSZ (Giordani i dr., 2021).

Podaci iz literature o fotolitičkoj razgradnji PRO ukazuju da  $\cdot\text{OH}$  radikal, kao i u slučaju MET, ima važnu ulogu u mehanizmu razgradnje PRO (Chen i dr., 2019; Gao i dr., 2018). Chen i dr. (2019) su pokazali da su  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  glavne aktivne vrste u fotolitičkoj razgradnji PRO, u prisustvu UV zračenja, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Intermedijeri razgradnje su identifikovani UHPLC/TOF-MS (slika 36). Gao i dr. (2018) su nisku efikasnost direktne fotolize PRO primenom UV zračenja povećali dodatkom  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Rezultati su ukazali na značajan uticaj  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  radikala na mehanizam razgradnje PRO. Ukupno devet proizvoda razgradnje je identifikovano pomoću LC/MS-MS, koji su uglavnom nastali usled otvaranja prstena na naftalenskoj grupi ili oksidacije amino dela pomoću  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . Predloženi mehanizam razgradnje dat je na slici 37.



**Slika 36.** Predloženi mehanizam razgradnje PRO primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>: hidroksilacija (1), otvaranje naftalenskog prstena (2), raskidanje aldehidne grupe (3), dehidracija (4) (Chen i dr., 2019)



**Slika 37.** Predložen mehanizam razgradnje PRO primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> procesa (Gao i dr. 2018)

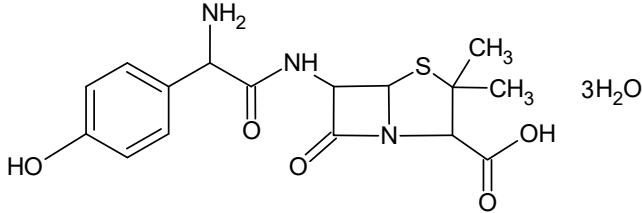
### 2.10.3. Amoksicilin

AMX je derivat penicilina koji se koristi za lečenje infekcija izazvanih gram-pozitivnim bakterijama, posebno streptokoknim bakterijama koje izazivaju infekcije gornjih disajnih puteva. Odobren je za korišćenje u farmaceutske svrhe kao antibiotik 1974. godine. AMX je indikovano za lečenje osetljivih bakterijskih infekcija uha, nosa, grla, genitourinarnog trakta, kože, strukture kože i disajnih puteva. AMX se daje sa klavulanskom kiselinom za lečenje akutnog bakterijskog sinusitisa, pneumonije stečene u zajednici, donjih disajnih puteva, infekcija respiratornog trakta, akutnog bakterijskog otitisa srednjeg uha, infekcija kože i strukture kože i infekcija urinarnog trakta. Ova FAJ kompetitivno inhibira proteine koji vezuju penicilin, što dovodi do pojačane regulacije autolitičkih enzima i inhibicije sinteze ćelijskog zida. AMX ima dugotrajno delovanje jer se obično daje dva puta dnevno. Mehanizam delovanja zasniva se na kompetitivnoj inhibiciji penicilin-vezujućih proteina i drugih proteina koji vezuju peniciline visoke molekulske mase. Doze od 125 mg do 1 g AMX se 70–78% eliminišu urinom nakon 6 h. Poluživot AMX je 1 h (De Velde i dr., 2016). AMX je detektovan u koncentraciji od 1,50  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  u otpadnim vodama u Iraku (Mahmood i dr., 2019). Takođe je detektovan u koncentracijama od 120  $\text{ng}/\text{dm}^3$ , 15  $\text{ng}/\text{dm}^3$  i 25  $\text{ng}/\text{dm}^3$  u Palermu, Latini i Vazezu u Italiji, respektivno. U Velikoj Britaniji je detektovan na 3 od 4 lokacije uzorkovanja: 39–49  $\text{ng}/\text{dm}^3$  u Mertir Tidfilu, 198–245  $\text{ng}/\text{dm}^3$  u Treforest Estateu i 56–60  $\text{ng}/\text{dm}^3$  u Kardifu (Lamm i dr., 2009). Važnije fizičko-hemijske osobine AMX su date u tabeli 6.

Elmolla i Chaudhuri (2010a) su ispitivali fotorazgradnju AMX u vodenom rastvoru primenom  $\text{TiO}_2$  u prisustvu UVA zračenja. Primenom UV/ $\text{TiO}_2$  razgradi se 50% AMX nakon 300 min. Dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$  efikasnost razgradnje AMX se značajno povećala i nakon 20 min primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{TiO}_2$  sistema AMX se u potpunosti razgradi (Elmolla i Chaudhuri, 2010a). Fotokatalitička aktivnost Sn/ $\text{TiO}_2$  nanočestica, sintetisanih sol-gel metodom, je ispitana u razgradnji i mineralizaciji AMX. Nanočestice Sn/ $\text{TiO}_2$  ispoljile su visoku fotokatalitičku aktivnost pri čemu je postignut visokog stepen razgradnje i mineralizacije AMX (Mohammadi i dr., 2012). Shaykhi Mehrabadi (2016) je ispitao efikasnost mineralizacije AMX primenom različitih AOPs sistema. Nakon 180 min efikasnost mineralizacije je bila za  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  100%, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  96% i UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  100% (Shaykhi Mehrabadi, 2016). Radosavljević i dr. (2017) su ispitali nanokristalni  $\text{TiO}_2$  u razgradnji AMX. Nije došlo do adsorpcije AMX na nanokristalnom  $\text{TiO}_2$ , a direktna UV fotoliza se pokazala neefikasnom u razgradnji AMX tokom 180 min. Primenom nanokristalnog  $\text{TiO}_2$  dolazi do potpune razgradnje

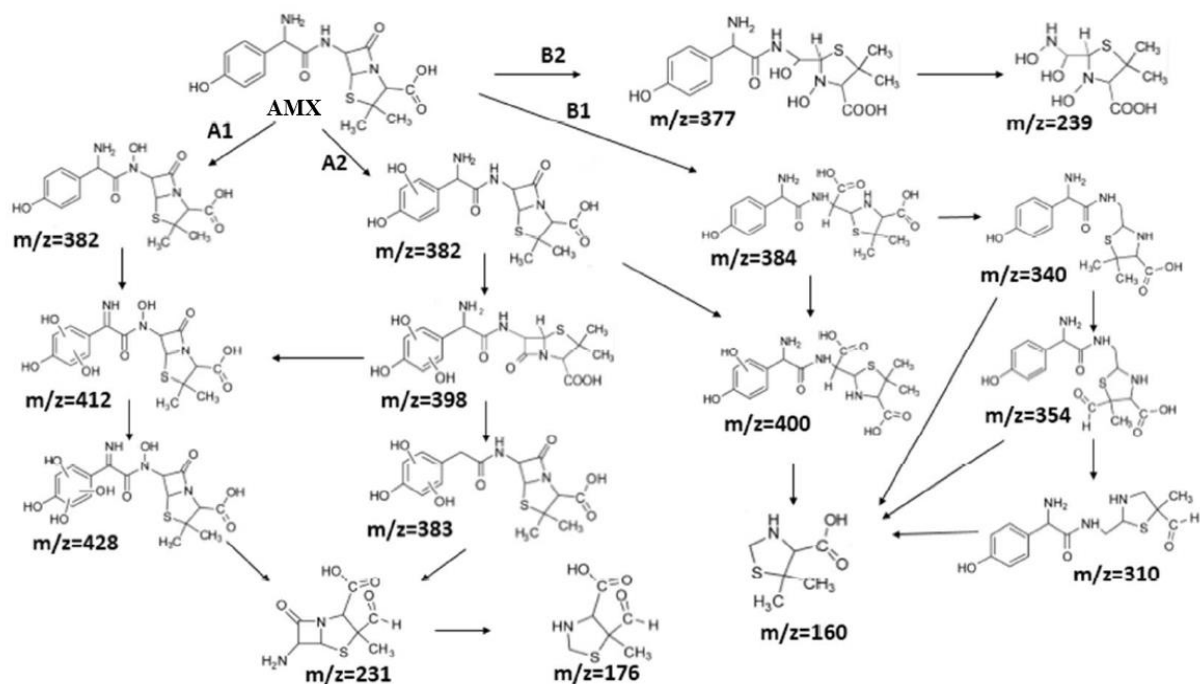
AMX u prisustvu UV zračenja nakon 180 min (Radosavljević i dr., 2017). Ispitana je efikasnost TiO<sub>2</sub>, ZnO i GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u fotorazgradnji AMX pod uticajem UV zračenja. GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> je u poređenju sa TiO<sub>2</sub> i ZnO ispoljio veću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji AMX i nakon 60 min razgradi se 87,1 % AMX, dok su TiO<sub>2</sub> i ZnO manje efikasni i njihovom primenom se razgradi 48,6 i 27,6% AMX pod uticajem UV zračenja (Fazilati, 2019). Dodatkom (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> povećava se efikasnost razgradnje AMX i nakon 30 min razgradi se 69,9% AMX, ukazujući da SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> igra značajnu ulogu u razgradnji AMX (Zhang i dr., 2019b).

**Tabela 6.** Važnije fizičko-hemijske osobine AMX (Lamm i dr., 2009)

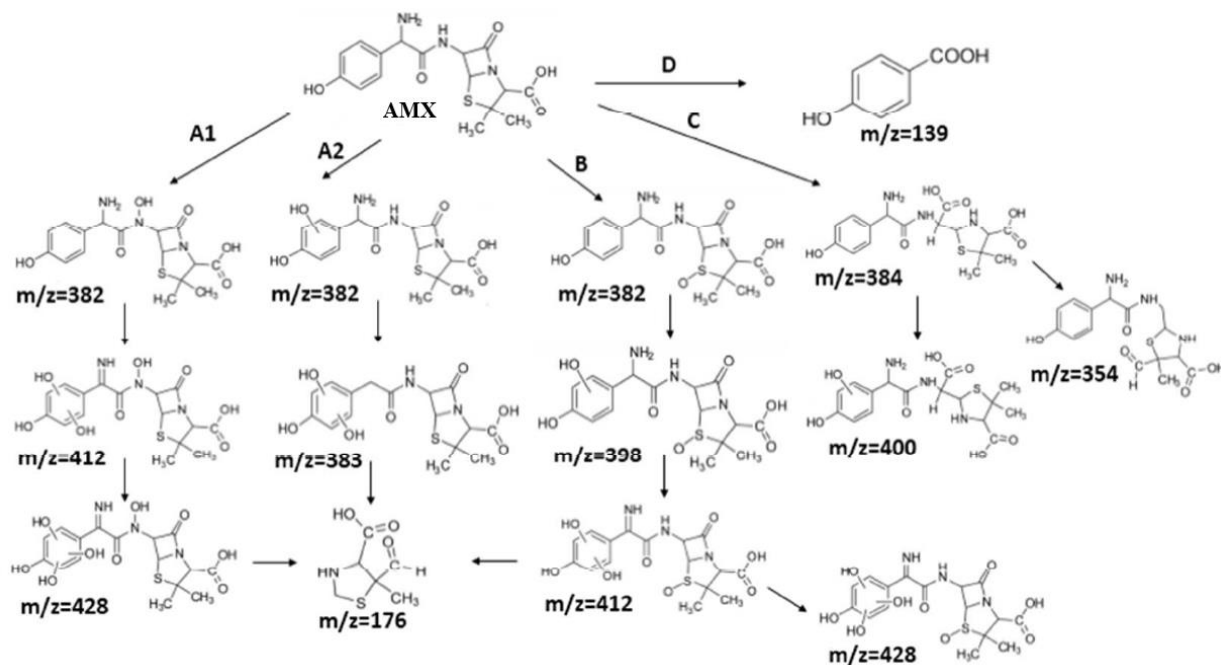
Naziv	Amoksicilin trihidrat
IUPAC ime	(2S,5R,6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hidroksilfenil)acetil]amino]-3,3-dimetil-7-okso-4-tia-1-azabicyklo[3.2.0]heptan-2-karboksilna kiselina, trihidrat
Strukturna formula	
Izgled	Beli prah
Molekulska formula	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S · 3H <sub>2</sub> O
Molekulska masa	419,4 g/mol
pK <sub>a1</sub> ; pK <sub>a2</sub>	3,2; 11,7
logK <sub>ow</sub>	0,87
λ <sub>max</sub>	229 nm
CAS No	26787-78-0
Rastvorljivost u H <sub>2</sub> O na 25 °C	0,011 g/dm <sup>3</sup>
Maksimalna koncentracija u efluentima životne sredine	0,03 μg/dm <sup>3</sup>
Maksimalna koncentracija u površinskim vodama	0,28 μg/dm <sup>3</sup>

Guo i dr. (2015) su ispitivali mehanizam razgradnje AMX primenom elektrolize, ozonizacije i elektro-perokson procesa. Utvrđeno je da je elektro-perokson proces najefikasniji za razgradnju AMX, s obzirom na prisustvo <sup>•</sup>OH i O<sub>3</sub>. Predloženi su različiti putevi razgradnje AMX, uključujući hidroksilaciju benzenovog prstena i N, otvaranje četvoročlanog β-laktamskog prstena, oksidaciju S i druge reakcije cepanja veza. Primenom UHPLC-MS/MS

identifikovano je više proizvoda razgradnje tipičnih za oksidaciju u elektro-perokson procesu (slika 38) nego u procesu same ozonizacije (slika 39).



Slika 38. Predložen mehanizam razgradnje AMX primenom elektro-perokson procesa (Guo i dr., 2015)



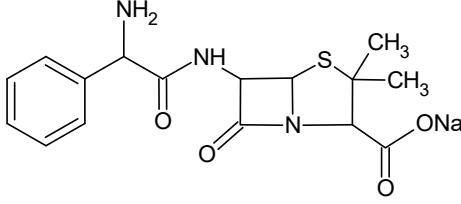
Slika 39. Predložen mehanizam razgradnje AMX primenom ozonizacije (Guo i dr., 2015)

#### 2.10.4. Ampicilin

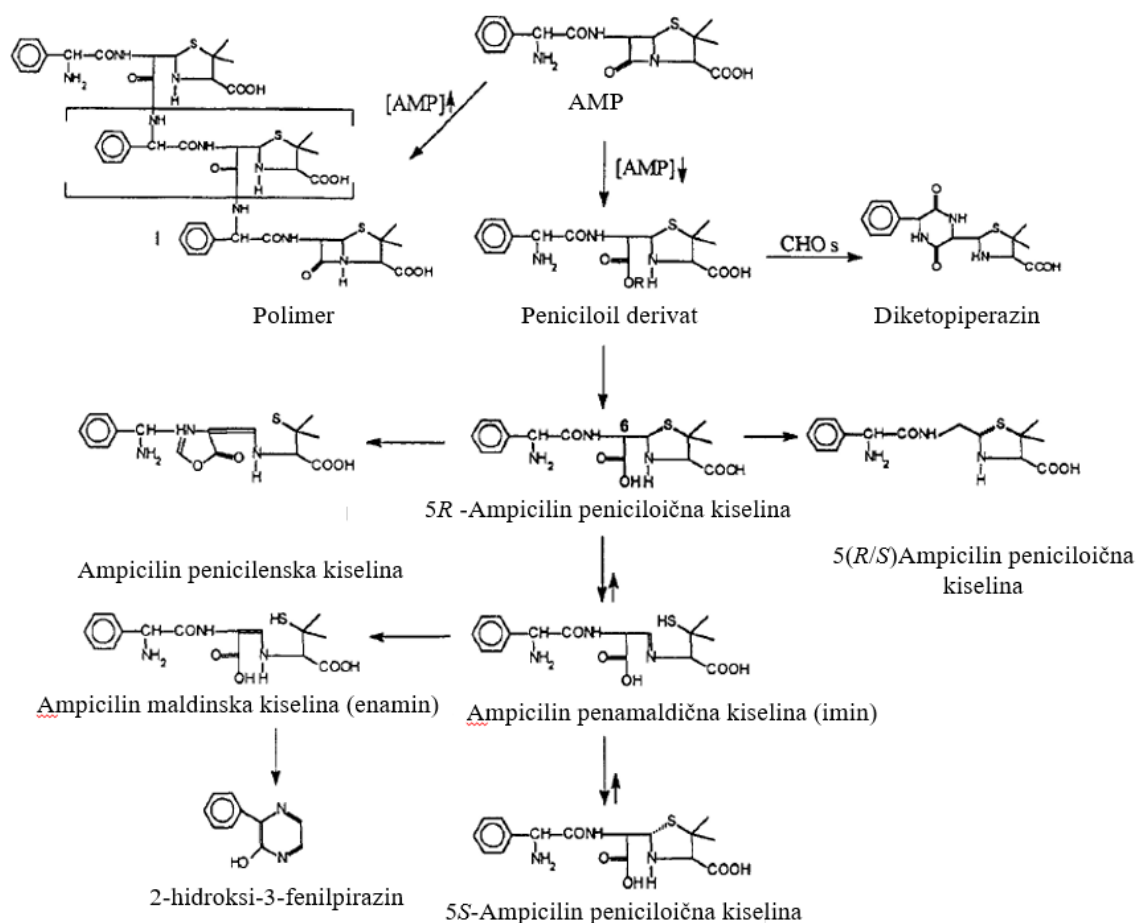
AMP je polusintetski derivat penicilina koji se koristi za lečenje raznih infekcija koji poseduje *in vitro* aktivnost protiv gram-pozitivnih i gram-negativnih aerobnih i anaerobnih bakterija. AMP je penicilinski  $\beta$ -laktamski antibiotik koji se koristi u lečenju bakterijskih infekcija izazvanih osetljivim, obično gram-pozitivnim organizmima. Baktericidna aktivnost AMP je rezultat inhibicije sinteze ćelijskog zida i posredovana je vezivanjem AMP za specifične proteine koji vezuju penicilin koji se nalaze unutar ćelijskog zida bakterije. AMP inhibira treću i poslednju fazu sinteze bakterijskog ćelijskog zida. Citoliza je zatim posredovana autolitičkim enzimima ćelijskog zida bakterije kao što su autolizini i moguće je da AMP interferira sa inhibitorom autolizina. AMP ne hidrolizuje pod dejstvom  $\beta$ -laktamaza, uključujući penicilinaze, cefalosporinaze i  $\beta$ -laktamaze proširenog spektra delovanja. AMP se izlučuje iz organizma uglavnom u nepromenjenom obliku urinom (Elmolla i Chaudhuri, 2010a). Poluživot AMP je oko 3 h tokom kontinuirane venske hemofiltracije. Heidari i dr. (2013) su detektovali AMP u izvornoj vodi u Iranu (Heidari i dr., 2013). AMP je detektovan u koncentraciji 47,9 ng/cm<sup>3</sup> u otpadnim vodama Srednjeg Atlantika (Kulkarni i dr., 2017). Takođe je detektovan u uzorcima otpadnih voda iz Portugala, Španije, Kipra, Irske, Nemačke, Finske i Norveške u prosečnoj koncentraciji u opsegu 7,92–26,39 ng/dm<sup>3</sup> (Rodriguez-Mozaz i dr., 2020). Važnije fizičko-hemijske osobine AMP su date u tabeli 7.

Elmolla i Chaudhuri su ispitivali razgradnju AMP primenom ZnO pod uticajem UV zračenja, pri čemu nakon 180 min dolazi do njegove potpune razgradnje (Elmolla i Chaudhuri, 2010b). Razgradnja AMP je ispitivana primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sistema pri čemu se AMP nakon 30 min u potpunosti razgradi (Elmolla & Chaudhuri, 2010a). Alalm i dr. (2016) su ispitivali razgradnju AMP primenom TiO<sub>2</sub> pod uticajem SSZ. Efikasnost razgradnje AMP je bila 89%, nakon 180 min. Takođe su ispitali efikasnost razgradnje primenom TiO<sub>2</sub>/aktivni ugalj, pri čemu je AMP razgrađen nakon 180 min, pod uticajem SSZ (Alalm i dr., 2016). Raizada i dr. (2017) su ispitali novosintetisan kompozit Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/grafen-pesak, pri čemu je nakon 60 min ozračivanja SSZ razgrađeno 95% AMP (Raizada i dr., 2017). Novosintetisane nanočestice koje sadrže La, Cu, i Zr su ispitane u razgradnji AMP pod uticajem SSZ, pri čemu je efikasnost razgradnje AMP bila 86% nakon 60 min (Sharma i dr., 2018c). Fotokatalitičke membrane na bazi polimlečne kiseline/TiO<sub>2</sub> hibridnih nanovlakana deponovane na nosačima od fiberglasa su testirane za uklanjanje AMP. Primenom ovih materijala uklonjeno je 60% AMP pod uticajem SSZ (Bobirica i dr., 2020).

**Tabela 7.** Važnije fizičko-hemijske osobine AMP (FAO/WHO Expert committee, 2017)

Naziv	Ampicilin natrijum
IUPAC ime	Natrijum, (2S,5R,6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-fenilacetil]amino]-3,3-dimetil-7-okso-4-tia-1-azabicyklo[3.2.0]heptan-2-karboksilat
Strukturna formula	
Izgled	Beli prah
Molekulska formula	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub> S
Molekulska masa	371,4 g/mol
pK <sub>a1</sub> ; pK <sub>a2</sub>	2,5; 7,3
logK <sub>ow</sub>	-1,13
λ <sub>max</sub>	<200 nm
CAS No	69-52-3
Rastvorljivost u H <sub>2</sub> O na 25 °C	10 g/dm <sup>3</sup>
Maksimalna koncentracija u efluentima životne sredine	0,02 µg/dm <sup>3</sup>
Maksimalna koncentracija u površinskim vodama	0,03 µg/dm <sup>3</sup>

Od svih ispitanih FAJ u ovoj *Doktorskoj disertaciji*, AMP je najmanje istražen u literaturi. Robinson-Fuentes i dr. (1997) su ispitali efikasnost razgradnje AMP u alkalnim rastvorima. Formiranje proizvoda razgradnje AMP je praćeno pri pH vrednosti 12 i na 37 °C. Neki od produkata razgradnje koji nastaju u ovim uslovima su zatim dobijeni ili sintezom ili razgradnjom AMP. Intermedijeri razgradnje su okarakterisani <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom (slika 40). 5R-peniciloična kiselina je prvi proizvod razgradnje AMP koja zatim podleže epimerizaciji na C-5 da bi se formirao 5S izomer preko imin tautomera. Formiranje polimera AMP je otkriveno u razblaženim rastvorima (1% v/v) u roku od nekoliko sati od rastvaranja. Prisustvo ampicilin penicilenske kiseline i ampicilin penamaldične kiseline detektovano je <sup>1</sup>H NMR i utvrđene su njihove glavne spektroskopske karakteristike.



**Slika 40.** Predloženi reakcioni put formiranja proizvoda razgradnje AMP u vodenom rastvoru pri pH 12 i na 37 °C (Robinson-Fuentes i dr. 1997)

## 2.11. Osnovni principi molekuskog modelovanja

Molekulsko modelovanje je oblast u kojoj se predviđaju svojstva molekula na osnovu njegove strukture. Osnovni alati molekuskog modelovanja su proračuni i simulacije na bazi različitih modela i teorija. Postoji velika neusaglašenost oko značenja termina teorijska hemija, računarska hemija i molekulsko modelovanje. Mnogi naučnici koriste sva tri pojma da bi opisali iste fenomene, ali pojmovi se ipak razlikuju. Teorijska hemija se često smatra sinonimom za kvantnu mehaniku, dok računarska hemija obuhvata ne samo kvantnu mehaniku, već i molekulsku dinamiku, konformacionu analizu i druge računarske simulacije za razumevanje i predviđanje ponašanja molekulkih sistema. Molekulsko modelovanje koristi navedene metode i zato bilo koja teorijska ili računarska tehnika koja daje uvid u ponašanje molekulkih sistema, smatra se primerom molekuskog modelovanja. Istaknuta uloga koju je računarska grafika odigrala u molekulkom modelovanju, navela je neke naučnike da



molekulska modelovanje smatraju mnogo više od metode za generisanje „lepih slika” (Leach, 2001). Danas je ova tehnika čvrsto uspostavljena, široko korišćena i prihvaćena kao samostalna naučna disciplina. Tokom poslednjih pet decenija, računarske simulacije koje se primenjuju za strukturnu analizu u hemiji i biohemiji su postale sve korisnije i u drugim oblastima (Whitehead, 2006; Zhang i dr., 2019a).

U najopštijem slučaju, metodi molekuskog modelovanja mogu biti zasnovani na kvantno-mehaničkim i klasičnim proračunima. U slučaju kvantno-mehaničkih proračuna, molekul se posmatra kao kvantno-mehanički objekat, što znači da je za opis i predikciju njegovih svojstava neophodno koristiti neki od kvantno-mehaničkih metoda.

Kvantno mehanički metodi mogu biti zasnovani na formalizmu talasne funkcije i gustine naelektrisanja. Iako moderni metodi na bazi talasne funkcije daju rezultate izuzetne tačnosti, njihovo ograničenje se ogleda u činjenici da su izuzetno zahtevni u pogledu kompjuterskih resursa. Naravno, njihova zahtevnost raste sa brojem atoma u molekulu. Kvantno mehanički metodi na bazi talasne funkcije zasnivaju se na rešavanju Šredingerove jednačine, čiji je jedan od oblika dat sledećim izrazom (jednačina 43).

$$H\psi = E\psi \quad (43)$$

Za tipičan molekulska sistem, hamiltonijan sadrži tri člana, pa se oblik Šredingerove jednačine svodi na jednačinu 44:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j) \right] \psi = E\psi \quad (44)$$

Prvi član u uglastoj zagradi je kinetička energija svakog elektrona, drugi član predstavlja interakciju elektrona sa jezgrom, dok treći član reguliše elektron-elektron interakciju.

U kontekstu rešavanja Šredingerove jednačine, bitno je naglasiti da je njeno egzaktno rešenje moguće samo u slučaju kada se kvantno-mehanički sistem sastoji od jednog jedinog elektrona. U svim ostalim slučajevima, neophodno je koristiti aproksimacije. Bitno je napomenuti i da u slučaju talasne funkcije, matematički gledano, problem rešavanja Šredingerove jednačine sadrži  $3N$  promenljivih, gde je  $N$  broj elektrona. Tako, za molekul koji sadrži svega 15 elektrona (npr. molekul NO), neophodno je uzeti u obzir 45 promenljivih (po tri koordinate za svaki od elektrona) kako bi se u potpunosti opisala prostorna raspodela atoma u molekulu, što je velik broj i što dovodi do prilično složenog problema.

Prvi i verovatno najpoznatiji metod na bazi talasne funkcije je *Hartree-Fock* metod, čiji je osnovni nedostatak nemogućnost da adekvatno uzme u obzir korelaciju između elektrona. Sa druge strane, metodi kao što su *Moeller Pleaset* metod perurbacija 2. reda, metodi na bazi spregnutih klastera, itd, uzimaju u obzir korelaciju između elektrona, ali sa porastom broja elektrona, zbog složenosti, postaju nepraktični (Ollitrault i dr., 2021).

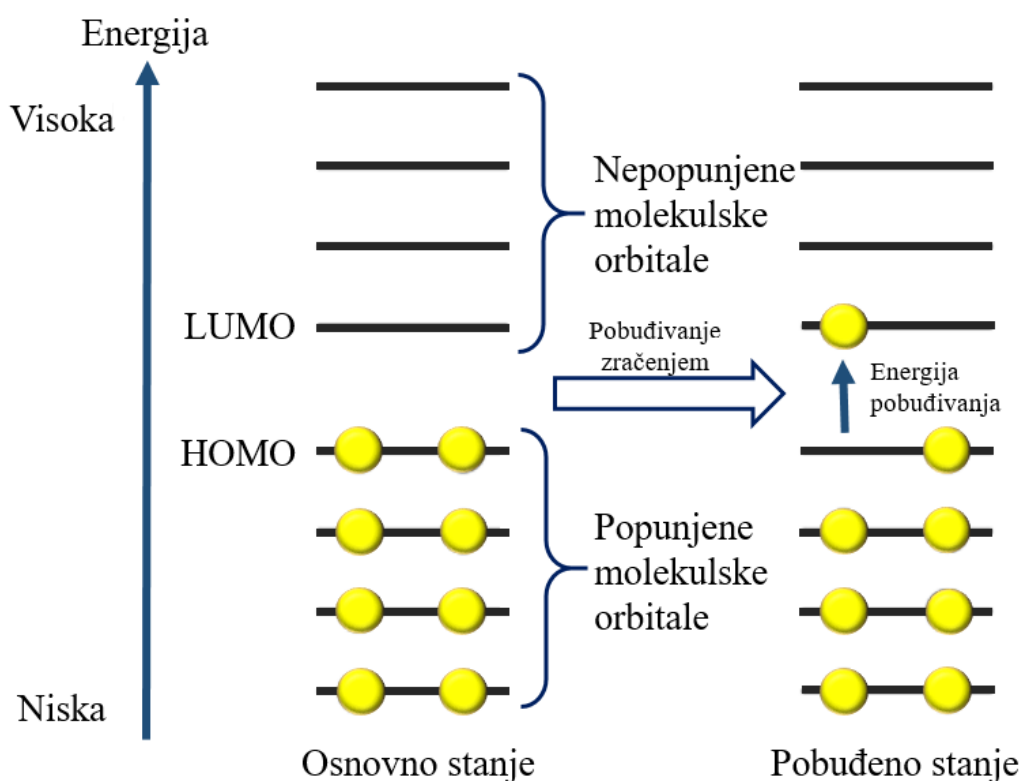
Sa druge strane, metodi zasnovani na formalizmu gustine naelektrisanja su mnogo praktičniji za većinu zadataka u molekulskom modelovanju, jer nude odličan odnos tačnosti i neophodnih kompjuterskih resursa. Najpoznatiji metod u ovom slučaju se zove teorija funkcionala gustine, a njegova praktičnost se ogleda u činjenici da je zasnovan na konceptu gustine naelektrisanja, što je eksperimentalno merljiva veličina, za razliku od talasne funkcije koja je apstraktan pojam bez konkretnog fizičkog smisla. Takođe, važno je naglasiti da se u slučaju DFT pristupa, matematički problem znatno pojednostavljuje, jer se sa  $3N$  promenljivih prelazi na svega 3 promenljive (posmatra se oblak naelektrisanja čije su koordinate  $x$ ,  $y$  i  $z$ ). Ključni element DFT metoda je tzv. funkcional gustine, što predstavlja matematički izraz koji povezuje gustinu naelektrisanja sa energijom sistema (Baseden i Tye, 2014).

Nedostatak DFT metoda je što ne definiše univerzalni oblik funkcionala, zbog čega ne postoji jedan funkcional koji je podjednako dobar za sve vrste molekula i za sva svojstva. Do sada je definisano na stotine različitih funkcionala. Međutim, vremenom se istakla efikasnost određenih funkcionala za određene grupe molekula i za određena svojstva. Tako se na primer B3LYP funkcional pokazao kao odličan izbor za organske molekule i neka osnovna svojstva, PBE se pokazao kao dobar izbor u slučaju periodičnih struktura, itd. (Shen i Yang, 2018).

Određeni kvantno-mehanički metodi se ponekad nazivaju i *ab initio* metodi. Ovaj termin su prvi upotreбили u kvantnoj hemiji *Robert Parr* i *David Craig* u semiempirijskoj studiji o pobuđenim stanjima benzena (Parr, 1990; Parr i dr., 1950). *Ab initio* znači „od prvih principa” ili „od početka”, što implicira da su jedini ulazi u *ab initio* proračun fizičke konstante. Mogućnost sprovođenja ovih proračuna omogućila je teorijskim hemičarima da reše niz problema, a njihov značaj je naglašen dodelom Nobelove nagrade *John Pople*-u i *Walter Kohn*-u 1998. godine (Friesner, 2005).

Kod primene DFT proračuna, koncept molekulskih orbitala je od izuzetnog značaja. Od molekulskih orbitala koje imaju elektrone, HOMO predstavlja orbitalu koja ima najveću energiju, a od orbitala koje nemaju elektrone, LUMO predstavlja orbitalu koja ima najmanju energiju. HOMO–LUMO energetske procepe je izuzetno indikator koliko lako ili teško dolazi do

pobuđivanja elektrona. Pobuđivanje (slika 41) postaje lakše kada se HOMO–LUMO energetska procepa smanji, kao npr. za velike aromatične sisteme ili za komplekse prelaznih metala. Što je veći aromatični sistem, manji je HOMO–LUMO energetska procepa. Kada je aromatični sistem posebno veliki, male HOMO–LUMO praznine dovode do stvaranja mobilnih  $\pi$  elektrona jer je elektronu lako da pređe na nivo više energije koji mu je energetska veoma blizu. Što je veća pokretljivost  $\pi$  elektrona u velikim konjugovanim p-orbitalnim sistemima, veća je distribucija energije kroz molekul, stabilizujući ga (Armaković i dr., 2013; Li i dr., 2013).



**Slika 41.** Prenos elektrona sa HOMO na LUMO molekulske orbitale (Fujisawa, 2014)

Na slici 42 su prikazane važnije karakteristike HOMO i LUMO molekulske orbitale.

	HOMO	LUMO
Definicija	HOMO označava najvišu popunjenu molekulsku orbitalu.	LUMO označava najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu.
Razmena e <sup>-</sup>	Može da donira e <sup>-</sup> , zato što sadrži e <sup>-</sup> .	Može da primi e <sup>-</sup> , zato što ne sadrži e <sup>-</sup> .
Energija	Ima nižu energiju.	Ima višu energiju.
Elektroni	Sadrži slabo vezane e <sup>-</sup> , stoga su orbitale popunjene.	Ne sadrži e <sup>-</sup> , stoga su orbitale nepopunjene.
Karakteristične supstance	Prisustvo HOMO je karakteristično za nukleofile.	Prisustvo LUMO je karakteristično za elektrofile.

**Slika 42.** Najvažnije karakteristike HOMO i LUMO molekulske orbitale (Fujisawa, 2014; Peljo i Girault, 2018)

Razumevanje i modelovanje hemijske reaktivnosti je glavni cilj konceptualne DFT teorije. Ovo polje je omogućilo postavljanje mnogih važnih dobro poznatih veličina kao što su elektronegativnost, elektronegativnost izjednačavanja, teorija jakih i slabih kiselina i baza i mnoge druge. Fukui funkcija  $f(\mathbf{r})$  je među osnovnim i najčešće korišćenim indikatorima reaktivnosti. Definiše se kao (jednačina 45):

$$f(\mathbf{r}, N) = \left( \frac{\partial(\delta E / \delta v_{\text{ext}})_N}{\partial N} \right)_{v_{\text{ext}}} \quad (45)$$

gde je:

- $E$  – energija;
- $N$  – broj elektrona;
- $v_{\text{ext}}$  – spoljašnji potencijal.

Na osnovu *Hellmann-Feynman*-ove teoreme, u najčešće korišćenju definiciji, Fukui funkcija je data kao promena funkcije gustine  $\rho(\mathbf{r}, N)$  molekula kao posledica promene broja elektrona  $N$  u molekulu, pod ograničenjem konstantnog spoljašnjeg potencijala (jednačina 46).

$$f(\mathbf{r}, N) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, N)}{\partial N} \right)_{v_{\text{ext}}} \quad (46)$$

Fukui funkcija se jasno svodi na graničnu molekulsku orbitalnu teoriju *Kenichi Fukui*-ja kada se koristi zamrznuta orbitalna aproksimacija. Stoga se Fukui funkcija može smatrati generalizacijom granične molekulske orbitalne teorije. Fukui funkcija predviđa kako će se dodatna elektronska gustina redistribuirati u molekulu. U praktičnim primenama, često se koristi aproksimacija konačne razlike, gde se vrši *ab initio* izračunavanje molekula i odgovarajućih jednostruko naelektrisanih molekulskih jona, koristeći uvek istu geometriju molekula (Bultinck i dr., 2007).

Elektrostatički potencijal je moćno sredstvo koje pruža uvid u regione koji su podložni interakciji sa naelektrisanim vrstama ili sa drugim molekulima (Costa i dr., 2021). MEP i ALIE površine su često korišćeni kvantno-molekulski deskriptori za identifikaciju reaktivnih molekulskih mesta, posebno kada su u pitanju elektrofilni i nukleofilni napadi. U isto vreme, ovi deskriptori se vizuelizuju mapiranjem njihovih vrednosti na površini molekula pomoću elektronske gustine. Najnegativniji delovi MEP površine se koriste za identifikaciju delova molekula koji su podložni elektrofilnim napadima. Dok se MEP površine nešto češće koriste od ALIE površina, ALIE površine su bolji izbor za identifikaciju molekulskih mesta sklonih elektrofilnim napadima. Ipak, najbolje rešenje je svakako primeniti i analizirati oba deskriptora (Thomas i dr., 2018).

U kvantnoj hemiji, NBO je izračunata orbitala vezivanja sa maksimalnom gustinom elektrona. NBO su jedan od niza prirodnih lokalizovanih orbitalnih skupova koji uključuju prirodne atomske orbitale, prirodne hibridne orbitale, orbitale prirodnih veza i prirodne (polu)lokalizovane molekulske orbitale. Ovi prirodni lokalizovani skupovi su srednji između osnovnih atomskih orbitala i molekulskih orbitala. Prirodne (lokalizovane) orbitale se koriste u računarskoj hemiji za izračunavanje raspodele elektronske gustine u atomima i u vezama između atoma. Imaju karakter maksimalne popunjenosti u lokalizovanim regionima molekula sa jednim i dva centra. NBO uključuju najveći mogući procenat elektronske gustine obezbeđujući najtačniju moguću prirodnu *Lewis*-ovu strukturu (Weinhold, 2012).

Kvantno-mehanički proračuni omogućavaju predviđanje ogromnog broja fizičko-hemijskih svojstava, međutim njihovo osnovno ograničenje jeste nemogućnost primene na velike molekulske sisteme, poput proteina ili klastera molekula ili okruženih molekula, kao i nemogućnost da se u obzir uzme uticaj temperature. U tom smislu, važnu ulogu igraju

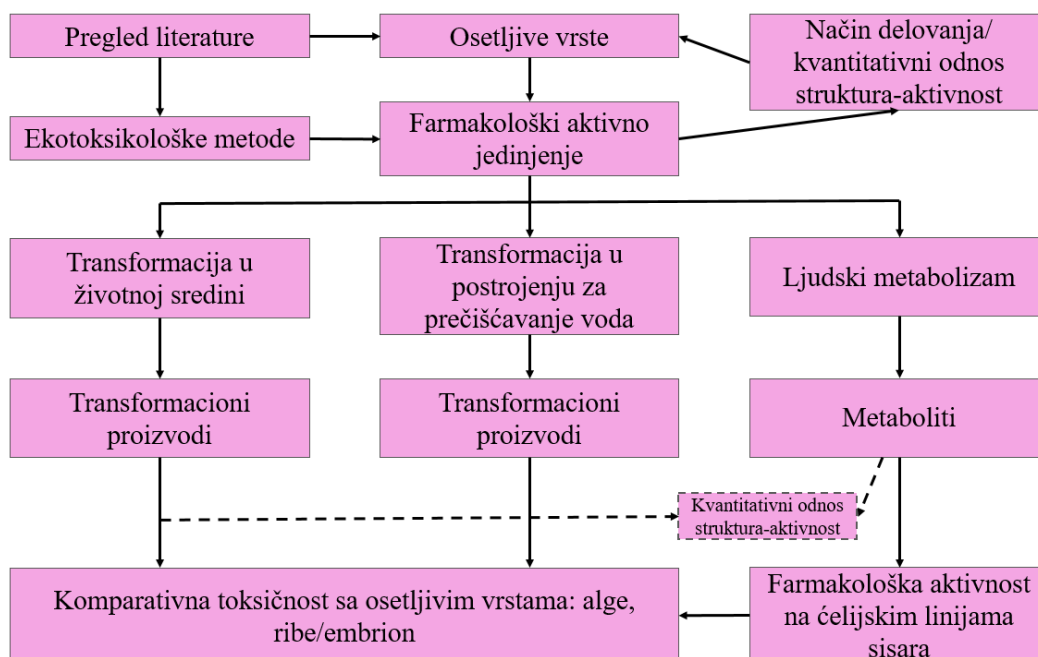
proračuni na bazi klasične mehanike, konkretno simulacije molekulske dinamike. U ovom metodu se simulira kretanje čestica sistema numeričkim rešavanjem Njutnovih jednačina kretanja. Za svaku česticu sistema, tj. za svaki atom, računa se sila koja deluje, pa se zatim vrši pomeranje čestica u skladu sa rešenjem jednačine kretanja. Ovo se vrši u ekvidistantnim vremenskim koracima tokom određenog vremenskog intervala, a na kraju se dobija kretanje svih čestica, tzv. trajektorija. U slučaju MD simulacija, interakcije među česticama su regulisane tzv. potencijalom sila, što praktično predstavlja matematički izraz za površi potencijalne energije. Konačno, iz trajektorija MD simulacije moguće je dobiti važne informacije o interakcijama među molekulima, npr. putem RDF. RDF predstavljaju verovatnoću da se dve čestice (ili dve grupe čestica) u molekulsom sistemu nalaze na određenoj udaljenosti jedna od druge i često se koriste za analizu i kvantifikaciju bliskih kontakata i prostornih raspodela u MD simulacijama. U suštini, ova veličina meri koliko često se nalaze parovi čestica na određenoj udaljenosti i pruža uvid u strukturu sistema, uključujući međusobne interakcije. Grafički rezultat RDF je kriva zavisnosti verovatnoće pronalaženja (najčešće označeno kao  $g(r)$ ) od rastojanja (obično izraženog u Å). Profil krive, kao i rastojanje na kojem se nalazi maksimalna  $g(r)$  vrednost su dva osnovna parametra koja u slučaju RDF ukazuju na intenzitet interakcije između dve čestice (ili dve grupe čestica). Oštri profili krive na malim udaljenostima označavaju gomilanje čestica na izvesnoj udaljenosti, a samim tim i intenzivnu interakciju (Keong i dr., 2011).

## 2.12. Toksičnost farmakološki aktivnih jedinjenja

Postoji opšti nedostatak informacija o ekotoksikološkim podacima o lekovima i njihovim metabolitima. Iako preliminarna procena rizika za vodenu životnu sredinu FAJ ukazuje da su koncentracije izloženosti za jedan do dva reda veličine niže od dozvoljenih vrednosti (najniža koncentracija pri kojoj se uočavaju toksični efekti), što ukazuje na nizak rizik, dugoročni rizici po životnu sredinu povezani sa prisustvom FAJ jedva da su poznati. Npr., smanjenje populacije lešinara u Pakistanu zbog izloženosti niskim koncentracijama diklofenaka dokazuje da se prisustvo farmaceutskih proizvoda u životnoj sredini ne može potceniti. Kada se govori o rezultatima toksičnosti dobijenim tradicionalnim postupcima ispitivanja, važno je istaći da rezultati predstavljaju procenu opasnosti od odabranih FAJ. Vremensko trajanje ovih studija je kraće i specifičnije u odnosu na stvarnu izloženost životne sredine u kojoj se FAJ nalaze već decenijama. Neki od testova koji se najčešće koriste za

procenu toksičnosti smeša dobijenih nakon primene AOPs su testovi na ćelijskim linijama sisara, testevi na bakteriji *Vibrio fischeri*, testovi procene: akutne toksičnosti (npr. testovi na luminiscentnim bakterijama, ribama, vodenim buvama i algama), genetske toksičnosti (Amesov test, *Salmonella typhimurium* test, komet test i mikronukleus test), estrogenske aktivnosti, toksičnosti imuniteta i efekat narušavanja endokrinog sistema (npr. dvohibridni skrining kvasca) (Kasprzyk-Hordern, 2010; Wang i dr., 2020).

Liu i dr. (2009) su razvili toksikološke testove za procenu rizika po životnu sredinu od strane FAJ i njihovih metabolita, povezivanjem sudbine i uticaja farmaceutskih proizvoda. Takođe, cilj toksikoloških studija je da obezbede bolje razumevanje uporedne ekotoksičnosti različitih tipova metabolita ili proizvoda transformacije i da testiraju hipotezu da će proizvodi transformacije verovatno biti manje toksični za vodene vrste od polaznog jedinjenja (Četojević-Simin i dr., 2013). Prilikom izbora ekotoksikoloških testova važan je odabir skrining testova, pregled dostupnih podataka o načinu delovanja i svojstvima ispitivane supstance, kao i broj organizama koji je potreban za test. Ovo poslednje je posebno važno sa etičke tačke gledišta s obzirom na smanjenje, doradu i zamenu testova na kičmenjacima koji se koriste u naučne svrhe. Da bi se usavršila procena rizika po životnu sredinu, testiranja se vrše na više nivoa, kako bi se istražili potencijalni efekti ljudskih metabolita i proizvoda transformacije koji nastaju ispuštanjem u životnu sredinu. Pomoću šeme prikazane na slici 43, na prilagođen način može da se odluči koji pristup da se zauzme za ispitivanje metabolita i/ili proizvoda transformacije FAJ kada se procena rizika po životnu sredinu smatra neophodnom. Jedna od ideja bila je da se proceni da li je korisnije testirati metabolite FAJ izlučenih od strane ljudi ili polazna jedinjenja. Alternativno, ako se zna da se FAJ izlučuju uglavnom nepromenjena, možda bi bilo prikladno ispitati toksičnost proizvoda biorazgradnje koji nastaju iz tretmana otpadnih voda. Slično, ako je poznato da su FAJ osetljiva na zračenje, ispitivanje proizvoda fototransformacije u okruženje može biti odgovarajuće. Iako tehnički izazovno, ovo omogućava robusnije tumačenje podataka u kontekstu procene opasnosti i rizika od FAJ i njihovih proizvoda transformacije u vodenoj sredini (Liu i dr., 2009).



**Slika 43.** Šema strukture raščlanjivanja rada za istraživanje uporedne toksičnosti proizvoda transformacije/metabolita u odnosu na polazna FAJ (Liu i dr., 2009)

Studije o prisutnim FAJ u životnoj sredini ukazale su da se takva jedinjenja, koja su potencijalne zagađujuće materije, uvek javljaju u smeši. Zbog toga je neophodno razumeti mehanizme njihovog zajedničkog delovanja, predvideti i proceniti toksičnost smeša (Četojević-Simin i dr., 2013). Većina procena ekološkog rizika je ograničena na ispitivanje toksičnosti pojedinačnih jedinjenja. Ovaj pristup nesumnjivo daje važne informacije u vezi sa toksičnošću testiranih jedinjenja, ali se ova jedinjenja retko nalaze pojedinačno u životnoj sredini (Megharaj i dr., 2000). Ova jedinjenja najčešće se javljaju kao smeše polaznih jedinjenja i njihovih mogućih proizvoda razgradnje na kontaminiranim mestima. Štaviše, pokretljivost, bioraspoloživost i toksičnost polaznog jedinjenja može se razlikovati od njegovih proizvoda razgradnje. Stoga je proučavanje i katalogizacija toksičnosti FAJ u životnoj sredini u budućnosti neophodna (Qiu i dr., 2020).



### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. Hemikalije i rastvori

Sve hemikalije su bile čistoće *pro analysi* i korišćene su bez prethodnog prečišćavanja. FAJ koja su korišćena su: MET ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), PRO ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), AMX ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich i Hemofarm) i AMP ( $\geq 98\%$ , Fisher Scientific i Galenika). Hemikalije koje su korišćene kao komponente mobilne faze za tečnu hromatografije su: ACN (99,9%  $C_3H_3NO$ , Sigma-Aldrich), MeOH (99,9%, Sigma-Aldrich), mravlja kiselina (99,9%, HCOOH Sigma-Aldrich) i ortofosforna kiselina (85%  $H_3PO_4$ , Lachema). Od hemikalija su još korišćene: vodonik-peroksid (30%  $H_2O_2$ , Sigma-Aldrich), natrijum-hidroksid (30% NaOH, ZorkaPharm), perhlorna kiselina (60%  $HClO_4$ , Merck), kalijum-hidroksid (99,9% KOH, Sigma-Aldrich), metan sulfonska kiselina (99%,  $C_2H_6O_5S_2$ , Sigma-Aldrich). Za određivanje HPK korišćeni su: kalijum-dihromat (99,5%  $K_2Cr_2O_7$ , Kemika), sumporna kiselina (95–97%  $H_2SO_4$ , Pharma Hemija), živa(II)-sulfat ( $\geq 99,6\%$   $HgSO_4$ , Lach-Ner), srebro(I)-sulfat ( $\geq 99,9\%$   $Ag_2SO_4$ , Sigma-Aldrich) i kalijum-hidrogenftalat ( $\geq 99,5\%$   $C_8H_5KO_4$ , Centrohem). Za kalibraciju ozon generatora su korišćeni: kalijum-jodid (KI, VWR), sirćetna kiselina ( $\geq 99,7\%$   $CH_3COOH$ , Poch), natrijum-tiosulfat (99,9%,  $Na_2S_2O_3$ , Zorka Pharma) i skrob ( $(C_6H_{10}O_5)_n$ , Kemika). Prilikom određivanja toksičnosti korišćeni su: aspirin® (Bayer) Doksorubicin® (Pharmachemie B.V.), Gemzar® (Lilly France S.A.), Dulbecco-ov modifikovani orlov medijum (DMEM, PAA Laboratories GmbH), fetalni teleći serum (FCS, PAA Laboratories GmbH), penicilin (Galenika), streptomycin (Galenika), tripsin (Serva), etilendiamintetrasirćetna kiselina (99% EDTA, Laphoma), trihlorsirćetna kiselina (TCA, Laphoma), živa(II)-hlorid ( $HgCl_2$ , Laphoma) i tris(hidroksimetil)amin metan (Sigma-Aldrich).

Za pripremanje osnovnog rastvora FAJ koncentracije  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  odmerena je odgovarajuća masa MET, PRO, AMX i AMP na mikrovagi i rastvorena u odgovarajućoj zapremini UČV, osim u eksperimentima gde je ispitivan uticaj matriksa ili početne koncentracije supstrata na efikasnost razgradnje FAJ. Rastvori MET i PRO su čuvani na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u mraku, dok su rastvori AMX i AMP čuvani na  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  u mraku. Prilikom kalibracije instrumenta pripremljene su serije standardnih rastvora u određenim koncentracionim opsezima (poglavlje 4.1.3).

Korišćeni uzorci ispitivanih prirodnih voda su:

1. Jegrička bara, Temerin (Jegrička);
2. Izvor vode Trbušnica, planina Gučevo, Loznica (Trbušnica);
3. Kanal Dunav-Tisa-Dunav, Vrbas (DTD);
4. Izvor vode Topli Do na Staroj Planini, Pirot (Topli Do).

Uzorkovanje je vršeno u septembru 2020. godine u staklene boce prema standardnoj proceduri (ISO 5667-1:2023). Pravilno uzimanje uzorka vode je od presudne važnosti za pravilnu analizu i ocenu njenog kvaliteta, odnosno zdravstvene ispravnosti. Uzorak je deo supstance za koji se ispituju određene analitičke informacije. Uzorak koji se analizira mora biti reprezentativan i homogen (homogenizuje se mućkanjem). Pre pristupanja sistematskoj analizi uzorka, treba ga vizuelno pregledati, odrediti boju, miris i izmeriti pH vrednost. Uzorkovanje se vrši sa različitih mesta (izvori, slavine, bunari, jezera, reke, mora, kanali, rezervoari, i dr.). Pre uzimanja uzorka, staklenu bocu u kojoj će se sakupiti uzorak treba tri puta isprati vodom koja se uzorkuje. Uzorak vode se uzima tako što se staklena boca drži za dno i potapa otvor boce oko 30 cm ispod površine vode. Čep boce se ne ispušta da bi sprečili spoljno zagađenje. Koristiti zaštitne rukavice prilikom sakupljanja vode, nakon sakupljanja vode dobro zatvoriti staklenu bocu. Potrebno je uzeti više uzoraka vode sa različitih delova reke, na kraju ih pomešati i uzeti uzorak koji će biti skladišten i dalje analiziran. Uzorci vode se sve do analize čuvaju na temperaturi  $(4 \pm 1) ^\circ\text{C}$  (Agbaba i Dalmacija, 2008; Dalmacija i dr., 2012). Uzorci ispitivanih voda su pre analize profiltrirani kroz filter papir (Whatman, prečnik 125 nm, veličina pora 0,1  $\mu\text{m}$ ). Za kontrolu je korišćena UČV.

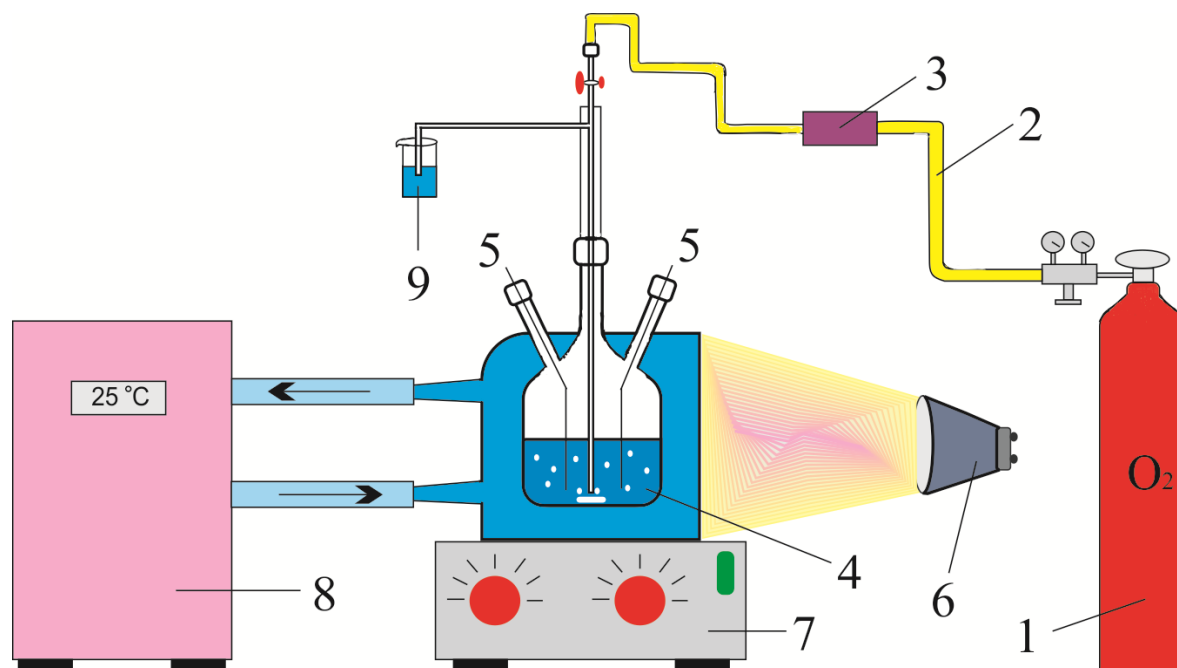
Kao katalizatori su korišćeni:  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (75% anatas i 25% rutil-oblika, specifične površine  $(50 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$ , veličina čestica 20 nm),  $\text{TiO}_2$  Hombikat (100% anatas, Sigma-Aldrich, specifične površine 35–65  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $\text{TiO}_2$  Wackherr „Oxide de titane standard“ (100% anatas, specifične površine  $(8,5 \pm 1,0) \text{ m}^2/\text{g}$ , veličine čestica 300 nm),  $\text{TiO}_2$  Kronos (Poro Additive kft, Houston/tx., USA, veličina čestica 0,2–0,4  $\mu\text{m}$ ) i ZnO (99,9%, Sigma-Aldrich, heksagonalne vurcitrne strukture, veličine čestica oko 41 nm, specifične površine 6,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ). MET i PRO se nisu adsorbovali ni na jednom od ispitanih katalizatora.

### 3.2. Razgradnja u šaržnom fotoreaktoru

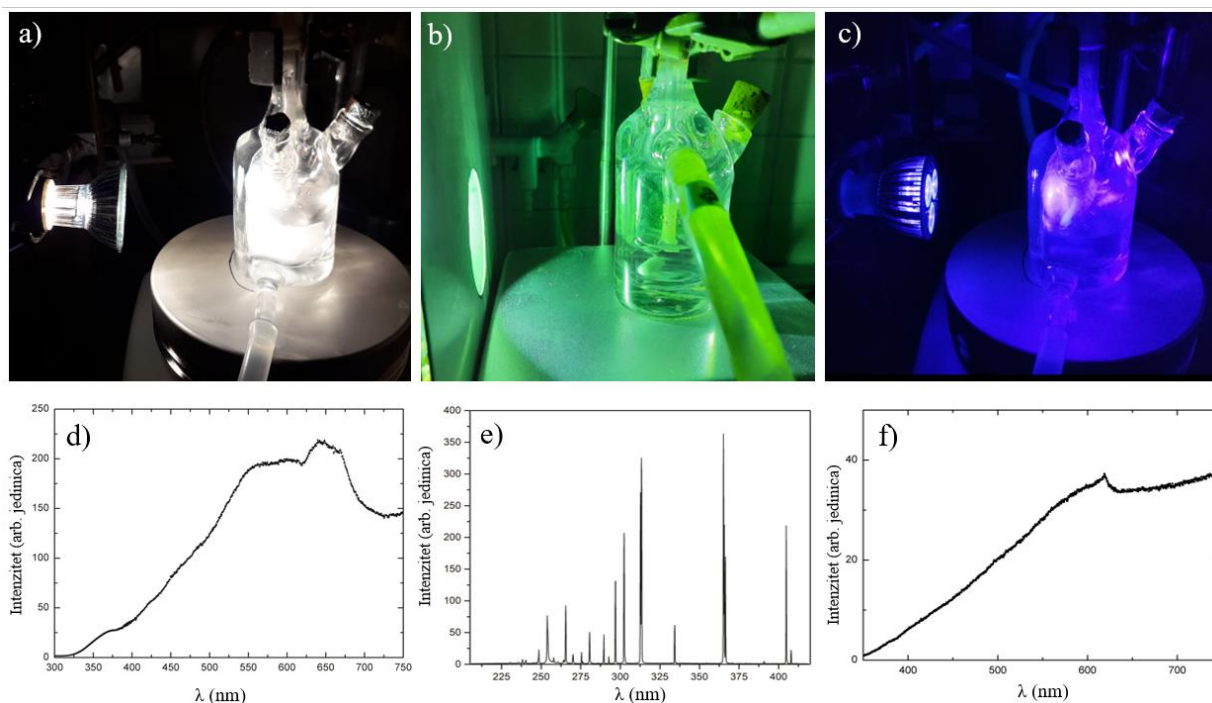
Procesi fotorazgradnje ispitivanih FAJ su izvedeni u fotohemijskoj ćeliji (ukupna zapremina  $40 \text{ cm}^3$ , debljina sloja tečnosti  $35 \text{ mm}$ ), izrađenoj od pireks-stakla sa dvostrukim zidovima (slika 44). Svi eksperimenti su izvedeni korišćenjem  $20 \text{ cm}^3$   $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  rastvora ispitivanih jedinjenja. Koncentracija od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  je korišćena kako bi se primenom HPLC–DAD mogla pratiti kinetika nastajanje/razgradnje intermedijera razgradnje koji nastaju pri znatno manjim koncentracijama (Uzelac i dr., 2022). Za eksperimente fotokatalitičke razgradnje je dodavano  $20 \text{ mg}$  fotokatalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ), osim u eksperimentima gde se ispitivao uticaj početne koncentracije supstrata i uticaj masene koncentracije katalizatora, kao i kada je vršeno poređenje sa ogledalsko pločastim reaktorom ( $40 \text{ mg}$ ,  $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ). Zatim je reakciona smeša sonificirana u trajanju od  $15 \text{ min}$  (u slučaju MET i PRO) ili  $5 \text{ min}$  (u slučaju AMX i AMP) u mraku, pre ozračivanja, da bi veličina čestica katalizatora bila uniformna i da bi se postigla adsorpciono/desorpciona ravnoteža. Potom je fotohemijaska ćelija postavljena na magnetnu mešalicu i izvršeno je termostatiranje na  $(25 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$  uz mešanje u struji kiseonika. U zavisnosti od sprovedenih eksperimenata rastvori su ozračivani  $60$ ,  $90$  i  $180 \text{ min}$ . Tokom ozračivanja rastvor je neprekidno mešan na magnetnoj mešalici, a konstantno je uvedena struja kiseonika ( $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom ozračivanja. Svi eksperimenti su izvođeni bez podešavanja pH, odnosno pri prirodnoj pH-vrednosti.

Kao izvor SSZ je korišćena halogena lampa (Philips,  $12\text{V}$ ,  $50 \text{ W}$ , Mr16) (slika 45a), kao izvor veštačkog UV zračenja korišćena je živina lampa visokog pritiska (Philips, HPL-N,  $125 \text{ W}$ , sa emisionim trakama u oblasti UVA zračenja na  $304$ ,  $314$ ,  $335$  i  $366 \text{ nm}$  i emisionim maksimumom na  $366 \text{ nm}$ ), sa odgovarajućim konkavnim ogledalom (slika 45b), a kao izvor LED zračenja korišćena je  $5\text{W}$  UV LED lampa (Enjoydeal, China, type: MR16 AC 85-265V/12) (slika 45c).

Intenzitet zračenja za halogenu lampu je iznosio  $100 \text{ mW/cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $2,2 \cdot 10^{-1} \text{ mW/cm}^2$  u UVA oblasti, za UV lampu  $2,6 \text{ mW/cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $75 \text{ mW/cm}^2$  u UVA oblasti, dok je za LED lampu  $74 \text{ mW/cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $40 \text{ mW/cm}^2$  u UVA oblasti. Emisioni spektri korišćenih lampi su prikazani na slici 45d-f.



**Slika 44.** Šematski prikaz korišćenog šaržnog fotoreaktora: dovod gasa (1), snabdevanje kiseonikom (2), merač protoka kiseonika (3), fotohemijski reaktor (4), otvori za uzorkovanje (5), lampa (halogena/živina/UV LED) (6), magnetna mešalica (7), cirkulacioni termostat (8), čaša sa vodom (9)

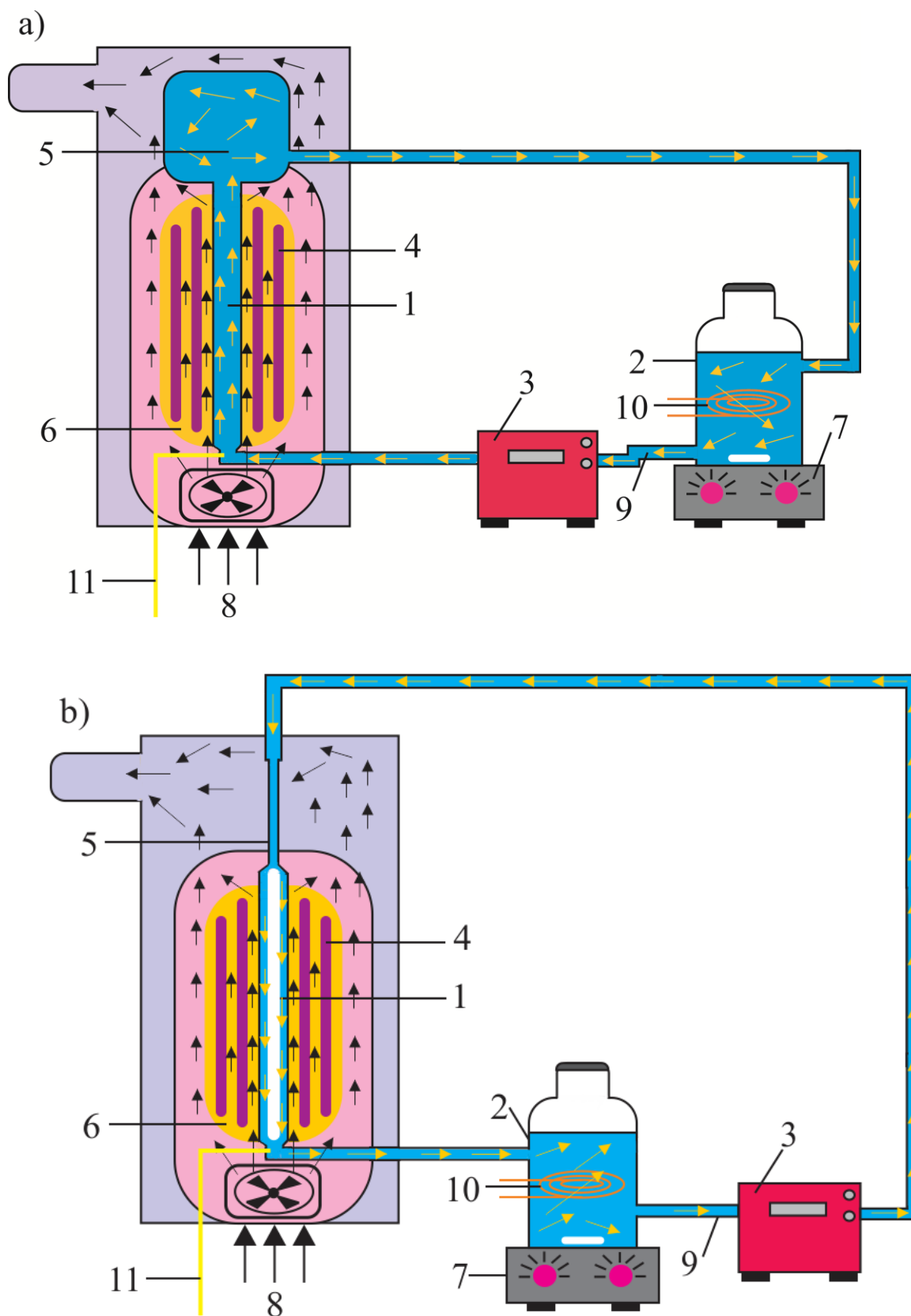


**Slika 45.** Fotografije ozračivanja fotohemijske ćelije SSZ (a), UV zračenjem (b) i LED zračenjem (c) i emisijski spektri halogene (d), živine (e) i LED (f) lampe

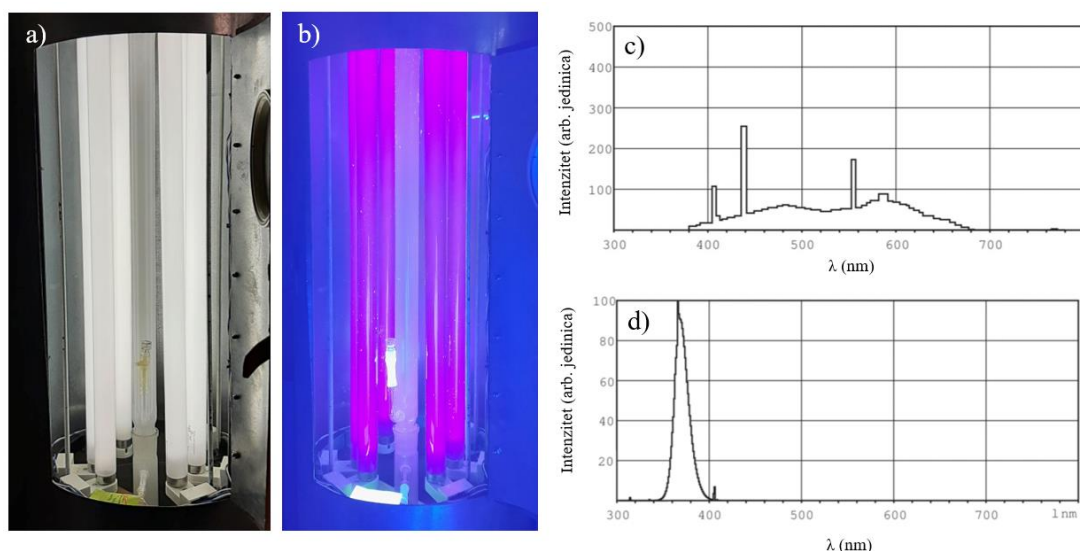
### 3.3. Razgradnja u šaržno recirkulacionim fotoreaktorima

Fotorazgradnja je vršena u dva tipa šaržno recirkulacionih fotoreaktora, cevastog i sa padajućim filmom, čija je šema prikazana na slici 46. Kolona fotoreaktora je bila dužine 525 mm i prečnika 31 mm. Kolona od pirex stakla je okružena sa šest lampi. Lampe se nalaze simetrično raspoređene oko centralne kolone obrazujući heksagon. Ose lampi i staklene kolone su paralelne. Lampe i kolona su smeštene u cilindričnom metalnom kućištu čija je dužina 875 mm, na čijoj unutrašnjosti se nalazi refleksiona obloga izrađena od aluminijumske folije. Creva i rezervoar su bili zaštićeni od spoljašnjeg zračenja (Banić i dr., 2016). Kod cevastog fotoreaktora suspenzija je cirkulisala pomoću peristaltičke pumpe sa brzinom protoka od  $660 \text{ cm}^3/\text{min}$  od rezervoara ka donjem ulazu u staklenu kolonu (slika 46a), prilikom čega je kolona bila ispunjena suspenzijom. Primenom fotoreaktora sa padajućim filmom, suspenzija je cirkulisala sa brzinom protoka od  $660 \text{ cm}^3/\text{min}$  od rezervoara ka raspršivaču (mlaznici), suspenzija se slivala niz unutrašnji zid kolone obrazujući tanak film (slika 46b). Eksperimenti su vršeni uz upotrebu  $1 \text{ dm}^3$  ili  $2 \text{ dm}^3$  vodene suspenzije u koju je dodato  $1,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$  ili  $2,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$  fotokatalizatora. Suspenzija je mešana u mraku u trajanju od 15 min pre uključivanja lampi, da bi se postigla ravnotežna adsorpcija suspenzije od strane fotokatalizatora. Rastvori su ozračivani 180 min. Temperatura reakcije suspenzije je bila  $(25 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Šest fluorescentnih lampi su korišćene kao izvor SSZ (Philips, TL-D 18W 54-765, slika 47a). Sve lampe su imale dužinu od 604 mm, spoljni prečnik 28 mm. Intenzitet izvora SSZ je iznosio  $14 \text{ mW}/\text{cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $0,23 \cdot \text{mW}/\text{cm}^2$  u UVA oblasti. Takođe je šest fluorescentnih lampi korišćeno kao izvor UV zračenja (Philips, 18W TL-D/BLBlue sa emisionim maksimumom na 366 nm, slika 47b). Intenzitet izvora UV zračenja je iznosio  $0,68 \text{ mW}/\text{cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $8,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$  u UVA oblasti. Emisioni spektri korišćenih lampi su prikazani na slici 47c, d.



**Slika 46.** Šematski prikaz korišćenog cevastog fotoreaktora (a) i reaktora sa padajućim filmom (b): staklena kolona od Pyrex stakla (1), rezervoar (2), peristaltička pumpa (3), lampe (4), prelivni sud(a)/raspršivač(b) (5), refleksioni omotač (6), magnetna mešalica (7), ventilator (8), omotač creva (9), spirala za grejanje/hlađenje (10), uvođenje gasova (11)

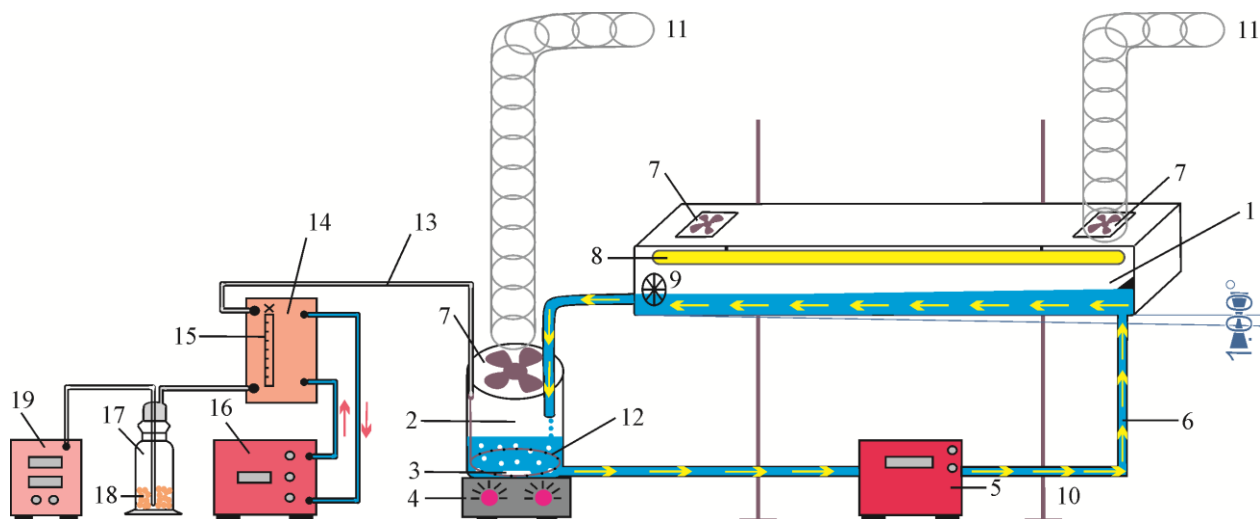


**Slika 47.** Fotografije ozračivanja u cevastom fotoreaktoru primenom SSZ (a) i UV zračenja (b) i emisijski spektri fluorescentnih lampi za SSZ (c) i UV zračenje (d)

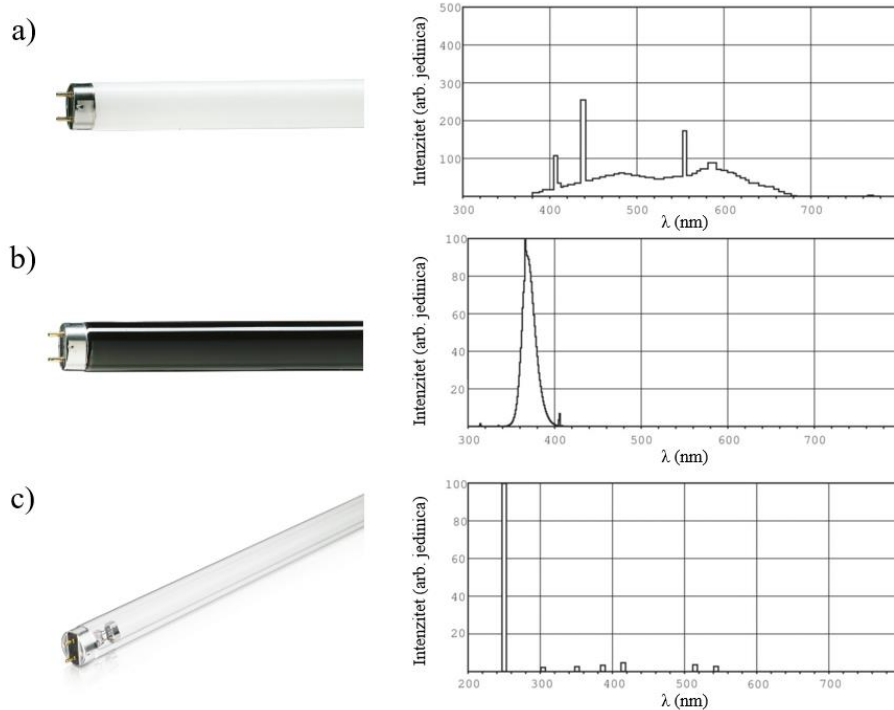
U ogledalsko pločastom fotoreaktoru sa padajućim slojem suspenzije (slika 48) izvršena su ispitivanja fotorazgradnje. Ploča fotoreaktora je veličine  $116,5 \text{ cm} \times 7,2 \text{ cm}$ . Unutrašnost i zidovi fotoreaktora su obloženi ogledalima, da bi se primenjeno zračenje višestruko reflektovalo. Creva i rezervoar su bili zaštićeni od spoljašnjeg zračenja. Reaktor je radio u šaržno recirkulacionom modu pri čemu je rastvor/suspenzija AMX/AMP bez/sa fotokatalizatora cirkulisala pomoću peristaltičke pumpe sa protokom od  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  od rezervoara ka ploči reaktora, osim u ekperimentima optimizacije, gde se ispitivao uticaj protoka na efikasnost razgradnje AMX. Intenzivno mešanje suspenzije tokom razgradnje je ostvareno korišćenjem magnetne mešalice. U zavisnosti od sprovedenih eksperimenata rastvori su ozračivani 90 i 180 min. Eksperimenti su izvedeni korišćenjem  $2 \text{ dm}^3$   $0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  rastvora AMX i AMP, a za eksperimente fotokatalitičke razgradnje je dodavano  $4,0 \text{ g}$  fotokatalizatora ( $2,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ), osim u eksperimentima gde se ispitivao uticaj zapremine rastvora i masene koncentracije katalizatora. Nakon optimizacije nagiba ploče reaktora, eksperimenti su izvođeni pri nagibu od  $1,0^\circ$ . Tokom eksperimenta su korišćeni ventilatori za kontinuirano uklanjanje gasovitih proizvoda iz prostora iznad reaktorske ploče i rastvora/suspenzije u rezervoaru.

Kao izvori zračenja korišćene su fluorescentne lampe: UVC (Phillips, Holandija; tip: TUV 36W G13 germicidna), UVA (Philips, Holandija, tip: Blacklight TL-D, 36W/54) i SSZ (Phillips, Holandija, 36W). Izmeren intenzitet za UVC lampu je iznosi  $1,0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , za UVA lampu iznosio je  $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mW}/\text{cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $1,3 \text{ mW}/\text{cm}^2$  u UVA oblasti i za lampu

SSZ je iznosio  $1,9 \text{ mW/cm}^2$  u vidljivoj oblasti spektra i  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mW/cm}^2$  u UVA oblasti. Izgled lampi i njihovi emisijski spektri su prikazani na slici 49.



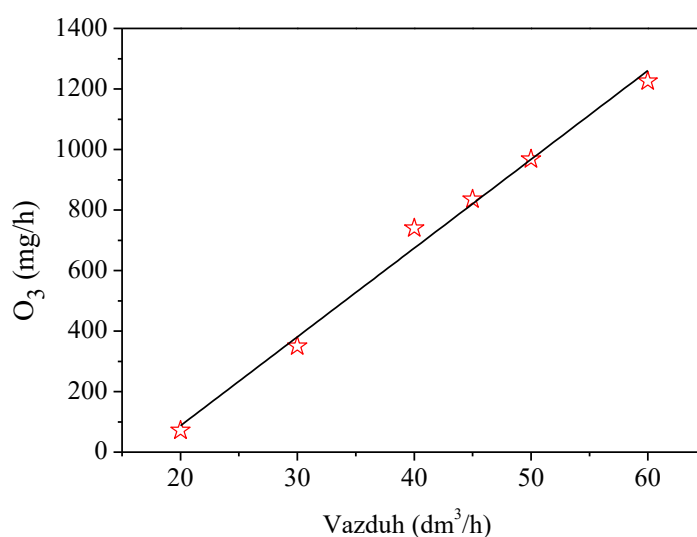
**Slika 48.** Šematski prikaz korišćenog ogledalsko pločastog fotoreaktora: ogledalska ploča (1), rezervoar (2), magnet (3), magnetna mešalica (4), peristaltička pumpa (5), refleksijski omotač (6), ventilatori (7), lampa (8), odvod (9), postolje reaktora (10), odvod gasova (11), raspršivač  $O_3$  (12), teflonsko crevo za uvođenje  $O_3$  (13), ozonizator (14), rotametar za merenje protoka vazduha (15), cirkulacioni termostat (16), ispiralica (17), molekulska sita (18), vazdušni kompresor (19)



**Slika 49.** Izgled korišćenih fluorescentnih lampi SSZ (a), UVA lampa (b) i germicidna UVC (c) i njihovi emisijski spektri



Eksperimenti u ogledalsko pločastom reaktoru su izvedeni i uvođenjem različitih masenih protoka  $O_3$  u ozračivani rastvor AMX. Maseni protok  $O_3$  je bio 236 mg/h, 677 mg/h i 1266 mg/h. Za kalibraciju ozon generatora je napravljen  $0,18 \text{ g/cm}^3$  rastvor KI u koji je uvođen  $O_3$  generisan u ozon generatoru.  $O_3$  je uvođen u vremenskom intervalu od 2 min. Nakon toga, rastvor je prenesen u erlenmajer, dodato je  $10 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$  i rastvor je titrovan sa  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  do svetlo žute boje. Zatim je u rastvor dodat skrob i rastvor titrovan do obezbojenja. Zabeležen je utrošak  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i izračunata je brzina masenog protoka  $O_3$ . Postupak je ponovljen za različite protoke vazduha nakon čega je konstruisana kalibraciona kriva (slika 50).



**Slika 50.** Kalibraciona kriva zavisnosti brzine masenog protoka  $O_3$  u odnosu na brzine zapreminskog protoka vazduha

### 3.4. Analitički postupci

Za praćenje kinetike uklanjanja MET, PRO, AMX i AMP primenom HPLC–DAD, uzimani su alikvoti od  $0,5 \text{ cm}^3$  reakcione smeše pre početka eksperimenta i u određenim vremenskim intervalima. Uzorci koji su sadržavali katalizator su profiltrirani kroz membranske filtre (Millex-GV,  $0,22 \mu\text{m}$ ), da bi se odvojile čestice katalizatora. Posto katalizatori ulaze u sastav lekova i namirnica, a kako nakon filtriranja suspenzije nije bilo pikova u celokupnoj UV Vis oblasti, čestice katalizatora mogu da nagrađe agregate sa ispitivanim FAJ, pri čemu ih membranskim filtrima uklanjamo (Banić i dr., 2016; Uzelac i dr., 2022). Alikvoti su analizirani na tečnom hromatografu HPLC sa UV/Vis DAD detektorom (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan, slika 51). Za analizu uzoraka korišćena je kolona

*Eclipse* XDB-C18 (150 mm · 4,6 mm, veličina čestica 5  $\mu\text{m}$ , 30 °C), a injektovano je 10  $\mu\text{L}$  uzorka za MET i PRO i 40  $\mu\text{L}$  za AMX i AMP. Pri snimanju hromatograma za MET i PRO korišćena je mobilna faza 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (A) i ACN (B). Korišćeno je gradijentno eluiranje pri brzini protoka 0,8  $\text{cm}^3/\text{min}$ , pri sledećem gradijentu: 0,0–5,0 min od 15% do 30% B, 5,0–10,0 min konstantno 30% B, 10,0–12,0 min od 30 do 15% B. Reproductivnost ponovljenih merenja je bila u granicama od 3 do 5%. Retenciona vremena ( $t_R$ ) su: (5,3  $\pm$  0,1) min za MET i (9,5  $\pm$  0,1) min za PRO. Pri snimanju hromatograma za AMX i AMP korišćena je mobilna faza MeOH : 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Pri snimanju hromatograma za AMX korišćeno je izokratsko eluiranje (MeOH: 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 20 : 80, v/v) pri protoku od 1,0  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Hromatogrami su snimljeni na talasnoj dužini maksimuma apsorbancije AMX ( $\lambda_{\text{max}} = 229 \text{ nm}$ ). Retenciono vreme za AMX je bilo (5,2  $\pm$  0,1) min. Pri snimanju hromatograma za AMP korišćeno je izokratsko eluiranje (MeOH: 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 35 : 65, v/v) pri protoku od 1,0  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Hromatogrami su snimljeni na talasnoj dužini apsorbancije AMP ( $\lambda = 210 \text{ nm}$ ). Retenciono vreme za AMP je bilo (5,4  $\pm$  0,1) min. Pri snimanju hromatograma za smešu AMX i AMP korišćeno je izokratsko eluiranje (MeOH : 0,1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 30 : 70, v/v) pri protoku od 0,8  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Korišćenjem ove metode, retenciono vreme za AMX je bilo (4,0  $\pm$  0,1) min a za AMP (10,0  $\pm$  0,1) min.



**Slika 51.** Tečni hromatograf Shimadzu HPLC sa UV/Vis DAD detektorom

Linearni dinamički opseg se proteže od najniže koncentracije za određivanje do koncentracije pri kojoj kalibraciona kriva odstupa od granice linearnosti. Predstavlja interval između gornje i donje koncentracije analita u uzorku u kome metoda daje rezultate sa

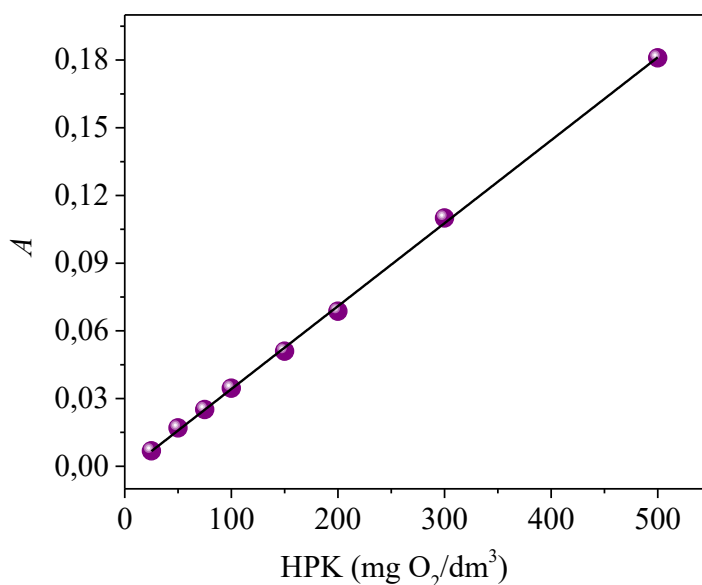
prihvatljivom (ne)sigurnošću i tačnošću. Donja granica intervala je granica detekcije, a gornja je granica koncentracije, pri kojoj se uočavaju značajna odstupanja u analitičkoj osetljivosti (Raposo i Ibelli-Bianco, 2020). U oblasti analitičke hemije, GD predstavlja najnižu koncentraciju analita u uzorku koja se može detektovati, ali ne i kvantifikovati. Kada se razlikuju količine analita u tragovima i ultra tragovima, procena ovog parametra je posebno važna. Ovo je veoma kontroverzan parametar performansi i sa teorijske i sa eksperimentalne tačke gledišta, sa nedostatkom opšteg razumevanja i velikim razlikama u terminologiji i metodama proračuna (Faber i Klaas, 2008). GO predstavlja najnižu koncentraciju analita u uzorku koja se može odrediti sa prihvatljivom tačnošću i preciznošću pod određenim operativnim uslovima analitičkog postupka. Određivanje odnosa signal-šum se vrši upoređivanjem izmerenih signala iz uzoraka sa poznatim niskim koncentracijama analita iz slepih uzoraka i uspostavljanjem minimalne koncentracije pri kojoj se analit može pouzdano kvantifikovati da bi se odredila GO (Faber i Klaas, 2008). Prilikom određivanja MET, PRO, AMX i AMP iz odgovarajućih kalibracionih krivi (slike 67–70) izračunate su GD i GO. One iznose za MET: GD  $0,57 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, GO  $1,91 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>; za PRO: GD  $7,87 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, GO  $26,24 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>; za AMX: GD  $6,98 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, GO  $23,28 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>; za AMP: GD  $4,80 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>, GO  $16,00 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Apsorpcioni spektri MET, PRO, AMX i AMP su snimljeni korišćenjem dvozračnog spektrofotometra T80+ UV/Vis *Spectrometer* (UK) (širina proreza 2 nm) u kvarcnim kivetama (dužina optičkog puta 1 cm). Obrada podataka je izvršena korišćenjem softverskog paketa UV Win 5.

Promena pH-vrednosti tokom razgradnje praćena je korišćenjem kombinovane staklene elektrode (*pH-Electrode SenTix 20*, WTW) povezane sa pH-metrom (pH/Cond 340i, WTW). Intenziteti zračenja su mereni upotrebom Delta Ohm HD 2102,2 radiometra (Padova, Italija) sa sensorima: LP 471 UVC (spektralna oblast 220–280 nm) za UVC oblast, LP 471 UVA (spektralna oblast 315–400 nm) za UVA oblast i LP 471 RAD (spektralna oblast 400–1050 nm) za Vis oblast. Za merenje potrošnje električne energije korišćen je strujni sat.

Za određivanje HPK vrednosti uzimani su alikvoti ispitivanih rastvora/suspenzija nakon 90 min (MET, PRO)/ 90 i 180 min (AMX, AMP) tretmana od 2,50 cm<sup>3</sup> zatim je HPK vrednost određena prema standardnoj proceduri 410.4 EPA. Pripremljena je serija standardnih rastvora C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> u opsegu od 0 do 500 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> (0, 50, 100, 200, 300 i 500 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>). Odmereno je po 2,50 cm<sup>3</sup> standardnih rastvora C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> u viala za digestiju. Dodato je 1,5 cm<sup>3</sup> rastvora za digestiju (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HgSO<sub>4</sub> u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i 3,50 cm<sup>3</sup> rastvora katalizatora (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Viale su zatvorene, a sadržaj homogenizovan. Slepa proba je pripremljena odmeravanjem 2,50 cm<sup>3</sup> UČV u viale za digestiju, a zatim su reagensi dodati prema gore navedenom redosledu. Uzorci su digerovani na 150 °C, u trajanju od 2 h. Nakon hlađenja su izvršena merenja HPK vrednosti. HPK vrednosti su određene merenjem apsorbancije obrazovanog Cr<sup>3+</sup> jona na 600 nm na dvoznačnom spektrofotometru (T80+ UV-Vis Spectrometer (UK)). Kalibraciona kriva za određivanje HPK je prikazana na slici 52.



**Slika 52.** Kalibraciona kriva za određivanje HPK

Za analizu intermedijera koji nastaju tokom fotorazgradnje je korišćen UHPLC-LTQ OrbiTrap MS, a početna koncentracija rastvora MET i PRO je bila 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>. LC-MS analize su obavljene korišćenjem *Accela* sistema UHPLC kuplovanog sa LTQ OrbiTrap XL koji je opremljen zagrejanom elektrosprej jonizacionom sondom (HESI-II, Thermo Scientific, Bremen, Nemačka). Analitička kolona koja je korišćena za detekciju je *Synchronis C18* (100 · 2,1 mm, veličine čestica 1,7 μm) termostatorirana na 40 °C. Korišćena je mobilna faza 0,2% HCOOH (A) i ACN (B). Prilikom snimanja hromatograma korišćeno je gradijentno eluiranje, pri brzini protoka 0,175 cm<sup>3</sup>/min pri sledećem gradijentu: 0,0–1,0 min 5% B, 1,0–16,0 min od 5% do 95% B, 16,0–16,1 min od 95 do 5% B, zatim 5% B tokom narednih 6 min. Injekciona zapremina uzoraka bila je 5 μL. *Calibur* softver (verzija 2.1, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) je korišćen za kontrolu rada instrumenta i za analizu podataka. Za izračunavanje monoizotopske mase proizvoda razgradnje korišćena je potpuna analiza skeniranja, dok je MS<sup>3</sup> korišćen za dobijanje puteva fragmentacije. Internet baza tačnih

podataka o masi, *ChemCalc* (<https://www.chemcalc.org/#/mf-finder>), korišćena je kao referentna biblioteka za pronalaženje molekulskih formula jedinjenja od interesa. Program za crtanje molekula, *ChemDraw Ultra* (verzija 12.0, CambridgeSoft, Cambridge, MA, SAD) korišćen je za crtanje hemijskih struktura i izračunavanje tačnih masa identifikovanih proizvoda razgradnje.

Za jonsku hromatografsku analizu uzeti su alikvoti od 3,0 cm<sup>3</sup> ispitivanih prirodnih voda i uzoraka reakcione smeše, koji su zatim profiltrirani kroz membranske filtere i analizirani na jonskom hromatografu *Dionex ICS 3000 Reagent-Free IC* sa konduktometrijskim detektorom. Za razdvajanje i određivanje anjona je korišćena *IonPac AS18* analitička kolona (250 mm · 4 mm, veličina čestica 8 μm). Mobilna faza je bio rastvor KOH (20–40 mmol/dm<sup>3</sup>) pri brzini protoka od 1,0 cm<sup>3</sup>/min. Katjoni su određeni korišćenjem *IonPac CS12A* analitičke kolone (250 mm · 4 mm, veličina čestica 7,5 μm). Mobilna faza je bio rastvor od 40,0 mmol/dm<sup>3</sup> metan sulfonske kiseline pri brzini protoka od 1,0 cm<sup>3</sup>/min.

Prilikom određivanja *in vitro* citotoksičnog efekta na rast odabranih ćelijskih linija pri fotorazgradnji, uzimani su alikvoti od 2,0 cm<sup>3</sup> rastvora pre ozračivanja i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja. Svi uzorci su profiltrirani kroz 0,22 μm mikrofiltere (*Sartorius*). Ćelijske linije HT-29 (humani adenokarcinom debelog creva; ECACC 91072201, *Homo sapiens*), MRC-5 (humani fetalni fibroblasti pluća; ECACC [05090501](#), *Homo sapiens*) i H-4-II-E (karcinom jetre, hepatom pacova; ATCC CRL-1548, *Rattus norvegicus*) su korišćene za ispitivanja toksičnosti. Uzgajane su u DMEM medijumu sa 4,5% glukoze sa 10% toplotno inaktiviranim FCS, 100 IU/cm<sup>3</sup> penicilina i 100 mg/dm<sup>3</sup> streptomicina. Kultivisane u sterilnim posudama površine 25 cm<sup>2</sup> (Corning, Njujork, SAD) na 37 °C u atmosferi od 5% CO<sub>2</sub> i pri visokoj relativnoj vlažnosti, subkultivisane su dva puta nedeljno, a jednoćelijska suspenzija je dobijena korišćenjem 0,1% tripsina sa 0,04% EDTA. Početna koncentracija rastvora FAJ korišćenih prilikom ispitivanja toksičnosti je bila 0,05 mmol/dm<sup>3</sup>. Zapremina od 20 μL uzorka je dodata u 180 μL medijuma ćelijske kulture tako da je razblaženje bilo 10. Ista zapremina UČV ili odgovarajućih uzoraka (20 μL) je dodata u kontrolne rastvore.

*Sulforodamin B test.* Ćelijske linije su posejane u mikrotitar ploče sa 96 otvora (Sarstedt, Newton, USA) pri gustini sađenja od 3 – 5 · 10<sup>3</sup> ćelija/otvor u zapremini od 180 μL i preinkubirane u medijumu u koji je dodat 5% FCS, pri 37 °C tokom 24 h. Nakon toga, 20 μL rastvora uzoraka dodati su u pripremljene otvore sa ćelijama. Mikroploče su zatim inkubirane na 37 °C tokom 48 h. Ćelijski rast je kvantifikovan kolorimetrijski sa SRB testom (Četojevic-

Simin i dr., 2008; Skehan i dr., 1990). Fiksiranje ćelija je postignuto upotrebom 50% TCA (1 h, na 4 °C), nakon čega su isprane (Wellwash 4, LabSystems; Helsinki, Finska) sa UČV i obojene sa 0,4% SRB reagensa (30 min na sobnoj temperaturi). Nakon toga, ploče su isprane sa 1% CH<sub>3</sub>COOH da bi se uklonila nevezana boja. Boja koja se vezala za protein je ekstrahovana sa 10 mmol/dm<sup>3</sup> TRIS baze, a apsorbancija je merena na čitaču mikrotitar ploča (Multiscan Ascent, LabSystems; Helsinki, Finland) na 540/620 nm. Ćelijski rast/inhibicija su izračunati kao procenat od kontrole  $K$  (%) (jednačina 47).

$$K = \frac{A_t}{A_c} \cdot 100 \quad (47)$$

Gde je:

- $A_t$  – apsorbancija testiranih uzoraka;
- $A_c$  – apsorbancija kontrole.

Rezultati aktivnosti rasta/inhibicije ćelijskih linija su izraženi kao srednja vrednost  $\pm$ SD od osam ( $n = 8$ ) odnosno četiri ( $n = 4$ ) merenja za kontrolu i uzorke, respektivno. Razlike između kontrolnih i tretiranih grupa su procenjene korišćenjem jednostrane analize varijanse upoređene sa kontrolom na nivou značajnosti od  $p < 0,05$  (Microsoft Office Excel 2016 softver).

### 3.5. Optimizacija HPLC metoda

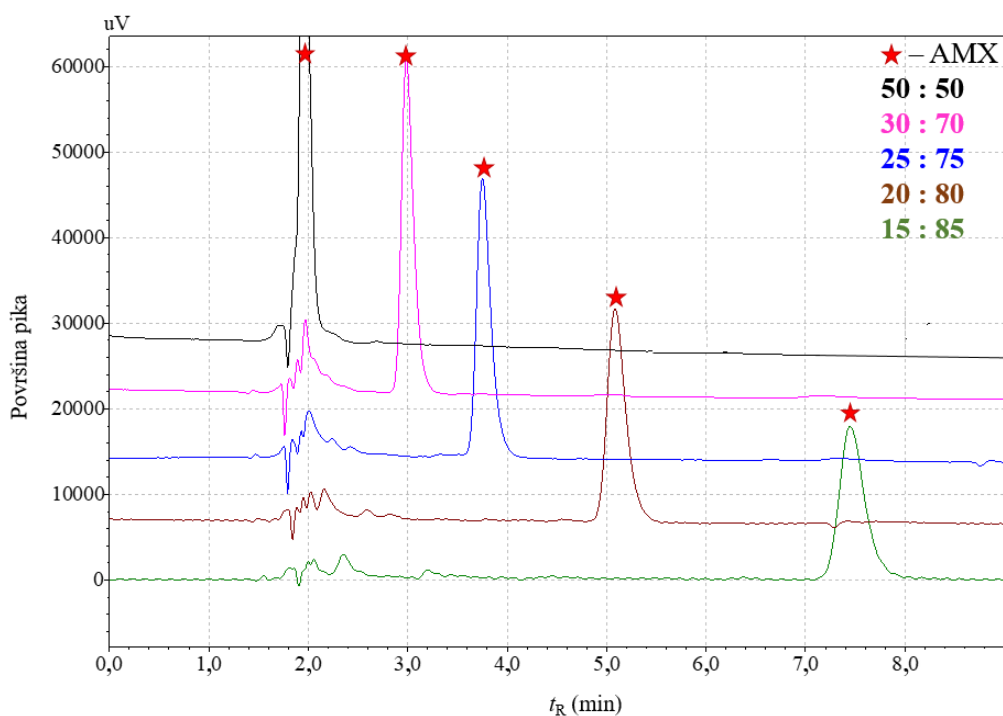
HPLC metode za određivanje MET i PRO su prehodno optimizovane (Armaković i dr., 2018, 2019).

Pre ispitivanja kinetike fotorazgradnje AMX i AMP, izvršena je optimizacija eksperimentalnih uslova za efikasno tačno-hromatografsko razdvajanje analita od intermedijera. Kako bi se odabrala radna talasna dužina, prvi korak optimizacije bio je snimanje apsorpcionog spektra da bi se odredio apsorpcioni maksimum navedenih antibiotika. Kako se apsorpcioni maksimum AMX nalazi na 229 nm (tabela 6) ova talasna dužina je odabrana kao radna. Dipolni moment i UV spektralne studije pokazuju da je par na  $p$ -laktamskom azotu konjugovan sa aromatičnim prstenom. Ova rezonantna interakcija verovatno menja gustinu elektrona na  $p$ -laktam karbonilu i mogla bi da objasni zaštitu rezonancije zbog tog ugljenika. Spektri cirkularnog dihroizma pokazuju snažan pozitivan *Cotton* efekat na oko

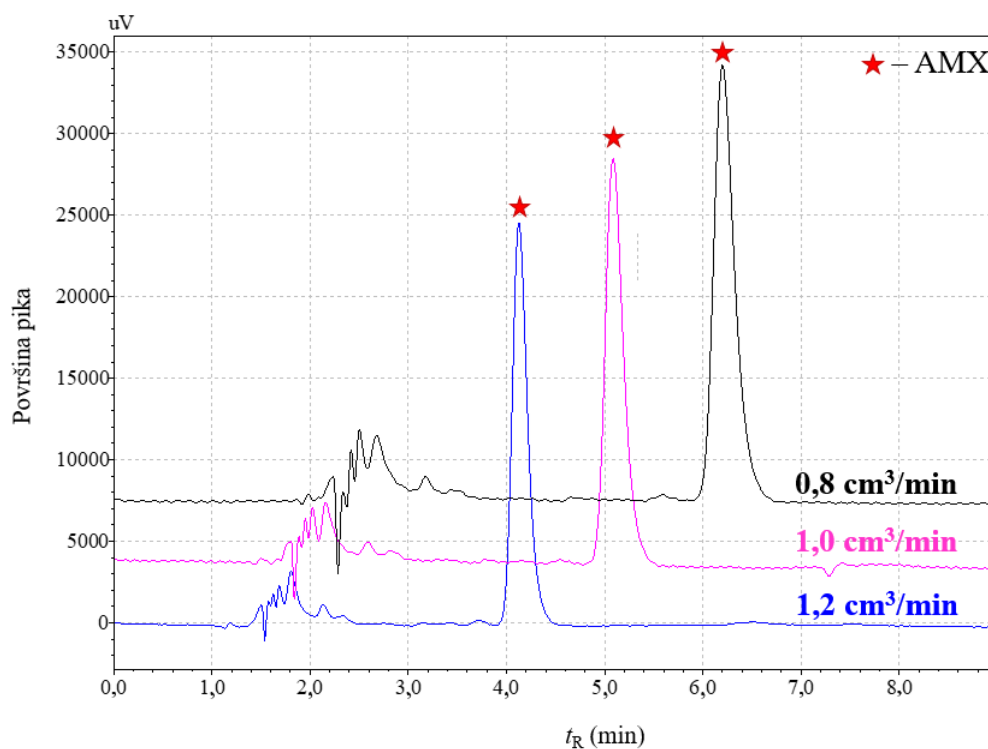
230 nm i slabiji promenljivog predznaka na oko 207 nm. Studija cirkularnog dihiroizma u kojoj je  $\beta$ -hromofora bez sumpora, karboksilne i drugih grupa takođe pokazuje *Cotton* efekat na 231 nm (Page, 1987; Dou i dr., 2022; Takács i dr., 2022; Tim i dr., 2019).

Nakon odabira radne talasne dužine, primenjeno je izokratsko eluiranje i ispitan je uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma AMX, odnosno na efikasnost razdvajanja pika AMX od pikova intermedijera. Sastav mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je podešavan u različitim zapreminskim odnosima pri brzini protoka od 1,0 cm<sup>3</sup>/min. Na slici 53 se može videti da primenom mobilne faze u odnosu MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 50 : 50 i 30 : 70 (v/v) ne dolazi do efikasnog razdvajanja pikova AMX i nastalih intermedijera i oni se javljaju pri kraćim retencionim vremenima. Primenom odnosa 25 : 75 (v/v) postignuto je bolje razdvajanje, međutim intermedijeri i dalje nisu dobro razdvojeni. Primenom odnosa 20 : 80 (v/v) je postignuto najbolje razdvajanje i dobijen je oštar i dobro definisan pik AMX, sa retencionim vremenom (5,2 ± 0,1) min. Takođe, promenom odnosa mobilne faze na 15 : 85 (v/v) pik AMX se javlja na (7,4 ± 0,1) min, a kako hromatografska analiza traje 9,0 min ovaj odnos nije pogodan jer se ne mogu detektovati nepolarniji intermedijeri koji se mogu formirati tokom razgradnje.

Pored uticaja sastava mobilne faze, ispitan je i uticaj brzine protoka na izgled hromatograma AMX pri odnosu mobilne faze na 20 : 80. Na slici 54 može se uočiti da smanjenje brzine protoka na 0,8 cm<sup>3</sup>/min dovodi do pomeranja retencionog vremena AMX na (6,3 ± 0,1) min. Pri ovom retencionom vremenu određivanje nepolarnih jedinjenja bi trajalo duže, a time bi se povećala i cena analize. Pri povećanju brzine protoka na 1,2 cm<sup>3</sup>/min pik AMX se javlja na (4,2 ± 0,1) min i intermedijeri nisu dobro razdvojeni. Optimalni uslovi za određivanje AMX su sastav mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 20 : 80 (v/v) pri brzini protoka 1,0 cm<sup>3</sup>/min.



**Slika 53.** Uticaj sastava mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (v/v) na izgled hromatograma AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i nastalih intermedijera razgradnje<sup>3</sup>, protok 1,0 cm<sup>3</sup>/min, λ<sub>det</sub> = 229 nm



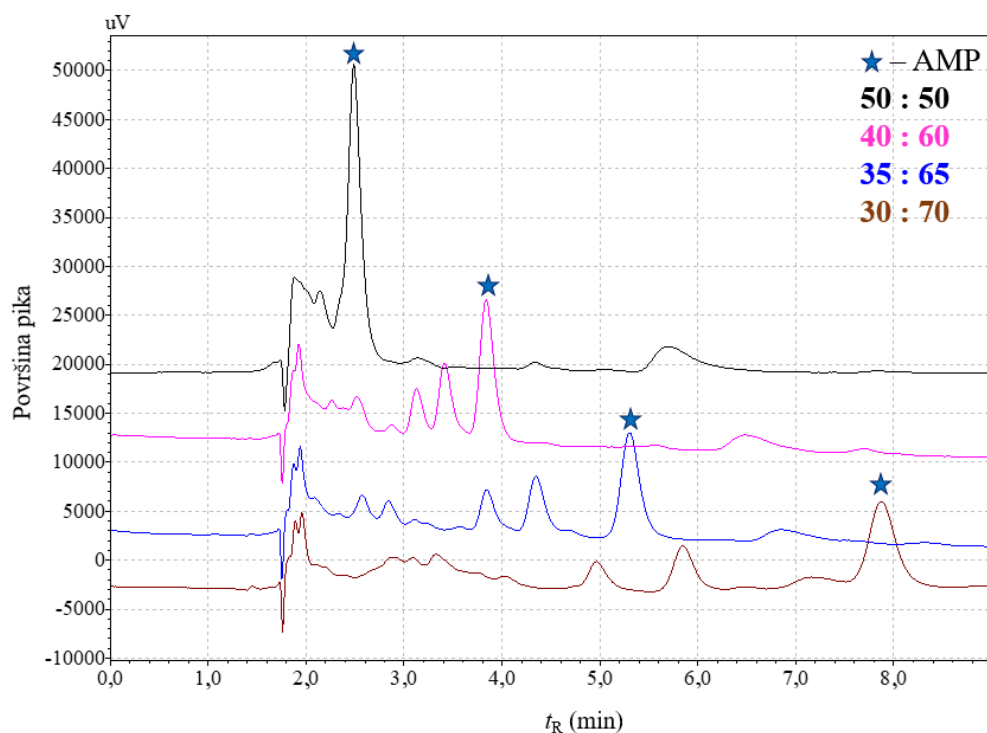
**Slika 54.** Uticaj brzine protoka mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20 : 80 (v/v) na izgled hromatograma AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i nastalih intermedijera razgradnje, λ<sub>det</sub> = 229 nm

<sup>3</sup> Fotokatalitička razgradnja AMX je vršena primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja. Uzorak koji je korišćen prilikom optimizacije je uzet nakon 10 min ozračivanja.

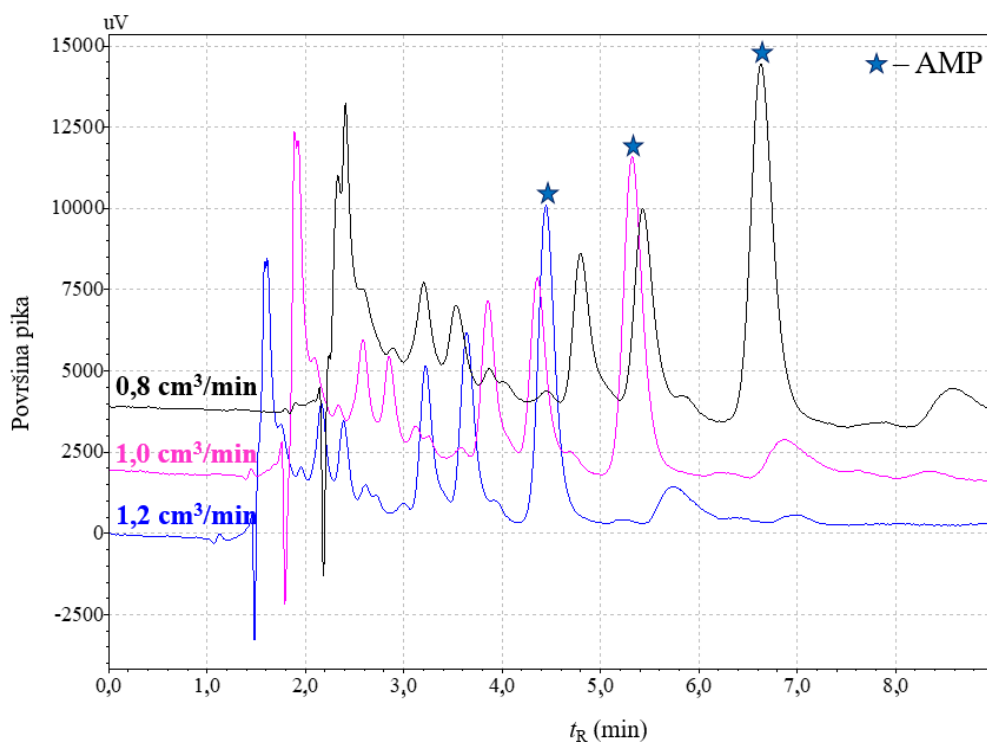


Apsorpcioni maksimum AMP se nalazi ispod  $\lambda < 200$  nm (tabela 7). Spektri cirkularnog dihroizma  $\beta$ -laktamskih antibiotika, pokazuju slabiji pozitivan Cotton efekat promenljivog predznaka na oko 207 nm (Page, 1987; Takács i dr., 2022; Tim i dr., 2019). Talasne dužine ispod 200 nm nisu pogodne za analizu jer se UV zračenje čija je talasna dužina ispod 200 nm retko koristi zbog pouzdanosti merenja (Blažić i dr., 2002). Iz ovih razloga, odabrana radna talasna dužina je 210 nm, pošto je pri ovoj talasnoj dužini intenzitet apsorpcije AMP pogodan za njegovo određivanje. Nakon odabira radne talasne dužine, primenom izokratskog eluiranja, ispitan je uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma, odnosno na efikasnost razdvajanja pika AMP od pikova intermedijera (slika 55). Sastav mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je podešavan u različitim zapreminskim odnosima pri brzini protoka od 1,0 cm<sup>3</sup>/min. Na slici 55 se može videti da primenom mobilne faze u odnosu MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 50 : 50 i 40 : 60 (v/v) ne dolazi do efikasnog razdvajanja pika AMP od pikova nastalih intermedijera. Primenom odnosa 35 : 65 (v/v) postignuto je dobro razdvajanje pika AMP od pikova intermedijera, a pik AMP se pojavljuje pri retencionom vremenu ( $5,4 \pm 0,1$ ) min. Primenom odnosa 30 : 70 (v/v), pik AMP se pojavljuje pri retencionom vremenu ( $7,9 \pm 0,1$ ) min, što otežava određivanje nepolarnijih jedinjenja, pošto je vreme trajanja hromatografske analize 9,0 min, a dalji tok analize nije ekonomičan.

Takođe, ispitan je i uticaj brzine protoka na izgled hromatograma AMP (slika 56) pri odnosu mobilnih faza 35 : 65 (v/v). Smanjenje brzine protoka na 0,8 cm<sup>3</sup>/min ima uticaj kao kod AMX i dovodi do pomeranja pika AMP ka dužim retencionim vremenima. Povećanjem brzine protoka mobilne faze na 1,2 cm<sup>3</sup>/min pik AMP se javlja pri retencionom vremenu od ( $4,4 \pm 0,1$ ) min i intermedijeri nisu razdvojeni. Brzina protoka od 1,0 cm<sup>3</sup>/min, pri sastavu mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 35 : 65 (v/v) su uslovi odabrani za dalje praćenje razgradnje AMP i njegovih intermedijera.



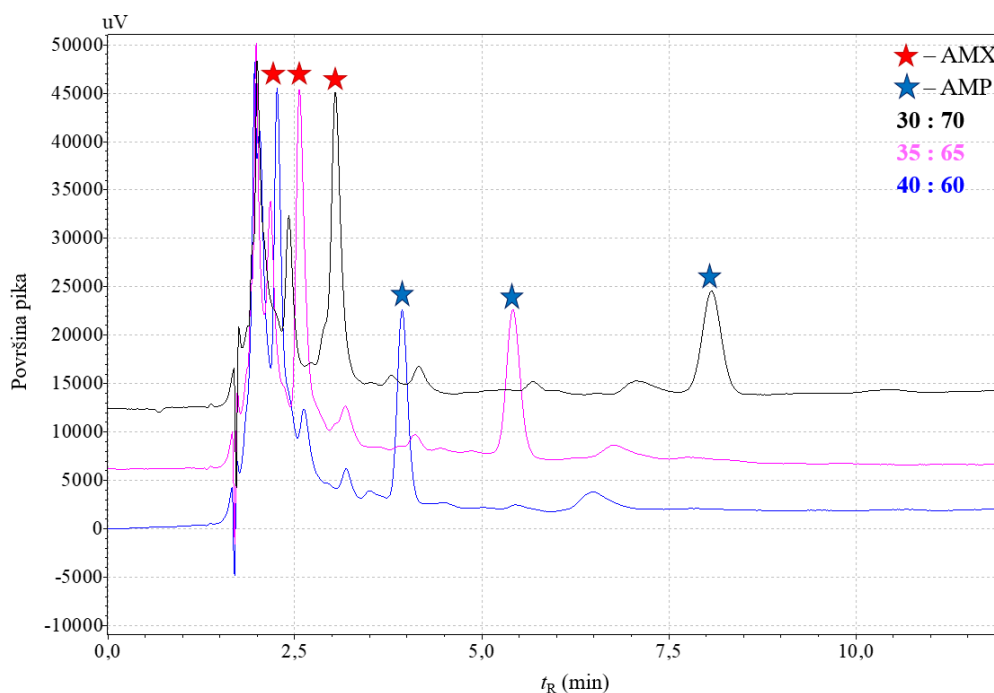
**Slika 55.** Uticaj sastava mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (v/v) na izgled hromatograma AMP (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i nastalih intermedijera razgradnje<sup>4</sup>, protok 1,0 cm<sup>3</sup>/min, λ<sub>det</sub> = 210 nm



**Slika 56.** Uticaj brzine protoka mobilne faze MeOH: 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 35 : 65 (v/v) na izgled hromatograma AMP (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i nastalih intermedijera razgradnje, λ<sub>det</sub> = 210 nm

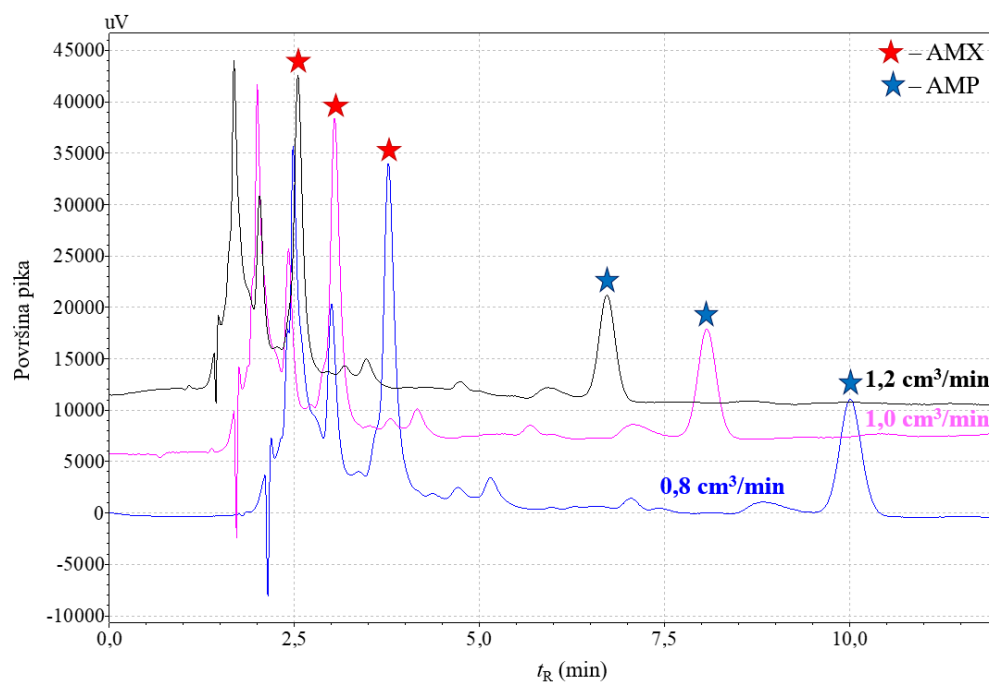
<sup>4</sup> Fotokatalitička razgradnja AMP je vršena primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja. Uzorak koji je korišćen prilikom optimizacije je uzet nakon 20 min ozračivanja.

HPLC metoda je takođe optimizovana za određivanje AMX i AMP u smeši. Korišćenjem izokratskog eluiranja ispitan je uticaj sastava mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na izgled hromatograma AMX i AMP u smeši (slika 57). Primenom odnosa mobilne faze 40 : 60 i 35 : 65 (v/v) ne dolazi do efikasnog razdvajanja pikova AMX, AMP i intermedijera razgradnje. Primenom odnosa 30 : 70 (v/v) dolazi do efikasnog razdvajanja pikova AMX, AMP i intermedijera. Takođe, ispitan je i uticaj brzine protoka na izgled hromatograma smeše AMX i AMP (slika 58) pri odnosu mobilnih faza 30 : 70 (v/v). Smanjenje brzine protoka na 0,8 cm<sup>3</sup>/min dovodi do pomeranja pikova ka dužim retencionim vremenima, pa se pik AMX javlja na (4,0 ± 0,1) min a pik AMP na (10,0 ± 0,1) min, pri čemu su zadovoljavajuće razdvojeni međusobno kao i od nastalih intermedijera. Povećanje brzine protoka mobilne faze na 1,2 cm<sup>3</sup>/min dovodi do pomeranja pikova ka kraćim retencionim vremenima i do lošijeg razdvajanja AMX i AMP od intermedijera. Metoda korišćena za dalje određivanje AMX i AMP u smeši je pri sastavu mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 30 : 70 (v/v) i pri brzini protoka od 0,8 cm<sup>3</sup>/min.



**Slika 57.** Uticaj sastava mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (v/v) na izgled hromatograma smeše AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), AMP (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i nastalih intermedijera razgradnje<sup>5</sup>, brzina protoka 1,0 cm<sup>3</sup>/min, λ<sub>det</sub> = 210 nm

<sup>5</sup> Fotokatalitička razgradnja AMX i AMP je vršena primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 g/dm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja. Uzorak koji je korišćen prilikom optimizacije je uzet nakon 20 min ozračivanja.



**Slika 58.** Uticaj brzine protoka mobilne faze MeOH : 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30 : 70 (v/v) na izgled hromatograma smeše AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), AMP (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i njihovih intermedijera razgradnje,  $\lambda_{det} = 210 \text{ nm}$

### 3.6. Postavke simulacija

Proračuni zasnovani na talasnoj funkciji i DFT-u su sprovedeni korišćenjem *Jaguar* programa (Bochevarov i dr., 2013; Jacobson i dr., 2017; Schrödinger Release 2021-4, 2021), dok su MD simulacije sprovedene korišćenjem *Desmond* programa (Harder i dr., 2016; Jorgensen i dr., 1996; Jorgensen i Tirado-Rives, 1988; Shivakumar i dr., 2010). Ovi programi za modelovanje su korišćeni kao implementirani u paket *Schrödinger Materials Science Suite 2021-2*. Geometrijske optimizacije FAJ su izvedene preko DFT proračuna, korišćenjem B3LYP-D3 funkcionala (Becke, 1993; Grimme i dr., 2011) sa 6-31G(d,p) bazičnim skupom. Isti nivo teorije korišćen je za dobijanje kvantno-molekulskih deskriptora, kao i M06-2X funkcionala i talasne funkcije zasnovane na lokalizovanoj teoriji perturbacije drugog reda *Møller-Plesset* (LMP2) (Zhao i Truhlar, 2008), da bi se proverili i potvrdili rezultati dobijeni B3LYP-D3 funkcionalom. MD simulacije su izvedene upotrebom OPLS3e potencijala sila (Harder i dr., 2016; Jorgensen i dr., 1996; Jorgensen i Tirado-Rives, 1988) sa vremenom simulacije postavljenim na 30 ns, dok je interakcija prekinuta na 9 Å. Ostali parametri simulacije su uključivali NVT ansambl čestica na temperaturi od 25 °C i pod normalnim

pritiskom. Kada su putanje dobijene, izračunate su RDF vrednosti da bi se steklo dublje razumevanje osnovnog mehanizma razgradnje.

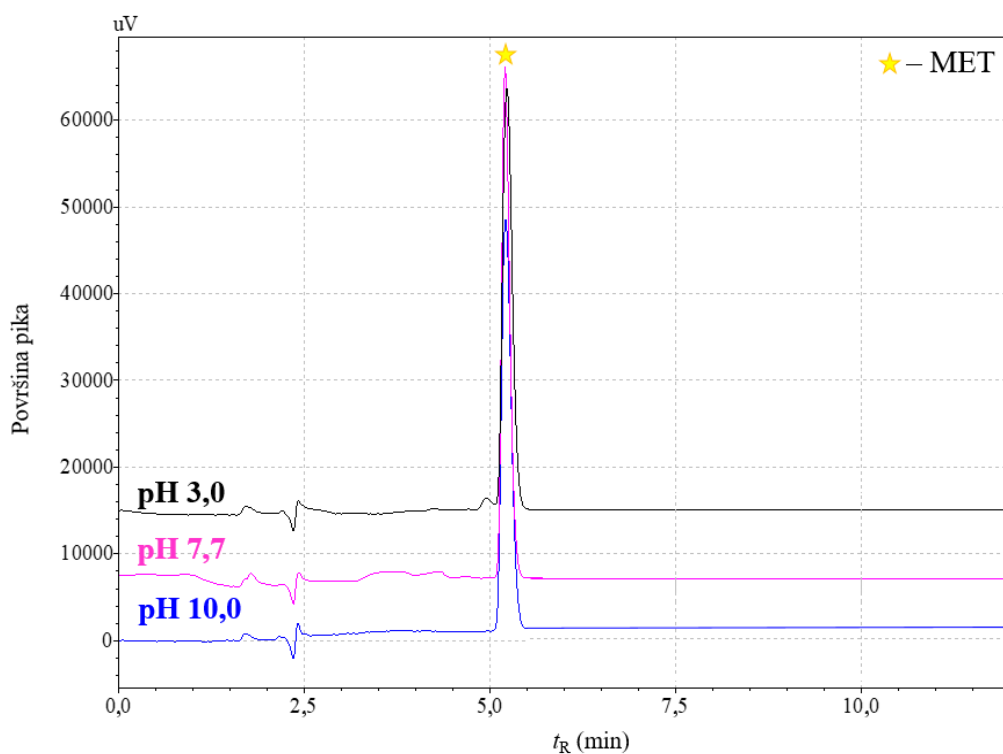
Da bi se identifikovale najstabilnije geometrije osnovnog stanja svih polaznih jedinjenja i proizvoda razgradnje izvedene su simulacije kombinacije polja sile i kvantnomehaničkih proračuna. Strukture svih intermedijera razgradnje su prvo podvrgnute konformacionoj analizi korišćenjem programa *MacroModel*. Konformaciona analiza je izvršena korišćenjem OPLS4 polja sile (Harder i dr., 2016; Jorgensen i dr., 1996; Jorgensen i Tirado-Rives, 1988; Shivakumar i dr., 2010) i algoritma torzionog uzorkovanja. Sve generisane konformacije su zatim podvrgnute semi-empirijskoj geometrijskoj optimizaciji primenom PM7 metode (Stewart, 2013), koja je implementirana u *MOPAC 2016* paketu za modelovanje (Stewart, 1991, 2007, 2016). Za više od 40 eksperimentalno identifikovanih intermedijera razgradnje, u svakom slučaju je generisano više od 200 konformacija. Ukupan broj optimizovanih struktura, uključujući i polja sile i poluempirijske proračune bio je veći od 8000. Konačno, geometrijske strukture najniže energije dobijene poluempirijskim proračunima ponovo su optimizovane korišćenjem DFT sa B3LYP razmensko-korelacionim funkcionalom (Becke, 1993) i 6-31G(d,p) bazičnim skupom (Ditchfield i dr., 1971; Hariharan i Pople, 1973; Hefre i dr., 1972). Prava osnovna stanja potvrđena su odsustvom negativnih frekvencija primenom vibracione analize na istom nivou teorije. Ovaj dugotrajan računarski protokol je obezbedio da se identifikuju pouzdane geometrije osnovnog stanja molekula, koje su zatim korišćene za proračune kvantno-molekulskih deskriptora koji su povezani sa toksičnošću. Svi DFT proračuni su izvedeni primenom programa *Jaguar*, dok je vizuelizacija izvršena primenom *Maestro* programa. *MacroModel*, *Jaguar* i *Maestro* su korišćeni kao deo paketa za molekulske modelovanje pod nazivom *Schrödinger Materials Science Suite 2022-1*.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

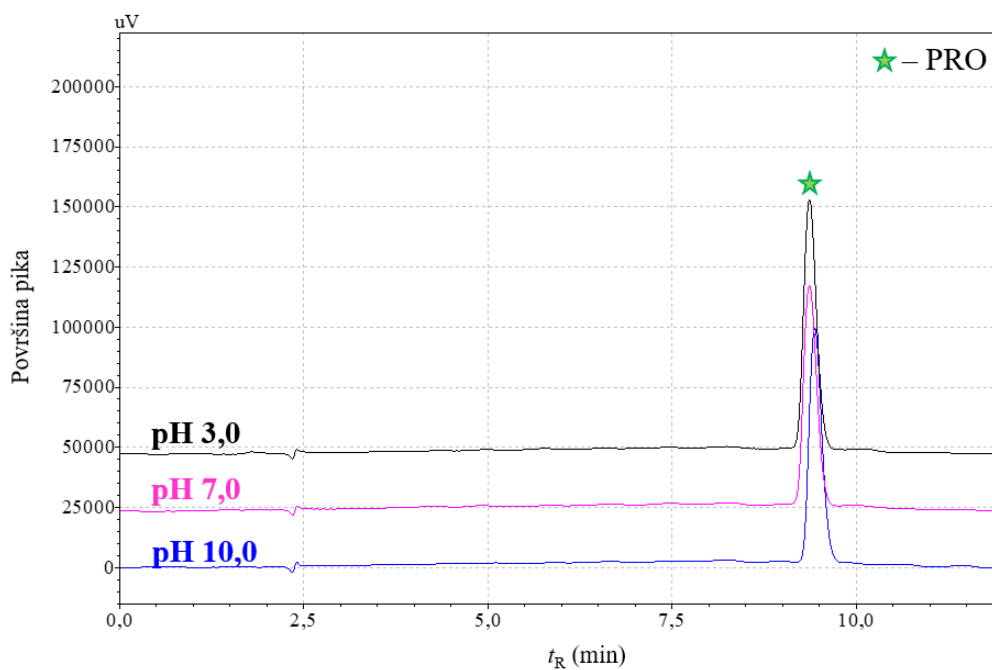
### 4.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada

#### 4.1.1. Ispitivanje uticaja pH-vrednosti na izgled hromatograma

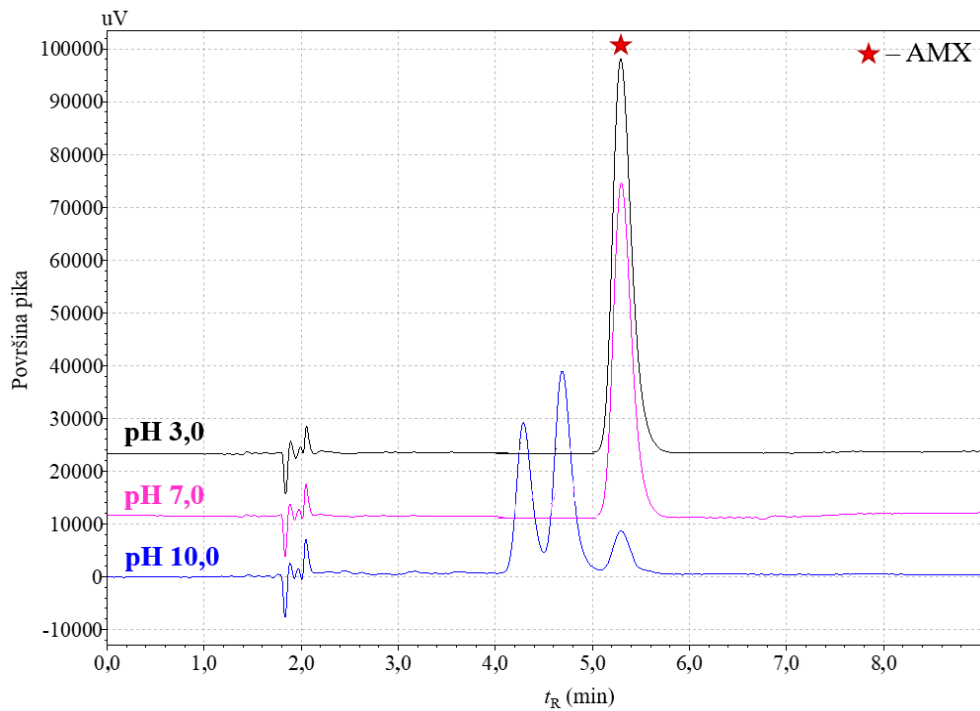
Ispitan je uticaj različitih pH-vrednosti na izgled hromatograma ispitanih  $\beta$ -blokatora i penicilina. MET i PRO su se pokazali kao veoma stabilni molekuli koji nisu podložni hidrolizi. Njihova prirodna pH-vrednost u UČV je 7,0. Pri pH 3,0 i 10,0 nije došlo do promene u izgledu hromatograma ni za MET (slika 59) ni za PRO (slika 60) što ukazuje da je vodeni rastvor  $\beta$ -blokatora stabilan i pri višim i pri nižim pH-vrednostima. Takođe je ispitan uticaj različitih pH-vrednosti na izgled hromatograma AMX i AMP. Penicilini se nisu pokazali kao stabilni molekuli. Ipak, pri njihovoj prirodnoj pH-vrednosti u vodenom rastvoru 7,0 i pri pH 3,0 ne dolazi do promene u izgledu hromatograma AMX i AMP (slike 61 i 62). Pri pH 10,0 došlo je do promene u izgledu hromatograma i AMX (slika 61) i AMP (slika 62). Istraživanja su pokazala da su AMX i AMP stabilni do pH 8,0, dok pri višim pH-vrednostima dolazi do promene u izgledu njihovih hromatograma (Injac i dr., 2009), što je posledica disocijacije veza u molekulima AMX i AMP pri visokim pH-vrednostima. Hidroliza AMX i AMP potiče od  $\beta$ -laktamskog prstena koji poseduju u svojoj strukturi, a koji je podložan hidrolizi (Ecke i Schneider, 2021).



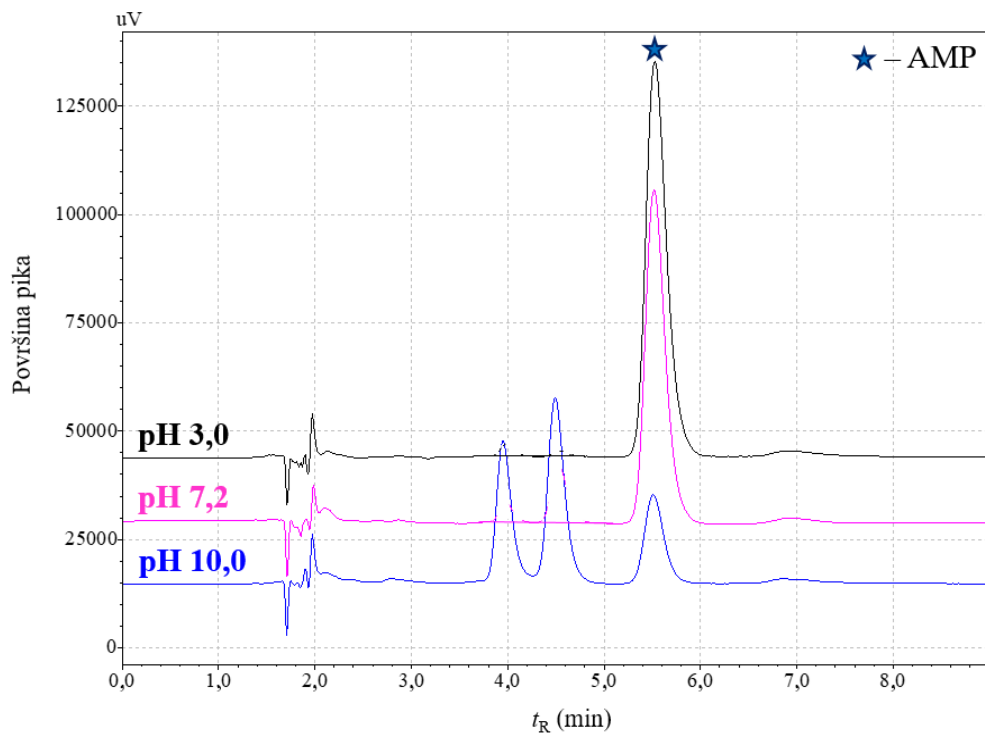
**Slika 59.** Uticaj početne pH-vrednosti na izgled hromatograma MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ),  $\lambda_{\text{det}} = 223 \text{ nm}$



**Slika 60.** Uticaj početne pH-vrednosti na izgled hromatograma PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ),  $\lambda_{\text{det}} = 215 \text{ nm}$



*Slika 61. Uticaj početne pH-vrednosti na izgled hromatograma AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ),  $\lambda_{det} = 229 \text{ nm}$*

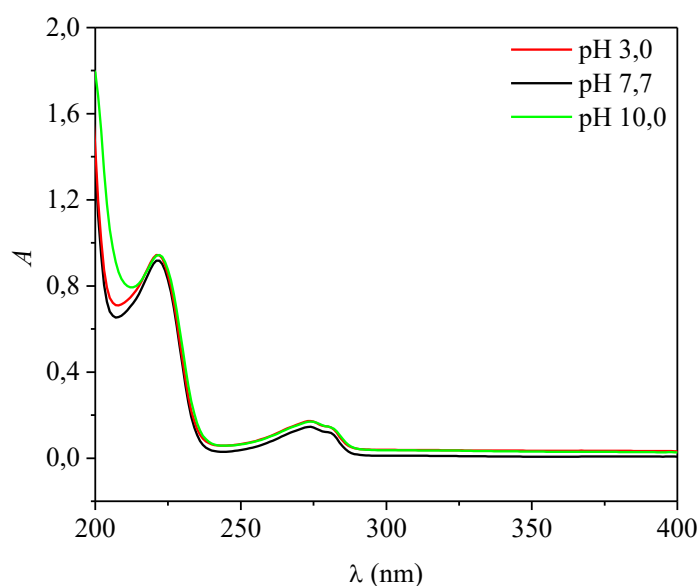


*Slika 62. Uticaj početne pH-vrednosti na izgled hromatograma AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ),  $\lambda_{det} = 210 \text{ nm}$*

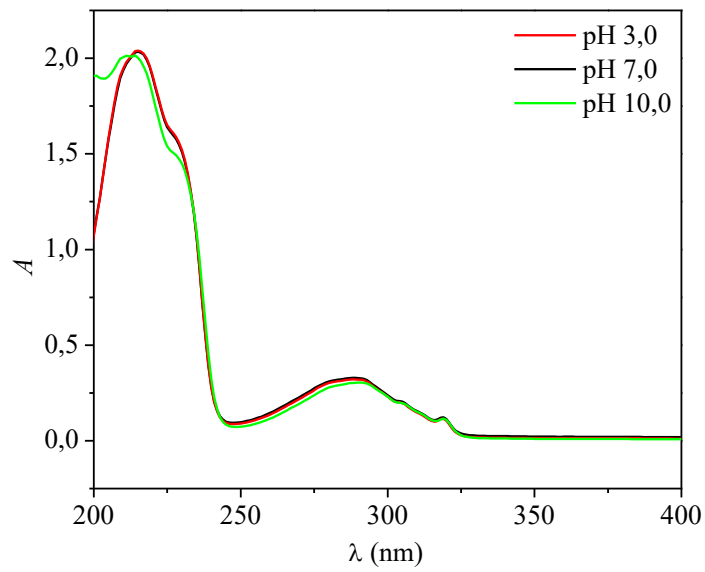


#### 4.1.2. Ispitivanje uticaja početne pH-vrednosti na izgled UV/Vis apsorpcionih spektara

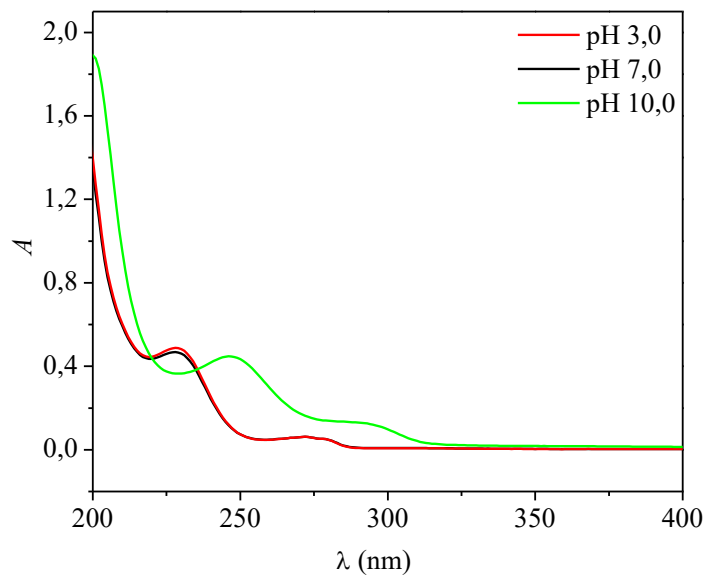
Primenom spektrofotometrijske analize, ispitan je uticaj pH-vrednosti na izgled UV/Vis apsorpcionih spektara ispitivanih  $\beta$ -blokatora i penicilina. Izgled apsorpcionog spektra MET je identičan pri svim ispitanim pH-vrednostima (slika 63), tj. nije došlo do promene u izgledu spektra sa promenom pH-vrednosti kao ni u slučaju pika MET (slika 59). Sa slike 64 se može videti da različite početne pH-vrednosti ne utiču na izgled apsorpcionih spektara PRO, osim što se pri pH 10,0 razlikuje pri vrednostima  $<205$  nm u odnosu na spektre dobijene pri pH 3,0 i 7,0 što se može pripisati nepravilnosti instrumenta T80+ UV-Vis Spectrometer (UK) za spektrofotometrijsku analizu pri talasnim dužinama oko 200 nm (Blažić i dr., 2002). Apsorpcioni spektar AMX dobijen pri pH 10,0 se razlikuje od apsorpcionih spektara AMX dobijenih pri pH 3,0 i 7,0 (slika 65). Sa hromatograma AMX dobijenih pri pH 10,0 se može videti da dolazi do formiranja intermedijera (slika 61), koji ne apsorbuju na istoj talasnoj dužini kao AMX i kao posledica toga dolazi do promene u izgledu apsorpcionog spektra AMX pri ovoj pH-vrednosti. Apsorpcioni spektar AMP je isti pri ispitanim početnim pH-vrednostima (slika 66). Međutim na hromatogramima AMP (slika 62) se može videti da dolazi do formiranja određenih intermedijera pri pH 10,0. Do promene u apsorpcionom spektru ne dolazi zato što svi intermedijeri apsorbuju na istoj talasnoj dužini kao i AMP ( $<200$  nm) (Rašić Mišić i dr., 2013).



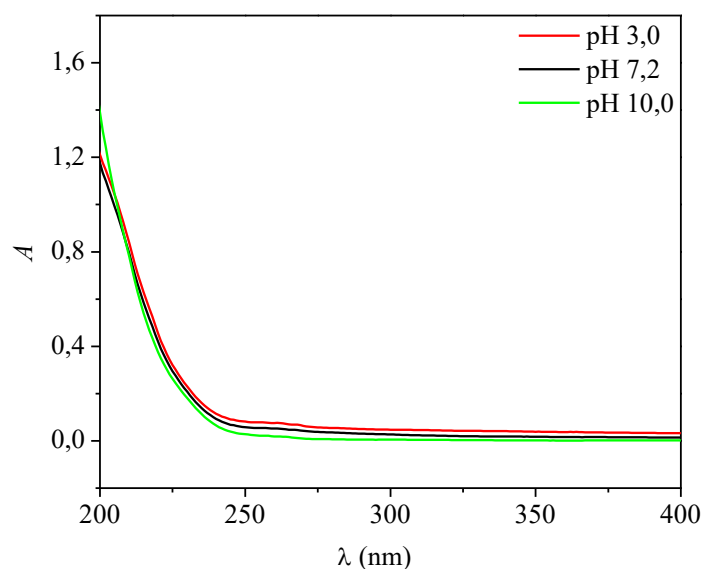
**Slika 63.** Uticaj početne pH-vrednosti na izgled apsorpcionog spektra MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ )



**Slika 64.** Uticaj počrtne pH-vrednosti na izgled apsorpcionog spektra PRO (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>)



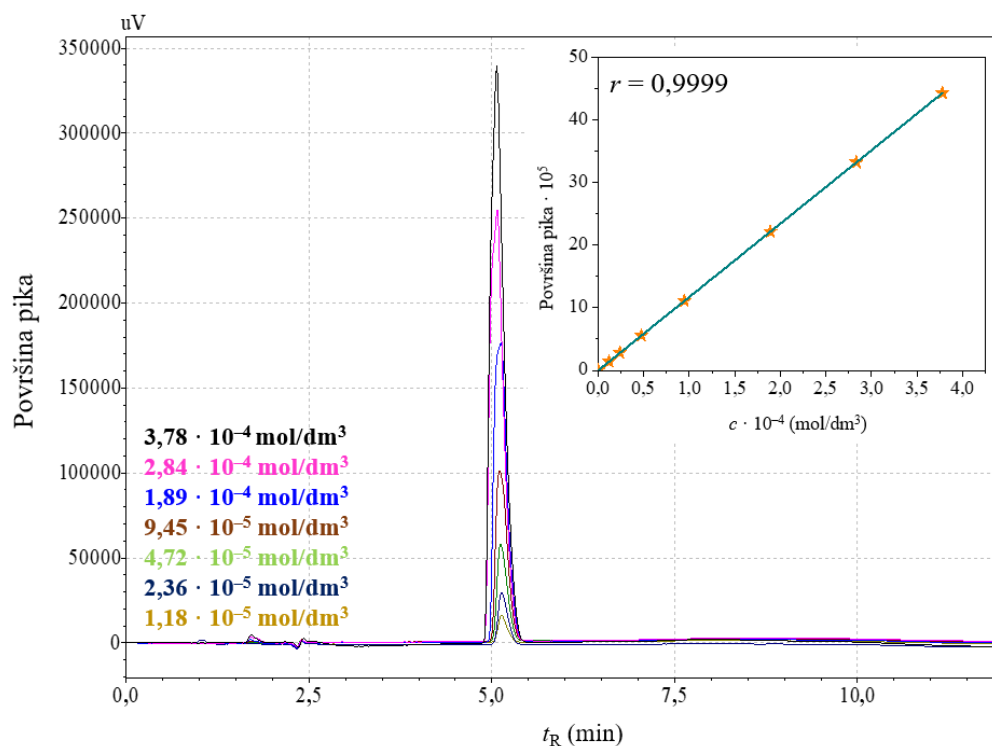
**Slika 65.** Uticaj početne pH-vrednosti na izgled apsorpcionog spektra AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>)



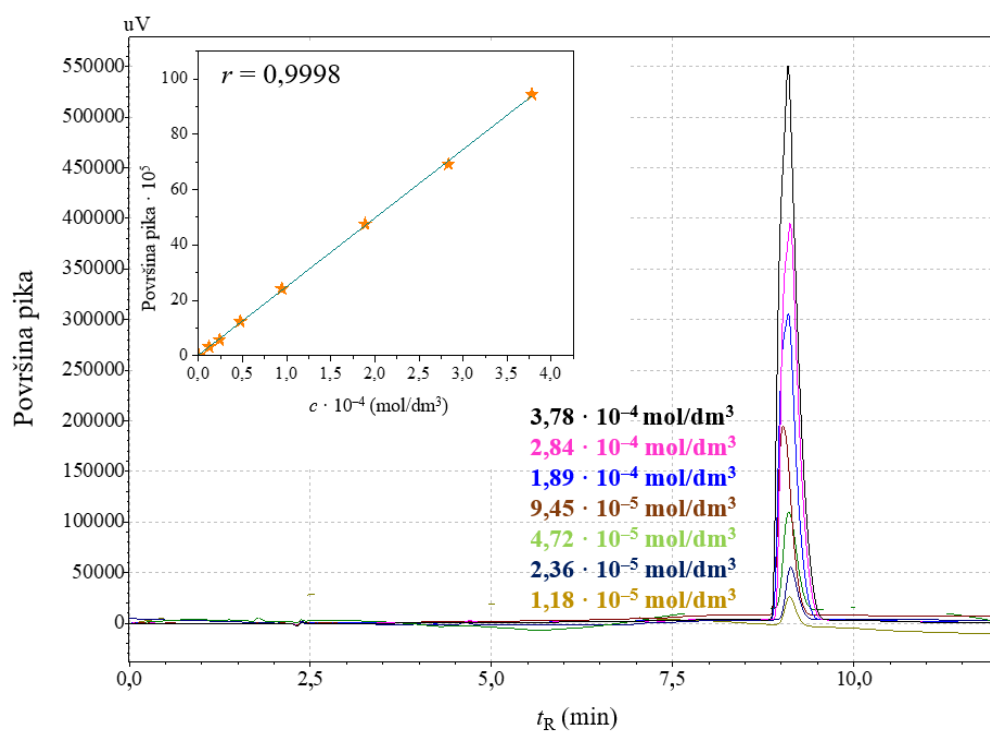
*Slika 66. Uticaj početne pH-vrednosti na izgled apsorpcionog spektra AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ )*

#### 4.1.3. Kalibracija HPLC i spektrofotometrijske metode za praćenje toka uklanjanja

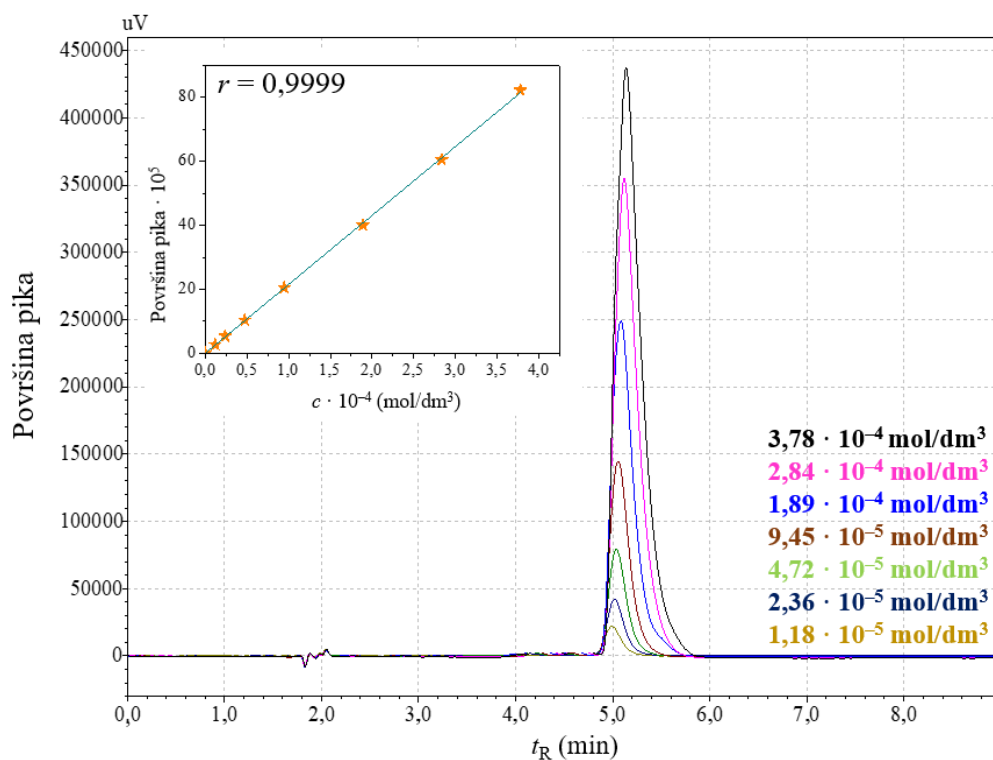
Primenom optimizovanih HPLC metoda (poglavlja 3.4 i 4.1.1) za ispitivane  $\beta$ -blokatore i peniciline izvršena je kalibracija instrumenta za svaki seriju standardnih rastvora u koncentracionom opsegu od  $1,18 \cdot 10^{-5}$  do  $3,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  (slike 67–70). Dobijeni koeficijenti korelacije su iznosili 0,9999 za MET, AMX i AMP i 0,9998 za PRO.



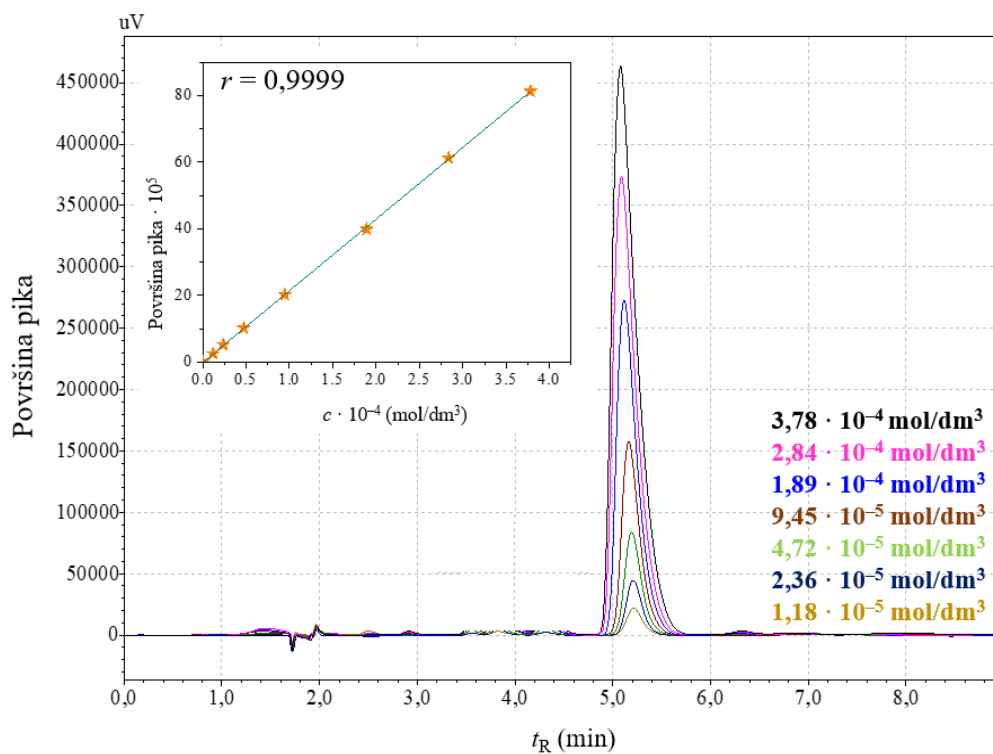
**Slika 67.** Hromatogrami i kalibraciona kriva (insert) za određivanje MET primenom HPLC – DAD metode,  $\lambda_{det} = 223 \text{ nm}$



**Slika 68.** Hromatogrami i kalibraciona kriva (insert) za određivanje PRO primenom HPLC – DAD metode,  $\lambda_{det} = 215 \text{ nm}$

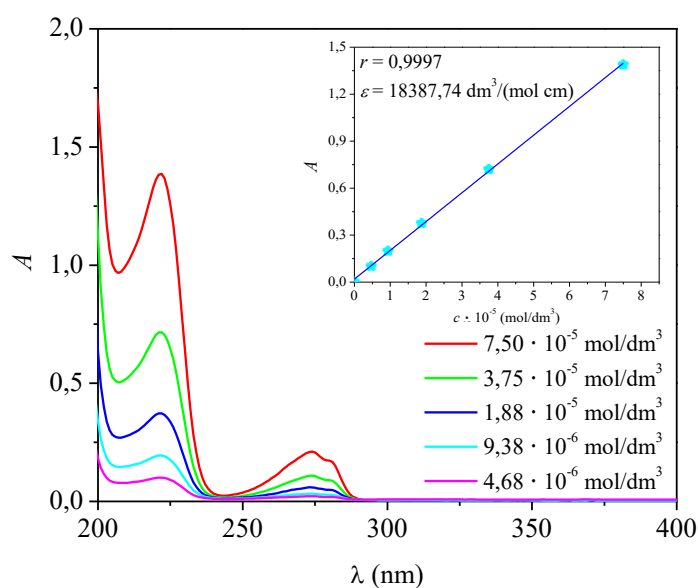


**Slika 69.** Hromatogrami i kalibraciona kriva (insert) za određivanje AMX primenom HPLC – DAD metode,  $\lambda_{det} = 229$  nm

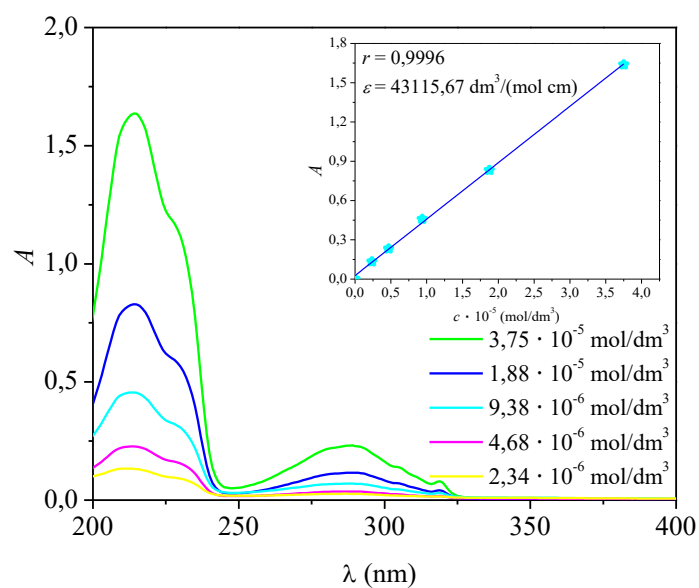


**Slika 70.** Hromatogrami i kalibraciona kriva (insert) za određivanje AMP primenom HPLC – DAD metode,  $\lambda_{det} = 210$  nm

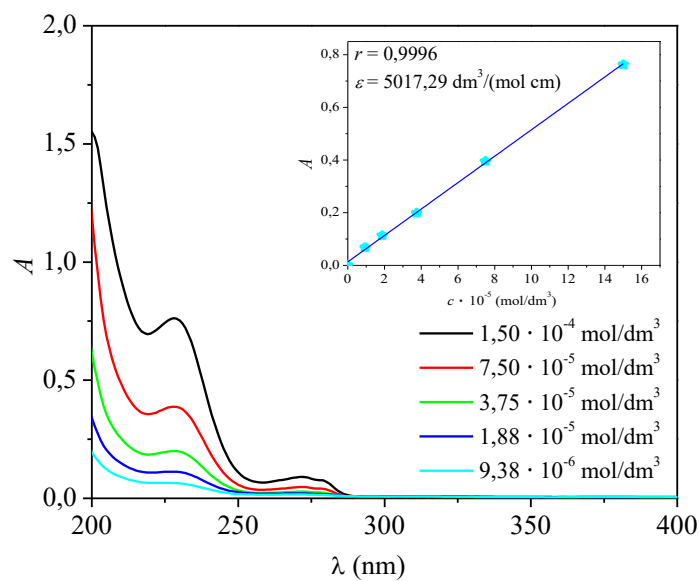
Zatim je za standardne rastvore  $\beta$ -blokatora i penicilina izvršena kalibracija spektrofotometrijske metode i određeni su odgovarajući molarni apsorpcioni koeficijenti koji odgovaraju apsorpcionim maksimumima. Za MET (slika 71) je izvršena kalibracija u opsegu koncentracija od  $4,68 \cdot 10^{-6}$  do  $7,50 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> pri čemu je  $r = 0,9997$  dok je  $\varepsilon = 18387,74$  dm<sup>3</sup>/(mol/cm). Za PRO (slika 72) je izvršena kalibracija u opsegu koncentracija od  $2,34 \cdot 10^{-6}$  do  $3,75 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> pri čemu je  $r = 0,9996$  dok je  $\varepsilon = 43115,67$  dm<sup>3</sup>/(mol/cm). U slučaju penicilina, ispitan je opseg koncentracija od  $9,38 \cdot 10^{-6}$  do  $1,50 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> za AMX (slika 73) pri čemu je  $r = 0,9996$  dok je  $\varepsilon = 5017,29$  dm<sup>3</sup>/(mol/cm), dok je u slučaju AMP (slika 74) izvršena kalibracija u opsegu koncentracija od  $4,68 \cdot 10^{-6}$  do  $7,50 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> pri čemu je  $r = 0,9996$  dok je  $\varepsilon = 12874,99$  dm<sup>3</sup>/(mol/cm). Molarni koeficijent apsorpcije je merilo koliko snažno hemijska vrsta apsorbuje, a time slabi zračenje na datoj talasnoj dužini. To je intrinzična osobina svake supstance. Prilikom određivanja MET u komercijalnim tabletama dobijen je  $\varepsilon = 2656$  dm<sup>3</sup>/(mol/cm) za 30  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  rastvor, ukazujući na efikasnu adsorpciju zračenja (Cesme i dr., 2011). U ovoj *Doktorskoj disertaciji*, primenom molekuskog modelovanja ukazano je na veću reaktivnost PRO u poređenju sa MET (Uzelac i dr., 2022), što je potvrđeno računanjem  $\varepsilon$ . Veće vrednosti za PRO u poređenju sa MET su potvrdili i Sharma i dr. (2018b). Za AMX je dobijena najmanja vrednost  $\varepsilon$  što je u skladu sa podacima iz literature (Barrak i dr., 2020), dok je za AMP dobijena vrednost 14800 dm<sup>3</sup>/(mol/cm). Određene vrednosti  $\varepsilon$  su visoke ukazujući na snažnu apsorpciju zračenja od strane AMX i AMP (Ahmad i dr., 2004).



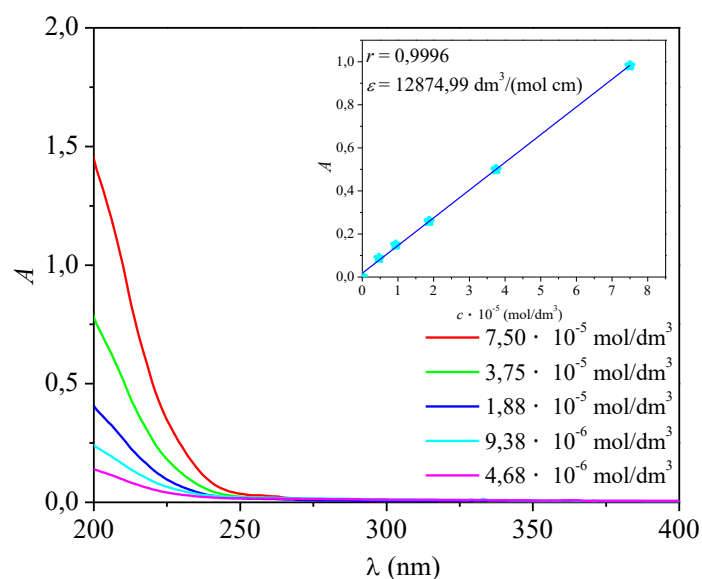
**Slika 71.** Apсорpcioni spektri i kalibraciona kriva (insert) za određivanje MET



**Slika 72.** Apsorpcioni spektri i kalibraciona kriva (insert) za određivanje PRO



**Slika 73.** Apsorpcioni spektri i kalibraciona kriva (insert) za određivanje AMX

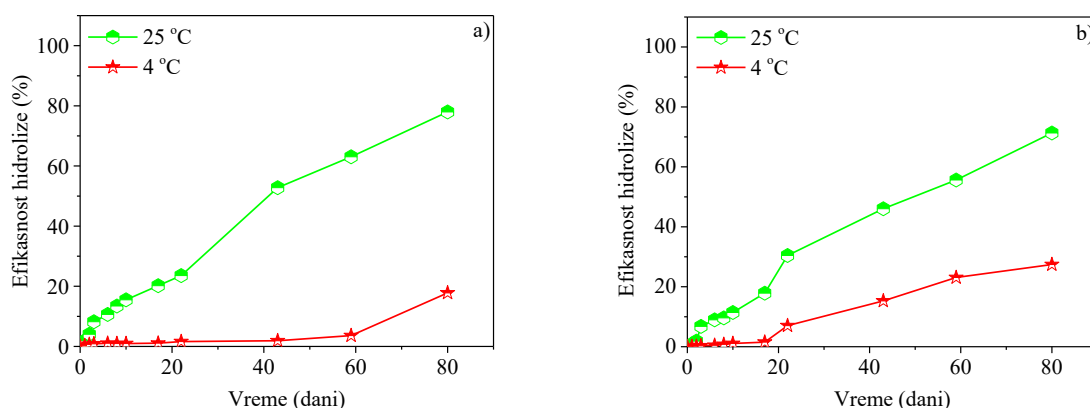


*Slika 74. ApSORPCIONI spektri i kalibraciona kriva (insert) za određivanje AMP*

## 4.2. Hidroliza i fotoliza β-blokatora i penicilina

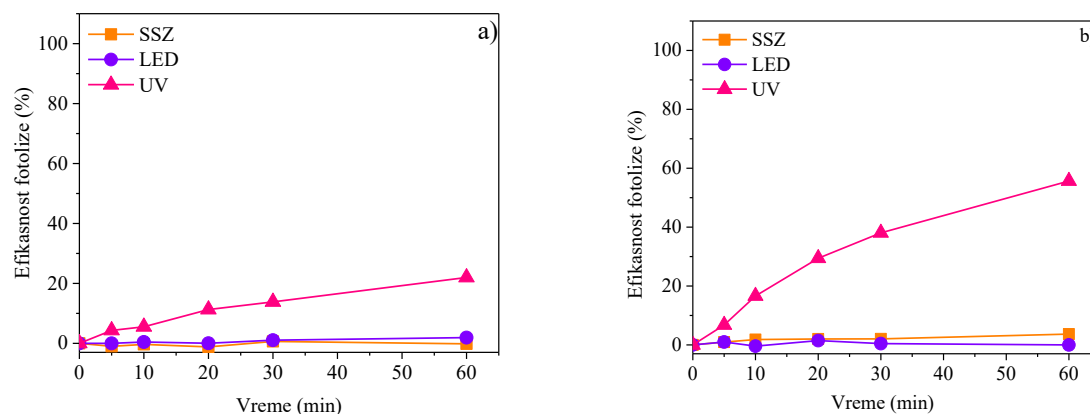
MET i PRO su stabilni i nisu podložni hidrolizi na 25 °C i 4 °C ni nakon 365 dana (Yin i dr., 2017). Penicilini AMX i AMP nisu stabilni kao β-blokatori. AMX je na temperaturi od 4 °C stabilan 60 dana, a nakon 80 dana hidrolizuje 18,0%. Na temperaturi od 25 °C AMX podleže hidrolizi nakon 2 dana, a nakon 80 dana hidrolizovalo je 78,0% (slika 75a). AMX se pokazao nestabilnim i podložan hidrolizi pri temperaturi 30 °C i pri različitim pH-vrednostima (3,0 i 11,0) (Hirte i dr., 2016). AMP je manje stabilan od AMX pri nižim temperaturama. AMP je pri 4 °C stabilan 20 dana, nakon toga počinje da hidrolizuje i nakon 80 dana pri ovoj temperaturi ishidrolizovalo je 27,4%. Slično kao i AMX, AMP počinje da hidrolizuje nakon dva dana na temperaturi 25 °C, a nakon 80 dana ishidrolizovalo je 71,3% (slika 75b). AMP se pokazao nestabilnim pri pH 4 – 9 i pri temperaturama 25 °C, 50 °C i 60 °C pri čemu je u svim slučajevima došlo do njegove hidrolize (Kostich i dr., 2014). Iako nestabilni, AMX i AMP su detektovani u životnoj sredini kao posledica njihovog konstantnog ispustanja u životnu sredinu i predstavljaju opasnost za živi svet zbog ulaska u vodene sisteme i razvijanja bakterija rezistentnih na ove antibiotike (Kulkarni i dr., 2017; Mahmood i dr., 2019).



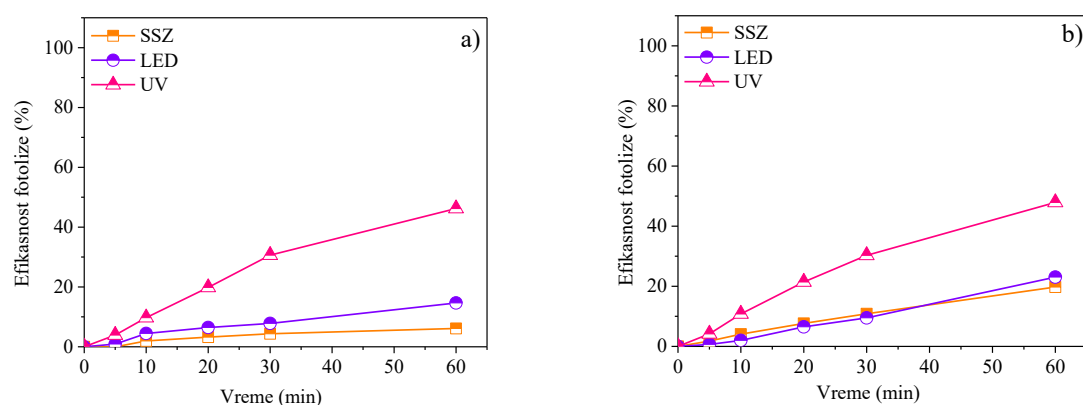


**Slika 75.** Hidroliza AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $4 \text{ }^\circ\text{C}$

Nakon hidrolize, ispitana je efikasnost direktne fotolize  $\beta$ -blokatora i penicilina. Kao što se može videti sa slike 66 MET i PRO ne podležu direktnoj fotolizi pod uticajem SSZ i LED zračenja. Primenom UV zračenja, dolazi do njihove razgradnje (slika 76), što je i očekivano uzimajući u obzir apsorpcioni maksimum ovih jedinjenja. MET i PRO apsorbuju u UV delu spektra i zato dolazi do njihove razgradnje primenom UV zračenja. U slučaju MET efikasnost UV fotolize iznosi 22,0% a u slučaju PRO 55,6%, nakon 60 min ozračivanja. U slučaju penicilina do direktne fotolize dolazi primenom sva tri tipa zračenja, ali u različitoj meri. Primenom SSZ razgradi se 6,1% AMX (slika 77a) i 19,8% AMP (slika 77b) dok se primenom LED zračenja razgradi 14,6% AMX (slika 77a) i 23,1% AMP (slika 77b). Najveća efikasnost direktne fotolize je postignuta primenom UV zračenja pri čemu se nakon 60 min razgradi 46,2% AMX (slika 77a) i 47,9% AMP (slika 77b). Elmolla i Chaudhuri (2010a) su ispitivali direktnu fotolizu AMX i AMP, nakon 10 min primenom UVA zračenja razgrađeno je 3% AMX i 4% AMP, u matriksu iz životne sredine.



**Slika 76.** Uticaj tipa zračenja na efikasnost direktne fotolize MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b)

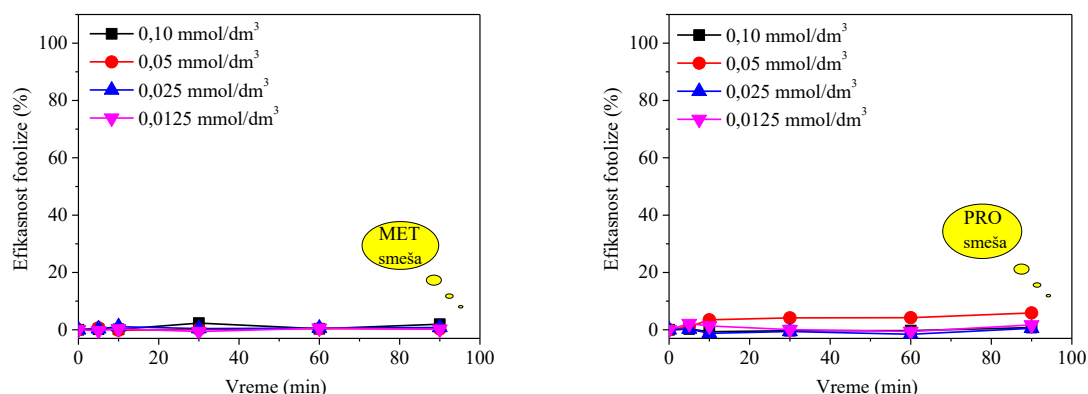


**Slika 77.** Uticaj tipa zračenja na efikasnost direktne fotolize AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b)

### 4.3. Efikasnost fotorazgradnje MET i PRO u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem LED zračenja

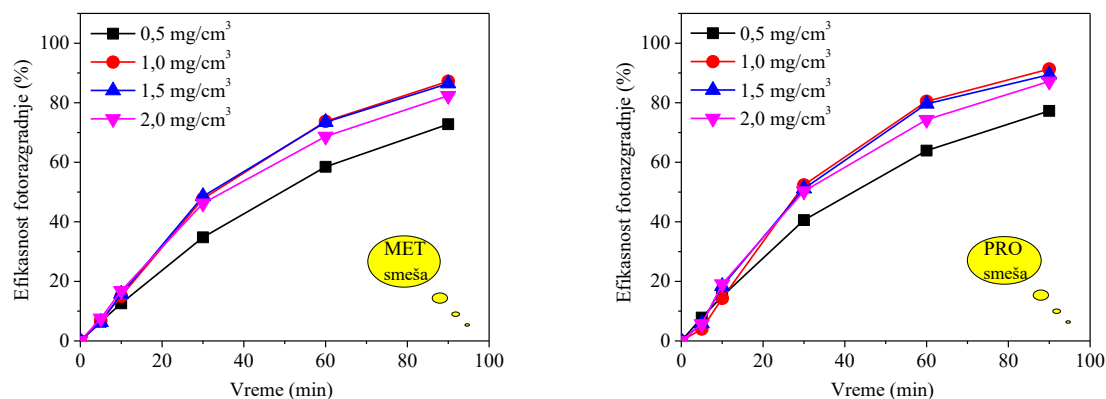
Ispitivanju fotorazgradnje MET i PRO u šaržnom fotoreaktoru prethodila je optimizacija uslova za njihovu fotorazgradnju. Ispitan je uticaj početne koncentracije MET-PRO smeše na uticaj fotorazgradnje, uticaj koncentracije ZnO kao i uticaj zapremine rastvora/suspenzije MET-PRO smeše na efikasnost fotorazgradnje pod uticajem LED zračenja (Uzelac i dr., 2022). U fotorazgradnji MET i PRO primenjeno je LED zračenje. Iako je UV zračenje energetski efikasnije, štetnije je i potrošnja energije je veća. LED zračenje nije opasno, troši manje energije i radni vek LED lampi je dugačak.

Prvo je ispitan uticaj različitih koncentracija MET-PRO smeše ( $0,0125$ – $0,10 \text{ mmol/dm}^3$ ) na efikasnost direktne fotolize pod uticajem LED zračenja (slika 78). Ispitivanjem koncentracija  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  MET i PRO, takođe nije došlo do njihove razgradnje (Abramović i dr., 2011; Armaković i dr., 2019). Razgradnja MET-PRO smeše primenom direktne fotolize je bila neefikasna pri svim ispitanim koncentracijama. Za dalja istraživanja odabrana je koncentracija smeše MET-PRO od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  da bi ispitivana koncentracija bila bliža onima prisutnim u životnoj sredini, za MET:  $574 \text{ ng/dm}^3$  i  $26,3 \text{ ng/dm}^3$  (Petrović i dr., 2014), za PRO:  $78,5 \text{ ng/dm}^3$  (Petrović i dr., 2014) i  $234 \text{ ng/dm}^3$  (Rezka i Wojciech, 2015). Takođe, tokom fotorazgradnje MET-PRO smeše dolazi do formiranja intermedijera čija je koncentracija manja od koncentracije polaznih jedinjenja. Zato, odabrana koncentracija polaznih jedinjenja mora biti u opsegu granice detekcije.



**Slika 78.** Uticaj početne koncentracije MET-PRO smeše na efikasnost direktne fotolize pod uticajem LED zračenja, tretirana zapremina rastvora 20 cm<sup>3</sup>

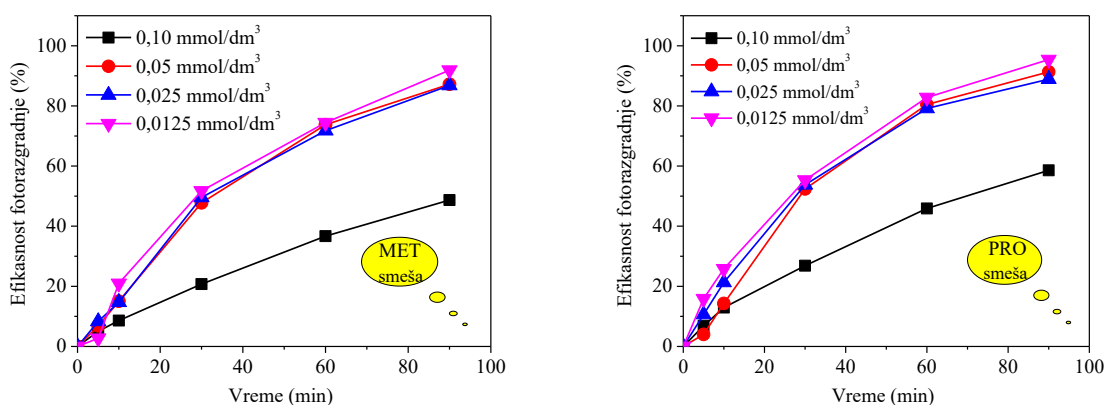
Dalje, ispitan je uticaj koncentracije ZnO na kinetiku fotorazgradnje MET-PRO smeše u opsegu 0,5–2,0 mg/cm<sup>3</sup>. Sa slike 79 se može videti da povećanje koncentracije ZnO dovodi do povećanja efikasnosti razgradnje do 1,5 mg/cm<sup>3</sup>, nakon čega se efikasnost smanjuje. Pri većem opterećenju katalizatora, može se očekivati da će se efikasnost razgradnje smanjiti zbog aglomeracije i na taj način smanjiti fotokatalitičku aktivnost (Yunus i dr., 2017). Pošto je efikasnost bila ista korišćenjem 1,0 mg/cm<sup>3</sup> i 1,5 mg/cm<sup>3</sup> ZnO, za dalju razgradnju odabrana je koncentracija ZnO od 1,0 mg/cm<sup>3</sup>, kako bi proces bio što ekonomičniji.



**Slika 79.** Uticaj koncentracije ZnO na efikasnost fotorazgradnje smeše MET (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i PRO (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) pod uticajem LED zračenja, tretirana zapremina suspenzije 20 cm<sup>3</sup>

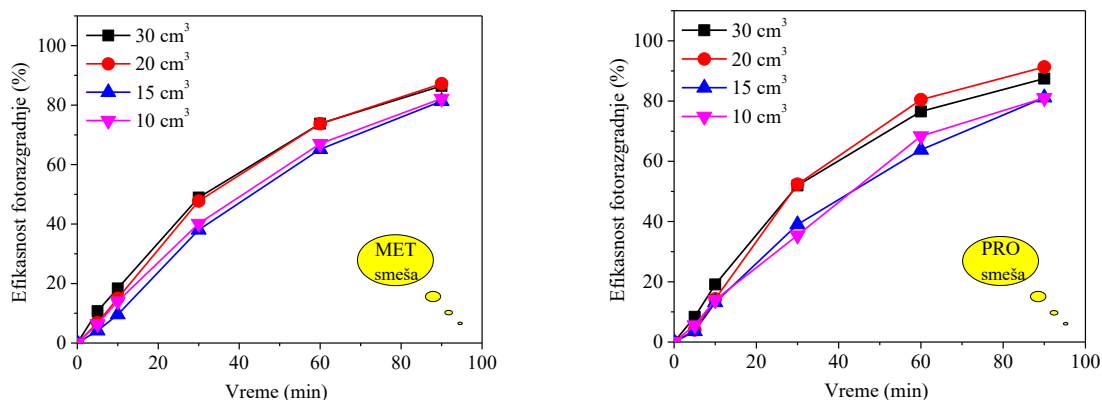
Takođe je ispitan uticaj koncentracije MET-PRO smeše (0,0125–0,10 mmol/dm<sup>3</sup>) na efikasnost fotorazgradnje primenom ZnO (slika 80). Pri nižim koncentracijama (0,0125–0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) efikasnost razgradnje je bila ista, dok je sa povećanjem koncentracije na 0,10 mmol/dm<sup>3</sup> efikasnost razgradnje opala. Prema dostupnim podacima iz literature, primećeno je

da se efikasnost fotokatalitičke razgradnje povećava sa povećanjem koncentracije supstrata do određene granice. Međutim, nakon postizanja optimalne koncentracije, brzina razgradnje počinje da opada. Ovo ponašanje se može objasniti time što, kako se koncentracija supstrata povećava, sve više molekula ispitivanog jedinjenja se adsorbuje na površinu fotokatalizatora. Kao rezultat toga, potreba za katalitičkom površinom potrebnom za razgradnju takođe se povećava. Međutim, kako intenzitet zračenja, vreme ozračivanja i količina katalizatora ostaju konstantni, generisanje relativnih količina  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\cdot}$  na površini katalizatora ne raste proporcionalno sa povećanjem koncentracije supstrata. Zbog toga dolazi do smanjenja efikasnosti razgradnje kako se koncentracija supstrata povećava iznad optimalne (Qamar i Munner, 2009). Zbog toga je za dalja ispitivanja odabrana koncentracija od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ .



**Slika 80.** Uticaj početne koncentracije MET-PRO smeše na efikasnost fotorazgradnje primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem LED zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $20 \text{ cm}^3$

Prilikom optimizacije uslova razgradnje ispitan je i uticaj zapremine tretirane suspenzije. Kao što se može videti sa slike 81, uticaj zapremine suspenzije je ispitan u opsegu  $10\text{--}30 \text{ cm}^3$ . Efikasnost razgradnje je bila manja korišćenjem manjih zapremina MET-PRO suspenzije. Veća efikasnost razgradnje je postignuta korišćenjem veće zapremine MET-PRO suspenzije. Stoga, pošto je efikasnost razgradnje PRO bila najveća korišćenjem  $20 \text{ cm}^3$  MET-PRO suspenzije, ova zapremina je za dalja ispitivanja. Ovo se može pripisati geometriji korišćenog šaržnog fotoreaktora (slika 44). Zračenje je kod šaržnog fotoreaktora usmereno na ravan zid ćelije reaktora. Ukoliko se u reaktoru nalazi manja zapremina suspenzije, manja je površina suspenzije izložena zračenju, te je i efikasnost razgradnje manja. Prilikom razgradnje u prisustvu većih zapremina suspenzije ( $20$  i  $30 \text{ cm}^3$ ) i efikasnost je veća usled kontakta veće površine suspenzije sa zračenjem (Constantino i dr., 2022; Thiruvengkatachari i dr., 2008).



**Slika 81.** Uticaj zapremine suspenzije smeše MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) na efikasnost fotorazgradnje primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem LED zračenja

#### 4.3.1. Fizičko-hemijski parametri ispitivanih voda

Fizičko-hemijski parametri ispitivanih voda (tabela 8) su upoređeni sa kontrolnim rastvorom UČV. Uzorci analiziranih prirodnih voda: Jegrička, Trbušnica, DTD i Topli Do sadrže rastvorene organske supstance, prirodne minerale i druge jone, za razliku od UČV. U svim ispitanim prirodnim vodama je detektovan veći sadržaj hlorida, nitrata, natrijuma i magnezijuma. Prisutni joni mogu da utiču na efikasnost fotorazgradnje što je dalje ispitano.

pH-vrednost ispitivanih voda je bila  $\sim 8,0$  dok je izmerena pH UČV iznosila 6,6. Prirodne vode imaju višu pH-vrednost u odnosu na UČV zbog prisustva hidroksida, karbonata, bikarbonata, kao i alkalnih i zemnoalkalnih metala (Uzelac i dr., 2022).

Organske materije koje su prisutne u prirodnim vodama mogu značajno uticati na razgradnju FAJ. One mogu dovesti u ubrzanja ili inhibicije razgradnje što zavisi od strukture ispitivanog jedinjenja (Armaković i dr., 2015; Uzelac i dr., 2022).

**Tabela 8.** Fizičko-hemijske karakteristike UČV i analiziranih prirodnih voda

Parametar	Tip vode				
	UČV	Jegrička	Trbušnica	DTD	Topli Do
pH	6,6	7,8	7,4	7,8	7,4
CDY pri 25 °C (mS/cm)	0,055	0,435	0,516	0,373	0,398
TOC (mg/dm <sup>3</sup> )	0,50	3,45	2,62	4,92	1,32
Acetat (µg/dm <sup>3</sup> )	<10	64,0	<10	64,3	44,1
Formijat (µg/dm <sup>3</sup> )	<10	17	<10	336	484
Fluorid (µg/dm <sup>3</sup> )	<10	<10	<10	423	272
Hlorid (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	67,1	370,0	54,4	44,3
Nitrit (µg/dm <sup>3</sup> )	<10	<10	<10	<10	<10
Nitrat (µg/dm <sup>3</sup> )	<10	1072	725	<10	1023
Sulfat (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	16,8	<0,01	17,4	6,5
Fosfat (µg/dm <sup>3</sup> )	<10	<10	<10	<10	<10
Natrijum (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	0,07	0,89	35,10	6,32
Amonijak (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	103,0	285,0	<0,01	0,1
Kalijum (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	7,29	1,81	6,56	1,40
Magnezijum (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	77,3	1232,0	75,9	109,0
Kalcijum (mg/dm <sup>3</sup> )	<0,01	78,3	<0,01	66,7	80,6
Gvožđe (mg/dm <sup>3</sup> )	<10	0,24	0,11	0,11	0,06

#### 4.3.2. Efikasnost fotolize MET, PRO i njihove smeše u prirodnim vodama pod uticajem LED zračenja

Kao što je već navedeno u *Teorijskom delu*, FAJ MET i PRO su detektovana u prirodnim vodama kako pojedinačno tako i u smeši. Fotorazgradnja predstavlja jednu od efikasnijih metoda za uklanjanje ovih jedinjenja. Zbog svega navedenog, analizirana je efikasnost fotorazgradnje MET, PRO i njihove smeše u različitim uzorcima prirodnih voda (tabela 8). Direktna fotoliza MET i PRO ispitana je pod uticajem LED zračenja (slika 82). U UČV ne dolazi do fotolize MET i PRO nakon 90 min ozračivanja. Efikasnost fotolize MET i PRO je u prirodnim vodama, nakon 90 min, iznosila 2,6–6,5% za MET i 4,9–6,8% za PRO.

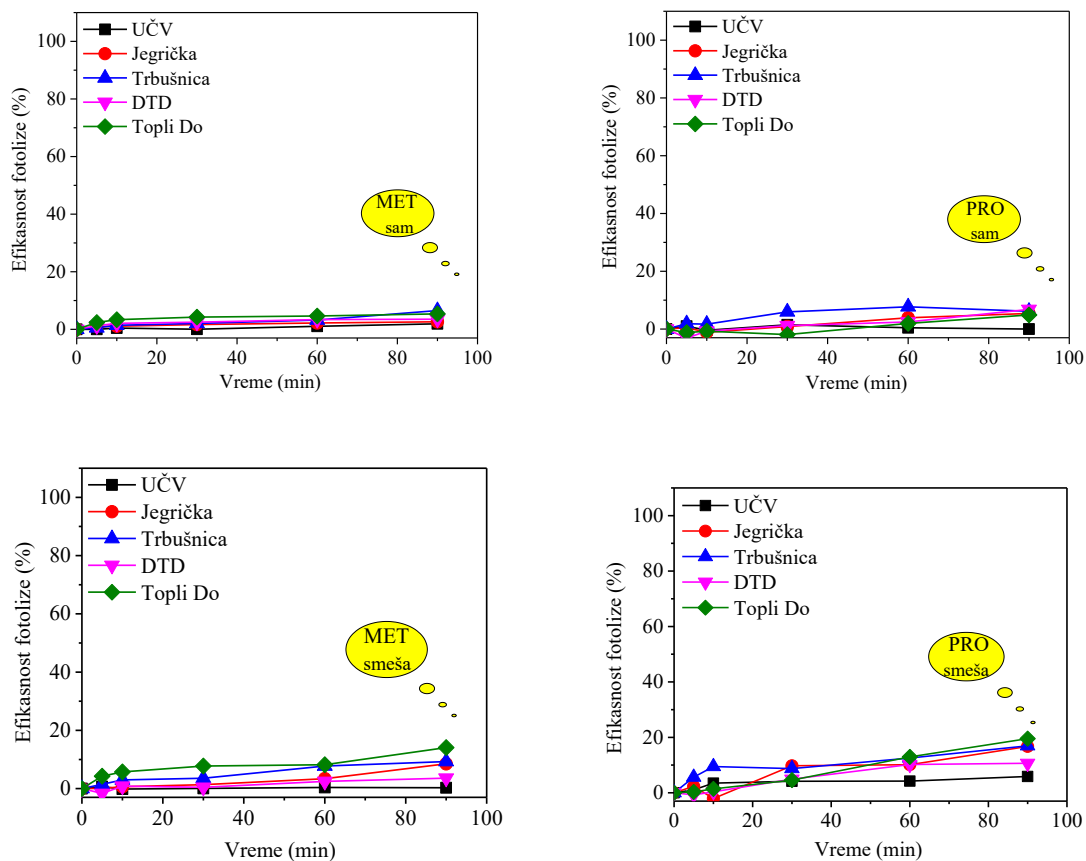
Da bi se utvrdilo da li molekuli MET i PRO interaguju i da li je efikasnost fotolize ista u smeši i kad su MET i PRO sami u rastvoru, ispitana je direktna fotoliza MET-PRO smeše. Efikasnost razgradnje smeše MET-PRO je bila najniža u UČV. U DTD, efikasnost razgradnje je bila veća u poređenju sa UČV, razgradilo se 3,6% MET i 10,7% PRO. U slučaju razgradnje

u Jegričkoj i Trbušnici razgradilo se 8,5% i 9,3% MET i 16,7% i 17,0% PRO, respektivno. Najefikasnija razgradnja MET-PRO smeše je bila u Topli Do vodi. Ovde je efikasnost direktne fotolize bila 14,1% za MET i 19,5% za PRO, nakon 90 min ozračivanja.

Dve ili više supstanci same mogu ispoljiti slične efekte kao i kada se kombinuju. Delovanje supstanci je sinergističko kada je kombinovani efekat poželjniji od predviđenog njihovim individualnim osobinama (Tallarida, 2011). U slučaju MET, veća efikasnost razgradnje je postignuta u smeši, pri čemu je efikasnost razgradnje bila veća u Jegričkoj, Trbušnici i Topli Do vodi (za 5,9%, 2,8% i 8,7%, respektivno). Efikasnost razgradnje PRO je takođe bila veća u smeši za 5,9% UČV, 11,3% Jegrička, 10,8% Trbušnica i 14,6% u Topli Do vodi. Poboljšanje efikasnosti razgradnje MET i PRO u smeši u poređenju sa onima gde se nalaze pojedinačno u rastvoru je uzrokovano sinergijskom kombinacijom smeše MET-PRO i zračenja. Uzajamna interakcija omogućava korišćenje iste energije zračenja za razgradnju dve ili više zagađujućih materija umesto jedne, što smanjuje potrošnju vremena i u ispitivanom slučaju povećava efikasnost procesa. Na osnovu pregleda dostupne literature, objašnjenje navedenog procesa nije dovoljno istraženo i ne navodi se.

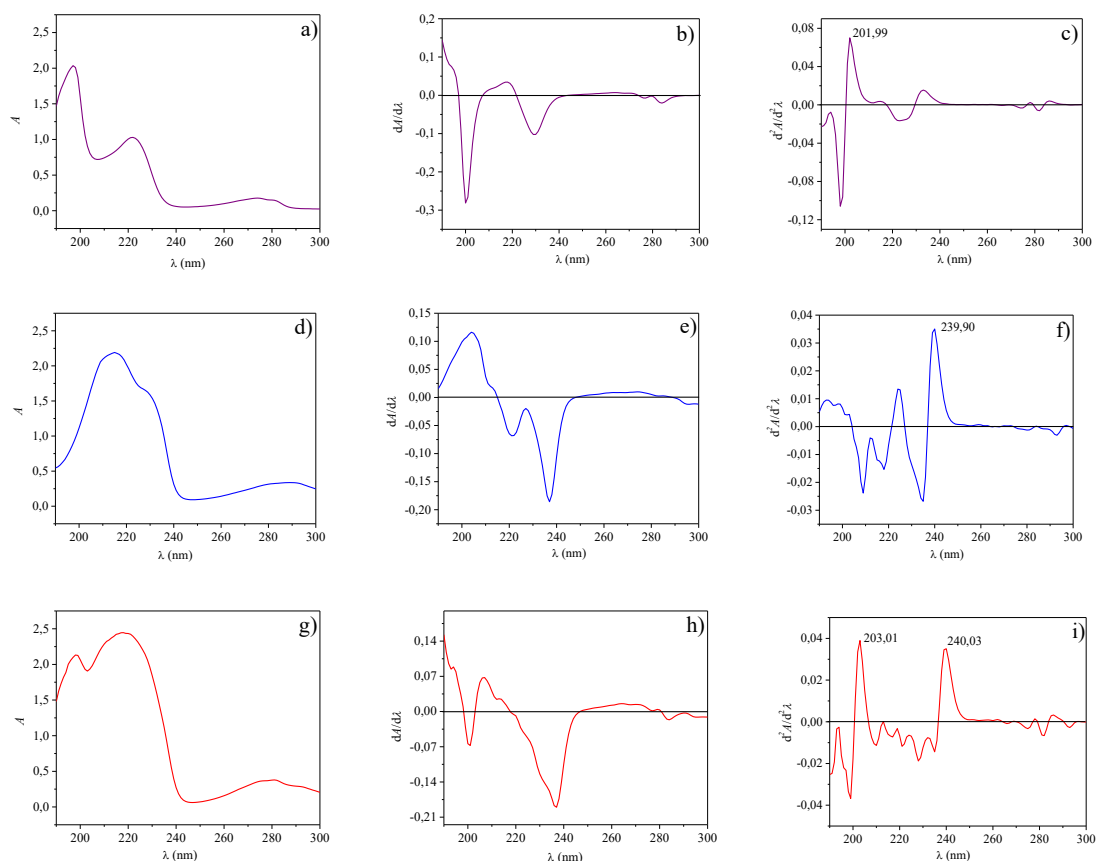
Apsorpcioni spektri nultog reda MET (slika 83a), PRO (slika 83d) i njihove smeše (slika 83g) nisu idealni za poređenje apsorpcionog maksimuma samih jedinjenja i u smeši, jer u smeši apsorpcioni maksimumi MET i PRO nisu odvojeni. Međutim, derivatizacija omogućava jasnu identifikaciju apsorpcionih maksimuma čak i u MET-PRO smeši. Primećeno je da obe apsorpcione trake pokazuju batohromsko pomeranje (Inscoc i dr., 1958). U slučaju MET, ovo pomeranje iznosi 1,02 nm, dok u slučaju PRO iznosi 0,13 nm (slike 83c, f i i). Tong i dr. (2020) su objavili da se apsorpcioni maksimum UV spektra pomera u pravcu viših talasnih dužina sa povećanjem koncentracije jedinjenja (Tong i dr., 2020). Apsorpcioni maksimum se pomera ka većoj koncentraciji zagađujućih materija i zbog interakcije struktura nastalih tokom direktne fotolize MET-PRO. Apsorpcija u UV i Vis oblasti zračenja je povezana sa prenosom elektrona. Prenos se odnosi na prelazak elektrona iz jednog stanja kretanja u drugo. Stanje kretanja  $\pi$  elektrona u kondenzovanom sistemu se menja lakše nego stanje  $\sigma$  elektrona. U sudaru fotona sa  $\pi$  elektronom,  $\pi$  elektron lako menja pravac u drugo stanje kretanja. Ovo se dešava iako foton ima malu količinu energije. Na  $\pi$  elektrone u kondenzovanim sistemima, kao u PRO molekulu, mogu lako uticati fotoni niske energije. Energija fotona se apsorbira od strane elektrona i na taj način dolazi do prelaza. Ako foton ima relativno malu količinu energije, vrednost  $hc/\lambda$  ( $h$  – Plankova konstanta Js;  $c$  – brzina svetlost km/s;  $\lambda$  – talasna dužina m) za foton je relativno mala, što rezultira relativno velikom vrednošću  $\lambda$  (Nakahara, 2002).

Pošto MET i PRO imaju konjugovane prstenove, prilikom izlaganja zračenju, pikovi imaju tendenciju da se pojavljuju u regionima gde je  $\lambda$  veliko, odnosno u regionu većih talasnih dužina. Ali, PRO molekul ima jedan, a MET molekul nema kondenzovane prstenove (tabele 4 i 5), što rezultira većom razgradnjom PRO molekula zahvaljujući kondenzovanim prstenovima, objašnjavajući manju reaktivnost MET kada je izložen zračenju tokom direktne fotolize, zbog odsustva kondenzovanog prstena.



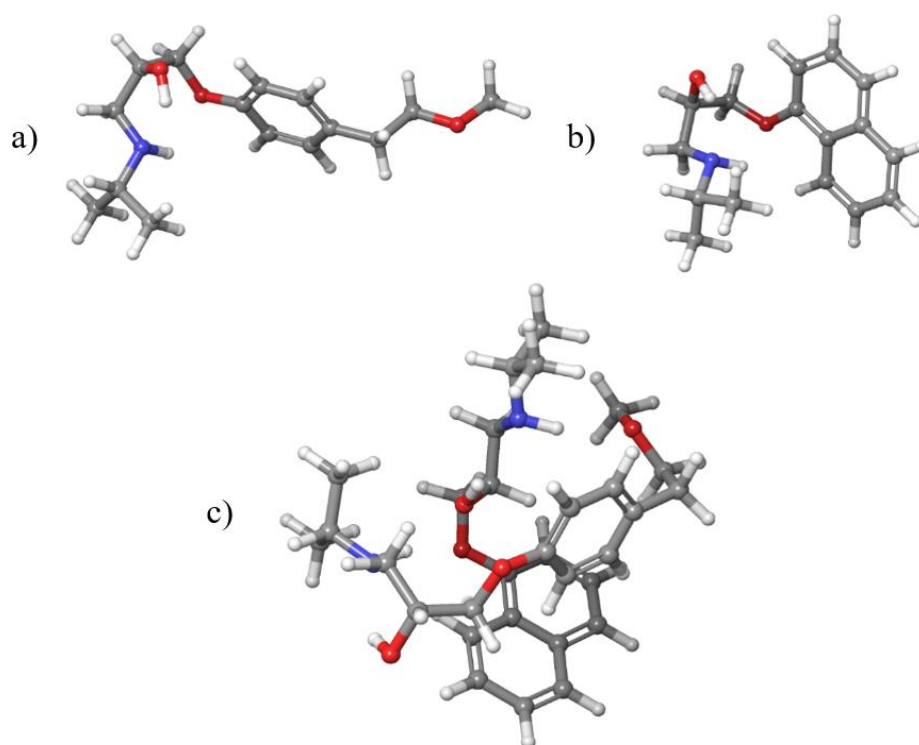
**Slika 82.** Efikasnost direktne fotolize MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i njihove smeše u različitim uzorcima prirodnih voda pod uticajem LED zračenja





**Slika 83.** Apsorpcioni i derivativni spektri MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a-c) nulti (a), prvi (b) i drugi red (c); PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (d-f) nulti (d), prvi (e) i drugi red (f); i MET-PRO smeše (g-i) nulti (g), prvi (h) i drugi red (i)

Program MacroModel je korišćen za generisanje mogućih MET, PRO i MET-PRO konformacija, na bazi kombinovanog torziona-niskofrekventnog uzorkovanja (<https://doi.org/10.1007/s10822-020-00277-2> ; [10.1016/j.bmc.2013.10.003](https://doi.org/10.1016/j.bmc.2013.10.003) ; Schrödinger Release 2022-1: MacroModel, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2022). Konformacionom analizom je ukupno generisano više od 500 različitih konformacija, od kojih je svaka najpre geometrijski optimizovana upotrebom B3LYP-D3/MIDIX nivoa teorije. Nakon toga, 30 konformacija svakog sistema sa najnižim energijama je optimizovano primenom B3LYP-D3 funkcionala gustine sa 6-31G(d,p) bazisnim skupom. Zatim su za svaki od sistema identifikovane konformacije sa najnižim energijama, čije su strukture korišćene za dalje proračune. Prava osnovna stanja su potvrđena vibracionom analizom, koja je dala samo pozitivne frekvencije. Geometrije osnovnog stanja konformera najniže energije prikazane su na slici 84.

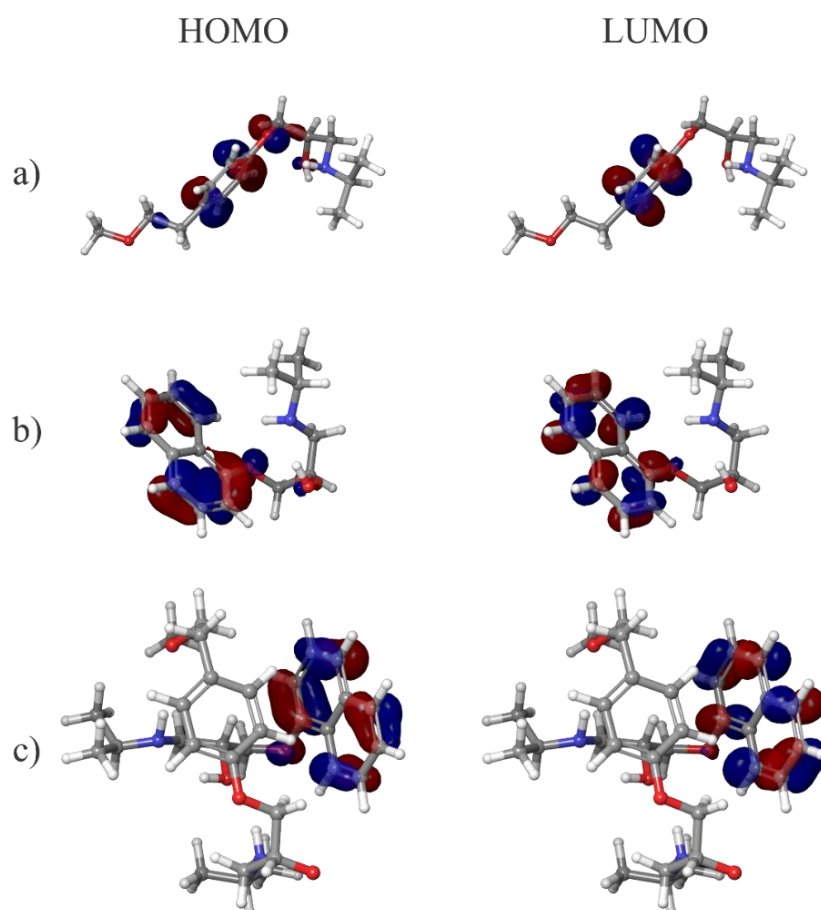


**Slika 84.** Najstabilnije konformacije MET (a), PRO (b) i MET-PRO (c) sistema

U svim slučajevima, uticaj vode je uzet u obzir preko *Poisson-Boltzmann* proračuna, dostupnog u *Jaguar* programu. U kontekstu razgradnje, prvi računski zadatak u ovoj studiji bio je da se dobiju informacije o stabilnosti MET i PRO. Jedan od najčešćih kvantno-molekulskih deskriptora koji se koristi za analizu stabilnosti molekula je takozvani HOMO-LUMO procep ( $\Delta E$ ). Ova veličina daje informaciju o energetskej razlici između najviše popunjene i najniže nepopunjene molekulske orbitale (HOMO i LUMO, respektivno). Energije HOMO, LUMO i  $\Delta E$  su sumirane u tabeli 9, dok su HOMO i LUMO orbitale za MET, PRO i njihovu smešu prikazane na slici 85.

**Tabela 9.** Kvantno-molekulski deskriptori dobijeni korišćenjem *B3LYP-D3/6-31G(d,p)* nivoa teorije

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta E$ [eV]	$\mu$ [D]
MET	-5,9	-0,14	5,78	3,21
PRO	-5,5	-1,01	4,53	2,82
MET-PRO	-5,7	-1,11	4,59	8,82



**Slika 85.** Vizuelizacija graničnih molekularnih orbitala MET (a), PRO (b) i MET-PRO (c)

Eksperimentalni rezultati dobijeni primenom direktne fotolize pokazuju da je razgradnja nešto efikasnija u slučaju PRO (slika 82). Ove rezultate upotpunjuju vrednosti  $\Delta E$ , koje ukazuju da je PRO manje stabilan u poređenju sa MET.  $\Delta E$  je u slučaju PRO za 1,2 eV niža nego u slučaju MET te ovaj kvantno-molekulski deskriptor objašnjava zašto je razgradnja efikasnija u slučaju molekula PRO. Dok su HOMO orbitale MET i PRO relativno slične ( $-5,9$  eV za MET i  $-5,5$  eV za PRO), energija LUMO orbitale je odgovorna za nižu stabilnost PRO. Naime, energija LUMO orbitale u slučaju PRO je skoro 1,0 eV veća od energije LUMO orbitale u slučaju MET.

Ispitivanje topologije HOMO i LUMO orbitala jasno ukazuje na ključnu razliku između MET i PRO u pogledu stabilnosti, što dovodi do različite efikasnosti u razgradnji primenom direktne fotolize. Na slici 85 se može videti da se HOMO orbitala MET nalazi na benzenovom prstenu i susednom atomu kiseonika, dok je LUMO orbitala MET u potpunosti lokalizovana unutar benzenovog prstena. Uzimajući u obzir da lokacija HOMO orbitala ukazuje na molekularno mesto sa obiljem elektrona a da LUMO orbitala ukazuje na molekularno mesto sklono interakciji sa elektronima, jasno je da se prenos naelektrisanja u slučaju MET dešava od

atoma kiseonika do benzenovog prstena. Sa druge strane, u slučaju PRO, HOMO i LUMO su lokalizovane unutar benzenovih prstenova. To znači da nema značajnog prenosa naelektrisanja. Pošto je obim prenosa naelektrisanja mnogo značajniji u slučaju MET, on je stabilniji od PRO, što potvrđuju vrednosti  $\Delta E$ . Slični rezultati su dobijeni i u slučaju MET-PRO sistema. Naime, u ovom slučaju, HOMO i LUMO orbitale su lokalizovane unutar benzenovih prstenova PRO, što ukazuje da ne postoji značajan prenos naelektrisanja između ovih molekula. Ovo takođe ukazuje da je PRO fragment reaktivniji od MET, što potvrđuje i vrednost  $\Delta E$  (tabela 9), koja praktično odgovara vrednosti samog PRO.

Još jedan fundamentalni kvantno-molekulski deskriptor je svakako dipolni momenat ( $\mu$ ) molekulskog sistema. Veće vrednosti ove veličine ukazuju na jaču polarizaciju naelektrisanja unutar molekula. Veće vrednosti dipolnog momenta daju sposobnost molekulu da interaguje sa drugim molekulima sa većim dipolnim momentima ili čak indukuje polarizaciju naelektrisanja u inače nepolarnim molekulima. Dipolni moment MET je znatno veći od dipolnog momenta PRO. U isto vreme, veći dipolni moment ukazuje na veću podložnost interakcije sa drugim polarizovanim molekulima, kao što je voda. Ovo je važan rezultat u pogledu rastvorljivosti jer je poznato da je MET ima veću rastvorljivost od PRO u vodenom rastvoru (Neil-Dwyer, 1981).

Kao što je prikazano u tabeli 9, dipolni momenat MET-PRO sistema je mnogo veći nego u slučaju MET, što ukazuje da MET-PRO sistem ima mnogo jaču interakciju sa vodom nego sami MET i PRO. Ovo bi mogao biti važan doprinos mehanizmu razgradnje, pošto je u prethodnoj diskusiji utvrđeno da je razgradnja efikasnija u MET-PRO smeši. Zbog toga bi sinergistički efekat dva molekula mogao dovesti do veće osetljivosti na uticaj vode, pored uticaja radikalskih vrsta. Interakcije koje postoje između MET i PRO biće obrađene i u poglavlju 4.3.2.

Za testiranje i potvrdu dobijenih rezultata u vezi sa energetske vrednostima HOMO i LUMO orbitala, izvedeni su i odgovarajući proračuni sa M06-2X funkcionalom kao i LMP2 nivoom teorije. Dobijene vrednosti su sumirane u tabeli 10 i prate isti trend kao i rezultati dobijeni primenom B3LYP-D3 nivoa teorije.

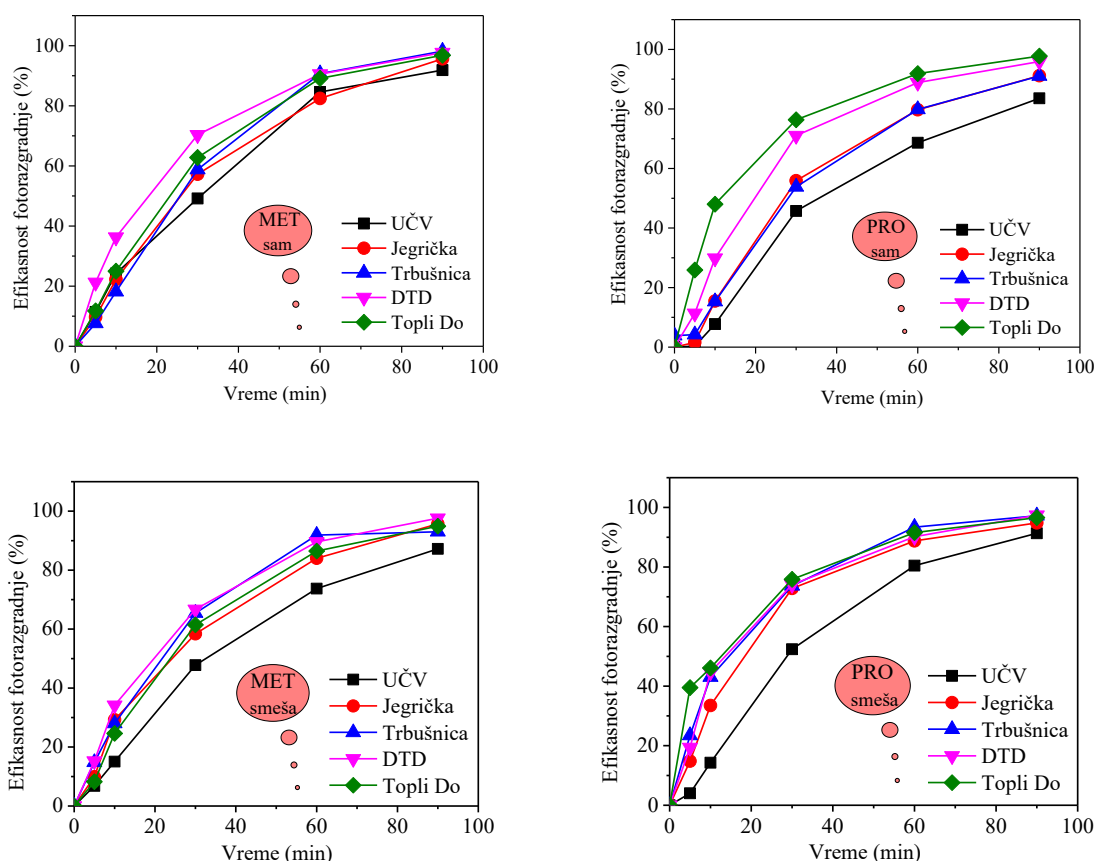
**Tabela 10.** Energije HOMO i LUMO orbitala i  $\Delta E$  dobijeni pri različitim nivoima teorije

B3LYP-D3			
	MET	PRO	MET-PRO
HOMO [a.u.]	-0,217698	-0,203695	-0,209183
LUMO [a.u.]	-0,005251	-0,037173	-0,040655
$\Delta E$ [a.u.]	0,212447	0,166522	0,168528
$\Delta E$ [eV]	5,78	4,53	4,59
LMP2			
	MET	PRO	MET-PRO
HOMO [a.u.]	-0,306846	-0,278860	-0,282495
LUMO [a.u.]	0,133345	0,093869	0,089744
$\Delta E$ [a.u.]	0,440191	0,372729	0,372239
$\Delta E$ [eV]	11,98	10,14	10,13
M06-2X			
	MET	PRO	MET-PRO
HOMO [a.u.]	-0,270794	-0,252389	-0,257411
LUMO [a.u.]	0,027958	-0,007465	-0,011374
$\Delta E$ [a.u.]	0,298752	0,244924	0,246037
$\Delta E$ [eV]	8,13	6,66	6,70

\*1 a.u. = 27,211 eV

#### 4.3.3. Efikasnost fotokatalize MET, PRO i njihove smeše u prirodnim vodama pod uticajem LED zračenja

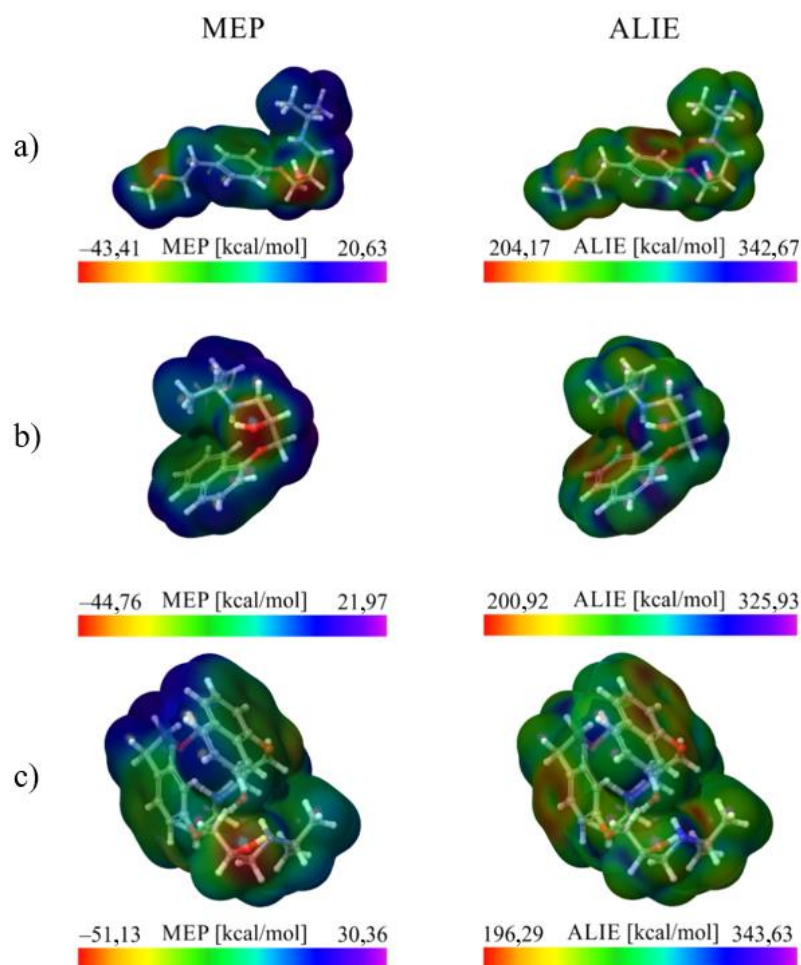
Sa slike 86 se može videti da je fotorazgradnja MET i PRO korišćenjem ZnO katalizatora pod uticajem LED zračenja efikasnija u poređenju sa fotolizom (slika 82). Prilikom razgradnje samih MET i PRO, efikasnost razgradnje u UČV je bila 91,9% i 83,9%, respektivno. Efikasnost razgradnje MET i PRO u prirodnim vodama je bila nešto veća i kretala se u opsegu od 95,6–98,2% za MET i 91,1–97,8% za PRO, nakon 90 min ozračivanja. Da bi se ispitaio sinergistički efekat smeše MET i PRO u fotokatalitičkoj reakciji, izvedeni su eksperimenti fotorazgradnje njihove smeše. U slučaju MET, nije došlo do značajne promene u efikasnosti fotorazgradnje u smeši. U slučaju PRO, efikasnost fotorazgradnje bila je nešto veća u smeši, u rasponu od 1,2% do 6,3% u ispitanim vodama. Ovi rezultati ukazuju da sinergizam nije bio toliko izražen u fotokatalizi zbog brze reakcije jedinjenja sa  $e^-$  i  $h^+$  (Armačević i dr., 2015; 2019; Tijani i dr., 2014) formiranih od strane ZnO, pri čemu dolazi do brže razgradnje MET i PRO i nema dovoljno vremena za strukturnu interakciju.



**Slika 86.** Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i njihove smeše primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u različitim uzorcima prirodnih voda pod uticajem LED zračenja

Da bismo proučavali reaktivnost MET i PRO samih, i da bismo proverili uticaj interakcije između MET i PRO na reaktivnost MET-PRO sistema, ispitali smo MEP i ALIE površine. MEP i ALIE su neki od najčešće korišćenih kvantno-molekulskih deskriptora koji ukazuju na lokalnu reaktivnost molekulskog sistema. MEP je više povezan sa distribucijom naelektrisanja unutar molekula jer daje informacije o tome koji potencijal je dominantniji – onaj koji ispoljavaju elektroni ili jezgra. Sa druge strane, ALIE je povezan sa osetljivošću molekulskog sistema da oslobodi elektron ako se obezbedi adekvatna količina energije. MEP i ALIE površine svih proučavanih molekulskih sistema prikazane su na slici 87.

Rezultati prikazani na slici 87 daju objašnjenja za dva veoma važna eksperimentalna rezultata. Prvo, MEP i ALIE objašnjavaju zašto je razgradnja PRO efikasnija u poređenju sa MET, u slučaju direktne fotolize, ali nešto sporija u slučaju fotokatalize (slike 82 i 86). Drugo, oni objašnjavaju zašto je efikasnost razgradnje MET-PRO smeše efikasnija.



**Slika 87.** MEP i ALIE površine za MET (a), PRO (b) i MET-PRO sistem (c)

Naime, MEP i ALIE deskriptori ukazuju da je PRO reaktivniji molekul od MET. Za PRO, i negativne i pozitivne MEP veličine su veće za više od 1 kcal/mol, u poređenju sa MET. To znači da je PRO skloniji reaktivnosti sa drugim molekulskim vrstama na osnovu elektrostatičkih interakcija. Što se tiče ALIE, uvek je važno pomenuti njegove najniže vrednosti. Što je ALIE vrednost niža, molekulu je lakše da oslobodi elektron. Drugim rečima, niže vrednosti ALIE ukazuju na to da je molekulski sistem skloniji elektrofilnim napadima. U slučaju PRO, najniža ALIE vrednost je 4 kcal/mol niža nego u slučaju MET, što jasno ukazuje na veću osetljivost PRO prema elektrofilnim napadima. Uloga ovih efekata se ne može lako proceniti jer je efekat  $\text{h}^+$  favorizovan u kiselim uslovima. Istovremeno,  $\cdot\text{OH}$  imaju dominantan efekat u neutralnim i baznim uslovima. U svim posmatranim vodama pH-vrednost je bila neutralna/slabo alkalna, što favorizuje razgradnju MET u prisustvu  $\cdot\text{OH}$ .

Vrednosti MEP i ALIE su posebno važne u slučaju MET-PRO sistema, jer jasno ukazuju da je reaktivnost sistema veća od reaktivnosti samih MET i PRO. Naime, veličine i

pozitivnog i negativnog MEP kompleksa MET-PRO su veće od 7 kcal/mol, u poređenju sa samim MET i PRO. To znači da je MET-PRO sistem reaktivniji sa drugim molekulskim vrstama u smislu elektrostatičkih interakcija. Pored toga, njegove najniže vrednosti ALIE su 4 kcal/mol niže od onih koje odgovaraju PRO, što ukazuje na znatno veću osetljivost prema elektrofilnim napadima. Može se reći da relativno snažna interakcija između MET i PRO doprinosi reaktivnosti MET-PRO sistema. Ovo objašnjava zašto je efikasnost razgradnje MET-PRO smeše veća od efikasnosti razgradnje samih MET i PRO.

#### **4.3.4. Uticaj jona prisutnih u prirodnim vodama na efikasnost razgradnje MET, PRO i njihove smeše pod uticajem LED zračenja**

Jonski sastav ispitanih voda prikazan je u tabeli 8. Jonski sastav voda nije imao veliki uticaj na poboljšanje fotolize/fotokatalize samih MET i PRO (slike 72 i 76), osim u slučaju fotokatalitičke razgradnje PRO (slika 76), gde je efikasnost fotorazgradnje PRO bila veća u uzorcima prirodnih voda u poređenju sa UČV.

Izraženiji uticaj jona prisutnih u prirodnim vodama uočen je tokom fotolize/fotokatalize MET-PRO smeše. Nađeno je da je najveća efikasnost razgradnje organskih zagađujućih materija postignuta pri pH 8,0 (Graham i dr., 2004). Pošto su pH-vrednosti ispitanih prirodnih voda ~8,0 (tabela 8), očekivana je povećana efikasnost razgradnje MET-PRO u poređenju sa UČV (pH 6,6). Pozitivan efekat jona je primećen tokom fotolize/fotokatalize MET-PRO smeše pošto je razgradnja u prirodnim vodama bila efikasnija u poređenju sa UČV (slike 72 i 76).

Nakon određivanja jona (tabela 8), može se videti da su različiti joni detektovani u koncentracijama od  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Može se pretpostaviti da prisustvo jona poboljšava efikasnost razgradnje, o čemu svedoče brojni literaturni podaci (Chen i dr., 2002; Han i dr., 2021; Zhao i dr., 2014). Iako je u ispitanim prirodnim vodama detektovan veliki broj jona, dve vrste jona ( $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  joni) su prisutne u značajnim količinama u svim ispitanim vodama. Imajući u vidu da su  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  detektovani pri koncentracijama od  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (tabela 8), a takođe su na osnovu literaturnih podataka pokazali pozitivan efekat na fotorazgradnju različitih jedinjenja (Calza i Pelizzetti, 2001; Han i dr., 2021; Yang i dr., 2015), ovi joni su izabrani za dalja ispitivanja, a njihov efekat na poboljšanje efikasnosti fotorazgradnje MET-PRO smeše je detaljno objašnjen u poglavlju 4.3.4. Ostali joni su detektovani u manjim količinama u ispitanim vodama ili nisu bili u opsegu granice detekcije (tabela 8), čime je isključen njihov



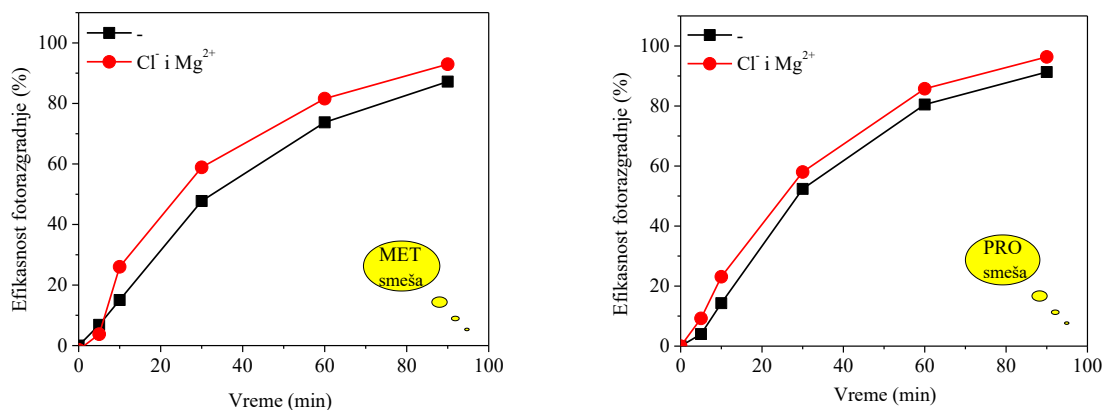
uticaj na fotorazgradnju MET-PRO smeše, pošto je fotorazgradnja efikasnija u svim prirodnim vodama u poređenju sa UČV.

#### 4.3.5. Uticaj $Mg^{2+}$ i $Cl^-$ na efikasnost fotorazgradnje MET-PRO smeše pod uticajem LED zračenja

Nađeno je da  $Cl^-$  podstiču fotolitičku razgradnju fenikola korišćenjem UV/Vis zračenja usled formiranja  $^1O_2$  (Ge i dr., 2009).  $Cl^-$  podstiče obrazovanje  $^1O_2$  u kombinaciji sa LED zračenjem i dovodi do efikasnije fotolize MET-PRO smeše. Takođe, LED zračenje i  $Cl^-$  pokazuju sinergistički efekat, pri čemu dolazi do stvaranja  $\cdot Cl$ . Korišćenjem zračenja veće energije, kvantni prinos fotolize se povećava, dok je kvantni prinos fotolize nezavisan od koncentracije (Han i dr., 2021), favorizujući razgradnju PRO. Kao što je pomenuto,  $Cl^-$  može da formira radikal sa visokim potencijalom od 2,47 V sposoban za efikasnu oksidaciju organskih jedinjenja. Moguće objašnjenje kako hloridni anjoni mogu da povećaju efikasnost razgradnje je da hloridni anjoni, kao i drugi halogenidi, reaguju sa fotogenerisanim  $h^+$  (Calza i Pelizzetti, 2001). Slično, kao u slučaju fotorazgradnje naftalena,  $Cl^-$ , koji sprečava  $e^- - h^+$  rekombinaciju (Lair i dr., 2008; Wardman, 1989), dovodi do efikasnije razgradnje MET-PRO smeše.

Pretpostavlja se da su  $Mg^{2+}$  joni dominantni u prirodi, što je bio slučaj u ispitanim prirodnim vodama (tabela 8).  $Mg^{2+}$  joni su doprineli efikasnijoj fotolizi tetraciklina pod uticajem UV zračenja (Werner i dr., 2006). Takođe je utvrđeno da  $Mg^{2+}$  joni utiču na povećanje brzine reakcije ibuprofena i diklofenaka olakšavajući njihovu oksidaciju/redukciju koja se odvija tokom fotohemijskog procesa (Kudlek i dr., 2016).  $Mg^{2+}$  joni, kao katjoni u morskoj vodi, utiču na povećanje efikasnosti direktne fotolize raznih jedinjenja (Yang i dr., 2015). Kako su  $Mg^{2+}$  joni detektovani u svim ispitanim prirodnim vodama (tabela 8) u značajnijim količinama, smatra se da doprinose povećanoj efikasnosti razgradnje MET-PRO smeše. Sinergizam između  $Cl^-$  i  $Mg^{2+}$  jona sa LED zračenjem uticao je pozitivno na efikasnost fotorazgradnje MET-PRO smeše. Zajedničko delovanje  $Cl^-$  i  $Mg^{2+}$  ilustruje sinergizam za odnos koncentracija  $Cl^-$  i  $Mg^{2+}$  (tabela 8) pri čemu dolazi do efikasnije fotorazgradnje MET-PRO smeše. Da bi se potvrdile ove pretpostavke ispitan je uticaj  $Cl^-$  i  $Mg^{2+}$  jona na efikasnost razgradnje MET-PRO smeše, pri čemu su joni dodati u rastvor MET-PRO u UČV, a njihova koncentracija je odabrana da bude najpribližnija njihovoj koncentraciji u ispitanim prirodnim vodama (tabela 8).  $Cl^-$  i  $Mg^{2+}$  značajno utiču na povećanje efikasnosti fotorazgradnje MET-

PRO smeše (slika 88).  $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$  oksidacija u prisustvu LED zračenja pokazala je značajan sinergistički efekat na razgradnju MET-PRO kroz stvaranje radikalskih vrsta ( $\cdot\text{OH}$  i  $\cdot\text{Cl}$ ), a ovaj proces predstavlja reakciju pseudo prvog reda.

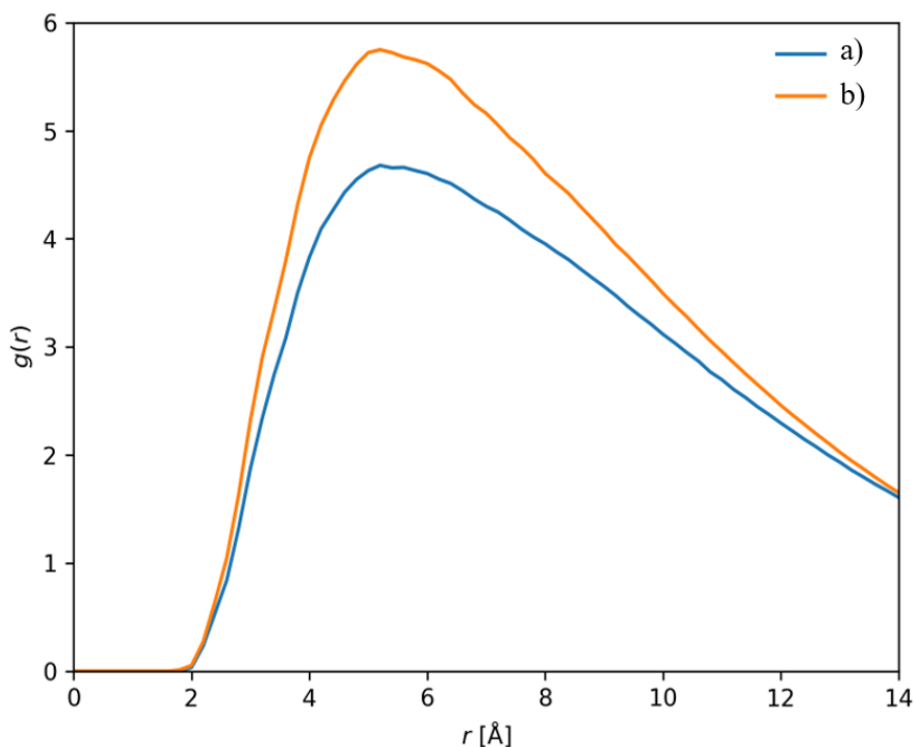


**Slika 88.** Uticaj prisustva  $\text{Cl}^-$  ( $70 \text{ mg/dm}^3$ ) i  $\text{Mg}^{2+}$  ( $100 \text{ mg/dm}^3$ ) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje smeše MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom  $\text{ZnO}$  ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem LED zračenja

Eksperimentalno dobijeni rezultati ukazuju na vezu između prisustva jona i efikasnosti razgradnje MET-PRO smeše. Pošto je, kao što je spomenuto, detektovan veliki broj jona, pažnja je posvećena jonima koji su detektovani u svim ispitanim prirodnim vodama u većim koncentracijama ( $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ). Eksperimentalni i literaturni podaci (Ge i dr., 2009; Kudlek i dr., 2016) bili su pokazatelj da bi bilo potrebno da se kompjuterski detaljno prouči uticaj ovih jona na MET-PRO smešu, radi jasnijeg razumevanja njihovog delovanja.

Da bismo uzeli u obzir uticaj  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona, uradili smo MD simulacije. Razmatrana su dva MD modela. Prvi MD model je sadržao samo MET, PRO i molekule vode, dok je drugi MD model sadržao MET, PRO, molekule vode i  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jone. Oba modela su uključivala pet MET, pet PRO i približno 2000 molekula vode postavljenih u ćeliju oblika kocke u kojoj je vršena MD simulacija. Pored pomenutog, drugi MD model je imao osam  $\text{Cl}^-$  i četiri  $\text{Mg}^{2+}$  jona. Postavljene simulacije odgovaraju realno ispitivanom sistemu (slika 88). Glavna ideja je bila da se uporede ova dva sistema u smislu interakcije između MET i PRO. Drugim rečima, provereno je kako prisustvo jona utiče na interakciju između MET i PRO, što je postignuto korišćenjem koncepta RDF. RDF je veličina koja ukazuje na verovatnoću pronalazjenja čestice na određenoj udaljenosti od druge čestice. S tim u vezi, za oba sistema, RDF su izračunati u odnosu na rastojanje između geometrijskih centara MET i PRO da bi se ukazalo na razdaljinu

na kojoj je verovatnoća pronalaženja MET ili PRO jednog od drugog najveća. Dobljene RDF vrednosti su predstavljene na slici 89.



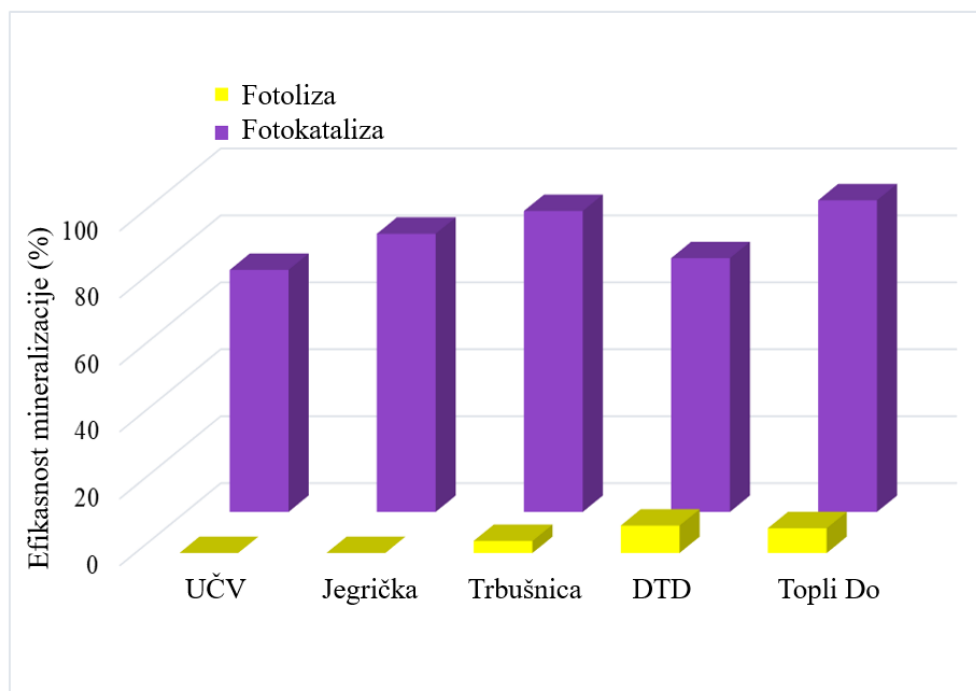
**Slika 89.** RDF vrednosti između MET i PRO u sistemu bez (a) i u prisustvu  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona (b)

Rezultati na slici 79 pokazuju da prisustvo jona ima snažan uticaj na interakciju između MET i PRO. U slučaju sistema bez jona najveća vrednost  $g(r)$  je 4,7, dok se u slučaju sistema sa jonima ova vrednost povećava na 5,8. U oba slučaja, najveća  $g(r)$  vrednost se nalazi na udaljenosti od oko 5,1 Å. To znači da je koncentracija PRO oko MET (i obrnuto) najveća na oko 5,1 Å. Ovi rezultati takođe pokazuju da je verovatnoća pronalaženja MET i PRO molekula jednog oko drugog na ovoj udaljenosti mnogo veća u slučaju sistema koji sadrži jone.

U prethodnim poglavljima utvrđeno je da interakcija između MET i PRO doprinosi većoj efikasnosti razgradnje. Naime, sa eksperimentalnog stanovišta uočeno je da je efikasnost razgradnje veća u slučaju MET-PRO smeše, kao i da kvantno-molekulski deskriptori izračunati za MET-PRO smešu ukazuju na veću reaktivnost u odnosu na slučaj kada se MET i PRO nalaze sami u sistemu. Prema MD simulacijama i RDF predstavljanim na slici 79, prisustvo jona dodatno podstiče interakciju između MET i PRO, što dovodi do reaktivnijeg sistema i veće efikasnosti razgradnje u prirodnim vodama, što je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

#### 4.3.6. Efikasnost mineralizacije MET-PRO smeše pod uticajem LED zračenja

Tokom direktne fotolize, efikasnost mineralizacije bila je niska od 0,0% do 8,2%, što se i očekivalo zbog relativno niske efikasnosti direktne fotolize MET-PRO smeše (slika 82). U slučaju fotokatalitičke razgradnje korišćenjem ZnO, utvrđena je znatno veća efikasnost mineralizacije (slika 90). Najniži stepen mineralizacije MET-PRO smeše je bio 72,3% u UČV. U prirodnim vodama mineralizacija je bila efikasnija, u rasponu od 75,8–93,1%.



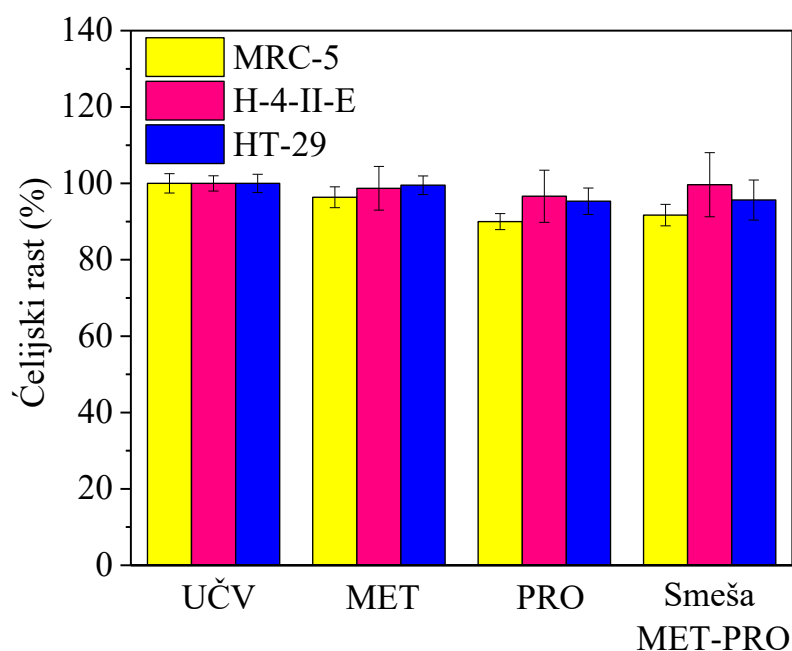
**Slika 90.** Efikasnost mineralizacije smeše MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) nakon direktne fotolize i fotokatalize u prisustvu ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem LED zračenja. Izračunato nakon 90 min ozračivanja

#### 4.3.7. Toksičnost MET, PRO i njihovih smeša dobijenih nakon fotorazgradnje u UČV i prirodnim vodama pod uticajem LED zračenja

Toksičnost MET, PRO i njihovih smeša dobijenih nakon fotorazgradnje su ispitani na ćelijskim linijama sisara (HT-29, MRC-5 i H-4-II-E) da bi se procenila opasnost po životnu sredinu povezana sa vodama koje sadrže  $\beta$ -blokatore. Biološki testovi koji koriste ćelijske linije sisara daju uvid u kombinovane uticaje hemijskih jedinjenja i složenih smeša u uzorcima životne sredine. Pored toga, stiće se uvid u njihove potencijalne sinergističke ili antagonističke efekte i njihovu toksičnost prema organizmima višeg trofičkog nivoa, uključujući ljude.

Naime, njihova osetljivost je ograničena samo na bioraspoloživu frakciju zagađivača, što im omogućava da detektuju jedinjenja koja ispoljavaju toksičnost isključivo putem bioaktivacije. Testiranje smeše polaznog jedinjenja i intermedijera razgradnje zasnovano na ćelijama ima brojne prednosti, posebno kada se sprovede redovni skrining više uzoraka. Rizik od gubitka toksičnih materija kroz korake obrade je minimalizovan direktnom primenom uzorka na ćelijske kulture. Ovaj pristup eliminiše proceduru ekstrakcije koja uključuje skupe organske rastvarače čime se smanjuju troškovi i vreme potrebno za testiranje (Četojević-Simin i dr., 2013). Koristeći testove zasnovane na ćelijskim linijama, moguće je steći uvid u bioraspoloživost smeša i njihov sinergistički efekat na ćelijske linije, kao i proceniti njihovu stvarnu umesto potencijalne toksičnosti (Četojević-Simin i dr., 2013; Logar i Vodovnik, 2007). Efekti na ćelijski rast (stimulacija/inhibicija) su zavisili od vrste vode. Jonski sastav prirodnih voda se značajno razlikovao (tabela 8), kao i količine nastalih proizvoda razgradnje (slike 82, 86 i 90).

Kao što se može videti sa slike 91, MET nije pokazao toksične efekte prema ćelijskoj liniji MRC-5. Sa druge strane, PRO je izazvao inhibiciju rasta ove ćelijske linije od 10,0% i doprineo toksičnosti MET-PRO smeše u UČV od 8,3%. Pri koncentraciji 0,05 mmol/dm<sup>3</sup> MET nije ispoljio toksične efekte prema MRC-5 ćelijskoj liniji (Četojević-Simin i dr., 2013). Na rast ćelijske linije H-4-II-E nisu uticala ni polazna jedinjenja, niti njihove smeše, što ukazuje na izostanak hepatotoksičnih efekata. MET nije pokazao toksičnost prema ćelijskoj liniji HT-29, dok su PRO i MET-PRO smeša inhibirali njen ćelijski rast za 4,7% i 4,4%, respektivno, potvrđujući doprinos PRO toksičnosti prema ispitanim ćelijskim linijama (Cave i dr., 2006).



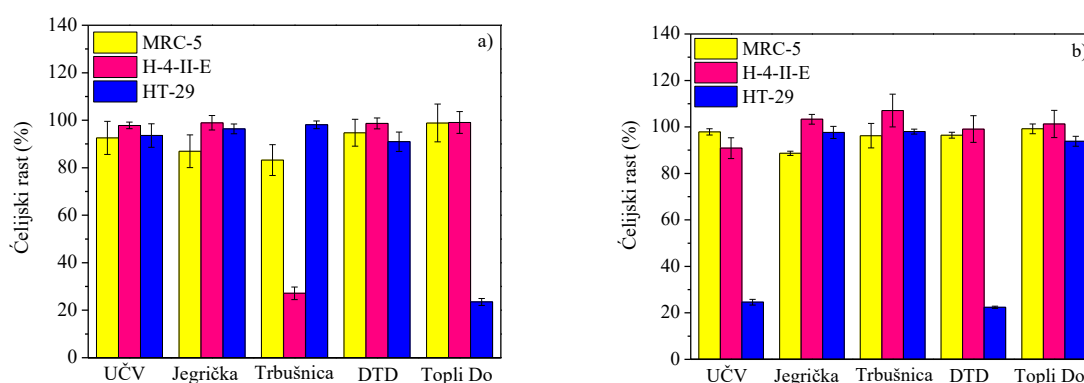
**Slika 91.** Uticaj MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i njihove smeše u UČV na rast odabranih ćelijskih linija

Nakon fotolize/fotokatalize smeše MET-PRO u različitim prirodnim vodama došlo je do formiranja velikog broja intermedijera, od kojih su neki ispoljili toksične efekte (slika 82). Nakon 90 min direktne fotolize, MET-PRO smeša je i dalje bila prisutna u rastvoru, jer do značajnije razgradnje i mineralizacije nije došlo (slike 72 i 80). Na rast MRC-5 ćelijske linije uticale su sve dobijene smeše osim one u Topli Do vodi. Inhibicija rasta MRC-5 ćelijske linije je bila različita u različitim vodama dobijenim nakon direktne fotolize i povećavala se sledećim redosledom: DTD < UČV < Jegrička < Trbušnica (slika 82a). Smeša MET-PRO dobijena nakon fotolize u Trbušnici je inhibirala rast ćelija hepatokarcinoma pacova (H-4-II-E), izazivajući visoku toksičnost, odnosno inhibicija rasta ćelijskih linija je bila 72,9% što ukazuje na visoku hepatotoksičnost. Veća toksičnost u odnosu na druge prirodne vode nastala je verovatno zbog akumulacije hloridnih jona ( $264 \text{ mg/dm}^3$ ) u Trbušnici. Jonski sastav je procenjen za smeše koje su pokazale visoku toksičnost, radi objašnjenja njihovog ukupnog uticaja koji mogu imati na ove složene sisteme (Tavakkoli i dr., 2010). Ovi joni verovatno potiču od PRO molekula koji je, kao što je pomenuto, indukovao inhibiciju rasta ćelijskih linija, sam i u smeši sa MET (slika 81). Važno je napomenuti da su u smeši u Trbušnici nakon fotolize detektovane veće količine acetata ( $123,9 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ), što ukazuje na njihovu moguću ulogu u toksičnosti (Uzelac i dr., 2022). Dobijena smeša MET-PRO u različitim vodama je

blago inhibirala rast ćelijske linije HT-29, osim u slučaju Topli Do vode gde je inhibicija rasta ćelija iznosila 76,5%. Visoke koncentracije hloridnih ( $126,0 \text{ mg/dm}^3$ ) i acetatnih ( $51,8 \text{ mg/dm}^3$ ) jona su detektovane nakon fotolize u ovoj smeši i oni su u kombinaciji sa formiranim intermedijerima najverovatnije doveli do značajne toksičnosti.

Smeše dobijene nakon fotokatalitičke razgradnje su izazvale blagu (0,8–11,3%) inhibiciju rasta ćelijske linije humanih fetalnih pluća MRC-5 (slika 82b). Prema ćelijskoj liniji jetre pacova (H-4-II-E) primećena je stimulacija rasta ćelija (1,2–7,0%) u smešama Jegričke, Trbušnice i Topli Do vode, dok je blaga inhibicija rasta primećena kod UČV i DTD vode. U slučaju ćelijske linije debelog creva (HT-29) u Jegričkoj, Trbušnici i Topli Do vodi uočena je blaga inhibicija rasta ćelija (2,0–6,2%). Značajno veća toksičnost smeša dobijenih nakon fotorazgradnje dobijena je u UČV i DTD vodi (slika 82b). Ovo je verovatno bila posledica različitih mehanizama razgradnje u prisustvu različitog jonskog sastava voda (tabela 8), što ukazuje na nastanak specifičnih jonskih proizvoda. U UČV i DTD, koncentracije jona su nakon razgradnje bile niske (tabela 8), što ukazuje na veću toksičnost formiranih intermedijera jer je inhibicija rasta HT-29 ćelija bila je 75,4% u UČV i 77,6% u DTD.

Može se zaključiti da su fotoliza i fotokataliza dovele do stvaranja manje toksičnih proizvoda razgradnje u Jegričkoj, u poređenju sa drugim prirodnim vodama (slika 92). Takođe, efikasnost razgradnje (slika 86) i mineralizacije (slika 90) u prisustvu fotokatalizatora ukazala je na visoku efikasnost procesa, ali i na neophodnost praćenja toksičnosti formiranih intermedijera razgradnje kao i jonskih produkata.

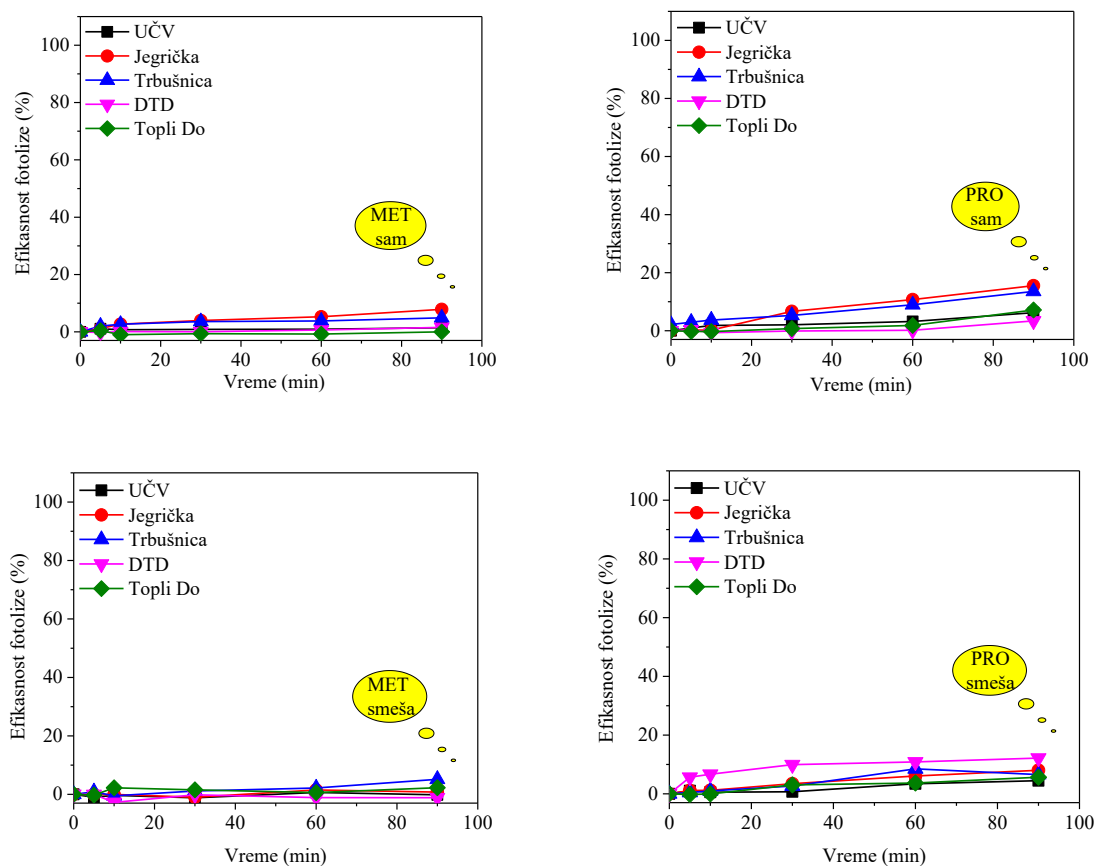


**Slika 92.** Uticaj smeše MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) u različitim prirodnim vodama nakon 90 min fotolize (a) i fotokatalize primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) (b) pod uticajem LED zračenja na rast odabranih ćelijskih linija

## 4.4. Efikasnost fotorazgradnje MET i PRO u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem SSZ

### 4.4.1. Efikasnost fotolize MET, PRO i njihove smeše pod uticajem SSZ

Fotoliza MET, PRO i njihove smeše ispitana je u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem SSZ u pomenutim prirodnim vodama (Jegrička, Trbušnica, DTD i Topli Do), a kao kontrolni rastvor korišćena je UČV (slika 93). Efikasnost fotolize za sam MET i PRO bila je veća u prirodnim vodama, pri čemu se razgradilo do 7,9% MET i do 15,5% PRO. Pod uticajem SSZ, efikasnost fotolize se u MET-PRO smeši nešto smanjila, i u tom slučaju je najveća efikasnost razgradnje bila 5,1% za MET i 12,2% za PRO. Direktna fotoliza samih MET i PRO je bila slična primenom LED (slika 82) i primenom SSZ (slika 93). Sa druge strane, u MET-PRO smeši efikasnija razgradnja je postignuta primenom LED zračenja, koje ima veću energiju od SSZ. Kako se ovi  $\beta$ -blokatori često detektuju u smeši u životnoj sredini neophodno je predložiti održivi tretman otpadnih voda kako bi se ova FAJ uspešno uklonila.

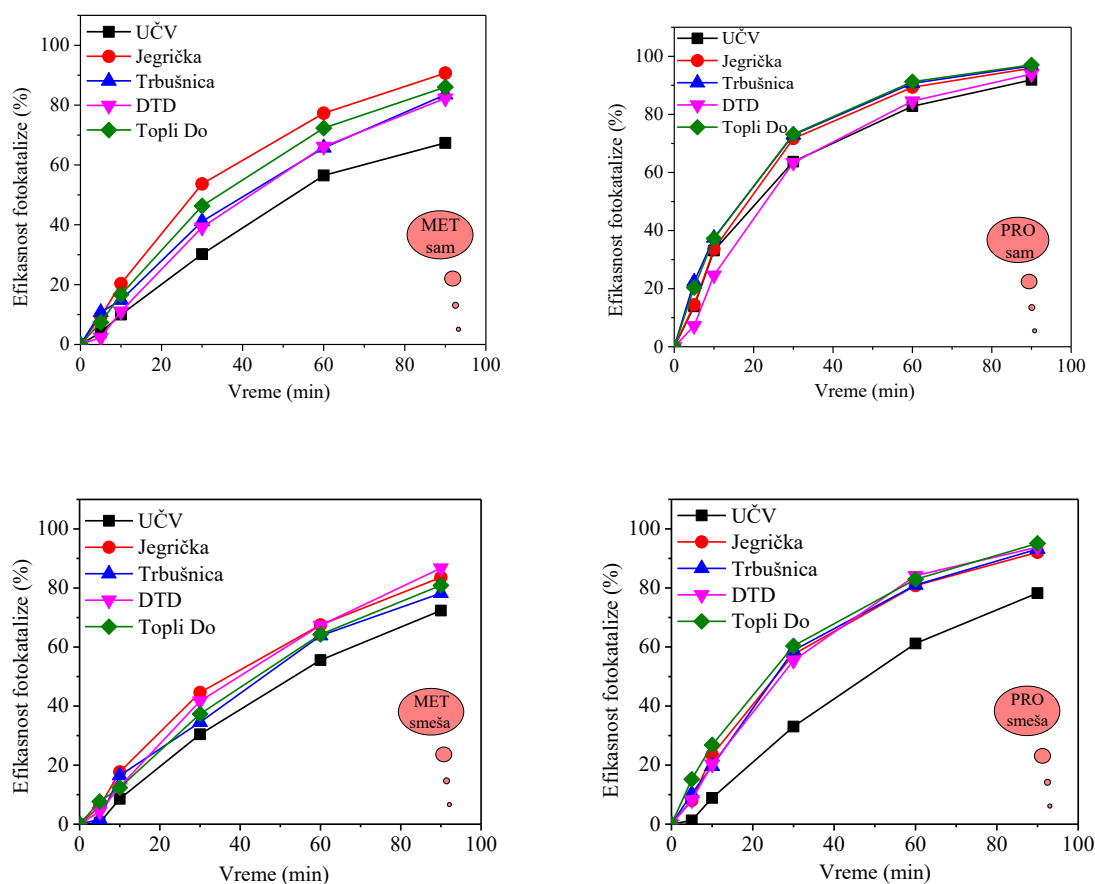


**Slika 93.** Efikasnost direktne fotolize MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i njihove smeše u različitim prirodnim vodama pod uticajem SSZ



#### 4.4.2. Efikasnost fotokatalize MET, PRO i njihove smeše pod uticajem SSZ

Kako je fotokatalitička razgradnja MET i PRO ispitana korišćenjem ZnO pod uticajem LED zračenja (poglavlje 4.3.3), takođe je ispitana efikasnost razgradnje ovih  $\beta$ -blokatora pod uticajem SSZ. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje samog MET u UČV je 67,4%, dok je efikasnost razgradnje u smeši veća, 72,4% nakon 90 min ozračivanja (slika 94). Efikasnost fotokatalitičke razgradnje bila je veća u prirodnim vodama (u slučaju kada je MET sam i u smeši). Joni, koji su prisutni u prirodnim vodama kao što su npr. hloridni, magnezijumovi, nitrati i kalcijumovi joni, mogu da ubrzaju razgradnju MET (Sanches i dr., 2011). Pošto su ovi joni detektovani u korišćenim prirodnim vodama (tabela 8), veća efikasnost fotorazgradnje MET u prirodnim vodama je u dobroj korelaciji sa literaturnim podacima. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje samog PRO u UČV je 91,9% i 78,2% u smeši, dok je u slučaju prirodnih voda efikasnost razgradnje bila slična, 97,0% sam i 95,1% u smeši. Značajno niža efikasnost fotokatalitičke razgradnje PRO u smeši u UČV, čak 13,7%, može se pripisati mnogo većim svojstvima reaktivnosti MET, što će detaljno biti objašnjeno korišćenjem H-BDE vrednosti, što rezultira manjom razgradnjom PRO kada su ova dva  $\beta$ -blokatora u smeši. Ukoliko se uporedi fotokatalitička razgradnja MET i PRO primenom LED (slika 86) i SSZ (slika 94) uočavamo da se kada su sami, MET brže razgrađuje primenom LED zračenja. Sa druge strane, efikasnija razgradnja PRO je postignuta primenom SSZ, čemu može doprineti kombinacija SSZ i jona prisutnih u prirodnim vodama (Uzelac i dr., 2023). Kada se nalaze u smeši, efikasnija razgradnja je postignuta primenom LED zračenja.



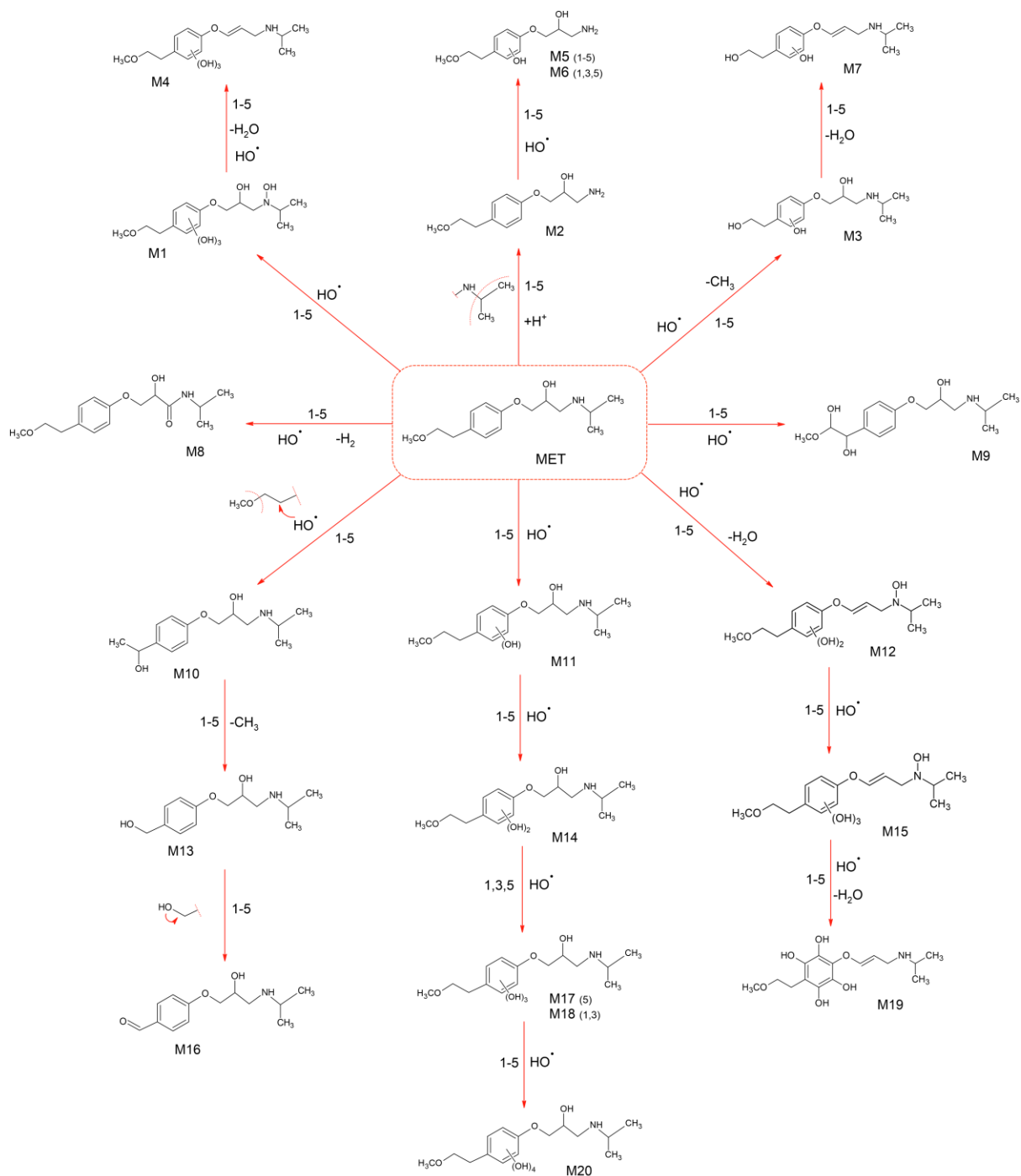
**Slika 94.** Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MET ( $0,05\text{mmol/dm}^3$ ), PRO ( $0,05\text{mmol/dm}^3$ ) i njihove smeše primenom ZnO ( $1,0\text{ mg/cm}^3$ ) u različitim prirodnim vodama pod uticajem SSZ

#### 4.4.3. Identifikacija intermedijera formiranih nakon fotokatalize MET-PRO smeše pod uticajem SSZ u različitim prirodnim vodama

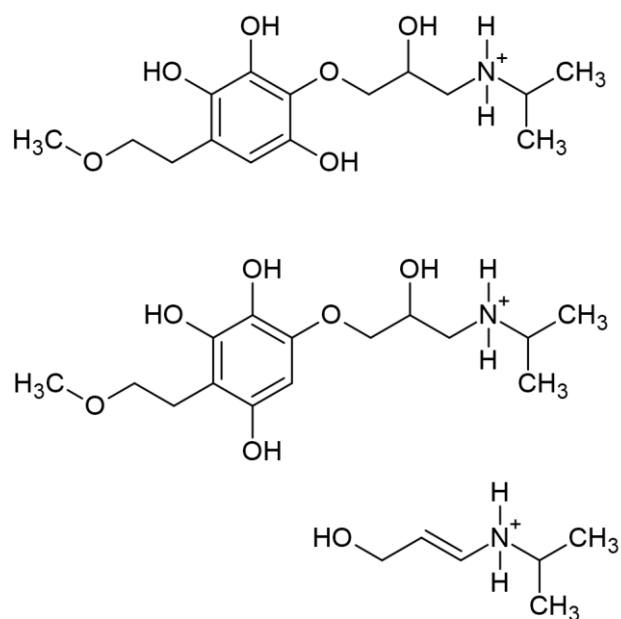
Intermedijeri formirani nakon fotokatalize MET-PRO smeše u različitim prirodnim vodama su identifikovani korišćenjem UHPLC–LTQ OrbiTrap MS tehnike i predloženi su putevi razgradnje za MET i PRO (slike 95 i 97). Mehanizam fotokatalitičke razgradnje je analiziran za intermedijere koji su formirani pod uticajem SSZ. Kako AOPs teže ka praktičnoj primeni i upotrebi solarnog zračenja, SSZ je izabrano za dalja ispitivanja. Takođe, efikasnost fotorazgradnje MET-PRO smeše je bila slična primenom obe vrste zračenja (slike 86 i 94). Tokom fotokatalitičke razgradnje MET detektovano je dvadeset intermedijera (tabele 11 i 12), dok je u slučaju PRO detektovano sedamnaest intermedijera (tabele 13 i 14). Različiti intermedijeri su formirani u zavisnosti od uzorka vode, kao što je prikazano na slikama 95 i 97. Neki od ovih intermedijera su već bili predloženi u literaturi (Armaković i dr., 2015; Romero i

dr., 2013; Yang, i dr., 2010b) a veliki broj struktura intermedijera je u ovoj *Doktorskoj disertaciji* predložen po prvi put.

Rezultati predstavljeni na slici 85 prikazuju deset intermedijera MET koji su prethodno detektovani i deset novih (M1, M3–8, M12, M15, M19) predloženih intermedijera. Na ovoj slici, predloženi su putevi nastajanja i razgradnje ovih intermedijera. Napadom  $\cdot\text{OH}$  na MET dolazi do formiranja intermedijera M1, iz kojeg daljom reakcijom sa  $\cdot\text{OH}$  i apstrakcijom  $\text{H}_2\text{O}$  nastaje M4. Oksidativni napad na dimetilaminski deo MET dovodi do formiranja M2 (Romero i dr., 2013). Nakon napada  $\cdot\text{OH}$  na M2, dolazi do formiranja intermedijera M5 i M6.  $\cdot\text{OH}$  napad i odvajanje metil grupe dovode do formiranja M3, a dalje apstrakcijom  $\text{H}_2\text{O}$  nastaje M7. Intermedijer M8 nastaje oksigenacijom i napadom  $\cdot\text{OH}$  sa istovremenom apstrakcijom vodonika. Intermedijer M9 ima  $M_r = 299$ , što je za 32 jedinice mase veće u odnosu na  $M_r$  za MET. To implicira da je M9 dihidroksi MET derivat (Armaković i dr., 2015). Prisustvo fragmenata jona 159 u  $\text{MS}^2$  spektru MET i  $\text{MS}^3$  spektru M10 ukazuje na očuvan aromatični prsten MET. Fragmentacija MET je poznata u literaturi, gde  $m/z$  159 odgovara gubitku 109 ( $18 + 42 + 17 + 32$ ) jedinica mase: voda, propen i amonijak se gube sa desne strane, a metanol sa leve strane lanca. M10 koji nastaje reakcijom eliminacije, predstavlja ili 1-[4-(1-hidroksietil)fenoksi]-3-(propan-2-ilamino)propan-2-ol ili njegov 2-hidroksietil izomer (Romero i dr., 2013; Slegers i dr., 2006). M13 odgovara jedinjenju sa  $M_r = 239$ , što znači da se metil grupa gubi kod intermedijera M10, što dovodi do formiranja M13. Oksidacijom M13 nastaje M16. Vezivanjem  $\cdot\text{OH}$  za benzenov prsten MET molekula, intermedijeri M11 mono-, M14 di-, M17, M18 tri- (moguće konformacije ovih intermedijera su predstavljene na slici 96) i M20 tetra-hidroksi su detektovani. Ovi intermedijeri su takođe detektovani u drugim studijama razgradnje MET (Abramović i dr., 2011; Romero i dr., 2013; Yang, i dr., 2010a). Intermedijer M12 nastaje vezivanjem  $\cdot\text{OH}$  za benzenov prsten i za azot na desnom lancu, sa istovremenim gubitkom  $\text{H}_2\text{O}$ . Daljim napadom  $\cdot\text{OH}$  nastaje M15.  $\cdot\text{OH}$  napadom na M15, i apstrakcijom  $\text{H}_2\text{O}$  formira se intermedijer M19. Intermedijeri M12, M15 i M19 nisu ranije detektovani kao ni predloženi putevi razgradnje.



**Slika 95.** Mehanizam fotokatalitičke razgradnje MET ( $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u: Učv (1), Jegričkoj (2), Trbušnici (3), DTD (4) i Topli Do (5) vodi predložen korišćenjem UHPLC-LTQ OrbiTrap MS. Intermedijeri detektovani nakon 90 min



Hemijska formula:  $C_6H_{14}NO^+$

Tačna masa: 116,10699

**Slika 96.** *Moguće konformacije M17 i M18 intermedijera predloženih korišćenjem UHPLC-LTQ OrbiTrap MS*

**Tabela 11.** Podaci HRMS and MS fragmentacije za MET (0,2 mmol/dm<sup>3</sup>) i intermedijere detektovane tokom njegove fotorazgradnje primenom primenom ZnO (1,0 mg/cm<sup>3</sup>), predloženi korišćenjem UHPLC–LTQ OrbiTrap MS tehnike. Intermedijeri detektovani nakon 90 min

Oznaka pika	t <sub>R</sub> , min	Molekulska formula	Pronađena masa, m/z	Tačna masa, m/z	Δ ppm	MS <sup>2</sup> fragmenti, m/z (% osnovni pik)	MS <sup>3</sup> fragmenti, m/z (% osnovni pik)	MS <sup>4</sup> fragmenti, m/z (% osnovni pik)
MET	4,79	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	268,19067	268,19072	0,20	98(19), <b>116</b> (100), 121(21), 159(40), 191(98), 218(42), 226(23)	56(57), 72(35), <b>74</b> (100), 98(11)	53(48), <b>56</b> (100), 61(29), 130(27), 150(29)
M1	1,66	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>	332,17038	332,17034	0,12	<b>314</b> (100), 315(13)	210(4), 264(10), 268(7), 282(92), <b>296</b> (100)	182(3), <b>210</b> (100), 236(5), 264(15), 268(15)
M2	3,78	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	226,14377	226,14387	-0,43	74(54), 121(66), 176(22), 177(9), 191(20), <b>194</b> (100), 195(12)	74(39), <b>121</b> (100), 147(5), 150(74), 176(5)	91(7), <b>93</b> (100), 103(9)
M3	2,93	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	270,16999	270,17009	-0,39	116(15), 175(34), 193(9), 210(17), 234(6), <b>252</b> (100), 253(15)	116(22), 147(11), <b>175</b> (100), 192(6), 210(49), 234(19)	119(10), 129(38), 133(8), <b>147</b> (100), 157(12)
M4	3,65	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	298,16490	298,16502	-0,39	<b>238</b> (100), 240(4), 243(8), 278(10), 279(5), 280(3), 281(4)	116(23), 133(22), 161(78), 178(14), <b>196</b> (100), 220(33)	123(17), 133(32), 149(15), <b>161</b> (100), 178(43)
M5	3,77	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	242,13869	242,13885	-0,67	98(13), 116(25), <b>144</b> (100), 172(40), 182(13), 200(65), 224(30)	56(4), 58(5), 72(6), 88(23), <b>98</b> (100), 100(65), 102(31)	<b>56</b> (100), 81(9)
M6	3,90	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	242,13869	242,13882	-0,56	116(30), <b>144</b> (100), 172(41), 200(62), 223(18), 224(51), 225(21)	58(8), 72(6), 88(22), <b>98</b> (100), 100(72), 102(27)	<b>56</b> (100), 96(6), 104(5), 108(5), 129(6)
M7	2,92	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	252,15942	252,15955	-0,51	98(7), 116(21), 147(14), <b>175</b> (100), 176(12), 210(49), 234(13)	119(12), 129(42), 133(10), <b>147</b> (100), 157(12)	91(22), 105(16), 117(7), <b>119</b> (100), 129(32)
M8	3,45	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	282,16999	282,17016	-0,62	116(88), 145(96), 167(75), <b>205</b> (100), 240(62), 252(63), 264(50)	131(9), <b>145</b> (100), 173(19)	115(6), <b>117</b> (100), 127(5), 145(3)
M9	3,58	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	300,18055	300,18060	-0,18	<b>238</b> (100), 239(10)	116(21), 133(20), 161(75), 178(16), <b>196</b> (100), 220(33)	74(64), 123(27), 133(33), <b>161</b> (100), 178(35)
M10	3,25	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	254,17507	254,17517	-0,40	98(10), 116(36), 159(23), <b>177</b> (100), 178(11), 212(28), 236(8)	131(11), 133(3), 141(3), <b>159</b> (100)	117(9), 129(19), <b>131</b> (100), 141(42), 144(24)
M11	3,10	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	284,18564	284,18580	-0,58	<b>116</b> (100), 133(14), 175(19), 207(30), 224(20), 248(14), 266(12)	56(68), 72(57), <b>74</b> (100), 98(8)	53(19), <b>56</b> (100), 70(36), 89(18), 96(21)
M12	4,12	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	298,16490	298,16496	-0,20	225(9), 243(6), 248(26), 266(54), 267(8), <b>280</b> (100), 281(17)	205(3), 206(5), 220(23), <b>248</b> (100), 250(11), 252(5)	149(19), 176(22), 205(26), 206(30), <b>218</b> (100)
M13	1,75	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	240,15942	240,15941	0,06	98(21), 116(65), 133(70), <b>163</b> (100), 192(17), 198(38), 222(17)	105(15), <b>133</b> (100), 145(21)	91(4), <b>105</b> (100), 107(8), 115(6)
M14	3,93	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	300,18055	300,18070	-0,50	116(37), 117(3), <b>223</b> (100), 224(13), 282(5)	98(4), 102(5), <b>116</b> (100), 146(10), 205(3)	<b>98</b> (100)
M15	3,85	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	314,15981	314,15972	0,29	268(8), 282(6), <b>286</b> (100), 287(11), 296(19), 297(3)	184(11), 194(15), <b>212</b> (100), 216(7), 244(9), 254(9)	110(28), 140(22), 156(24), 168(23), <b>184</b> (100)
M16	3,07	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	238,14377	238,14388	-0,45	74(13), 116(22), 133(24), 161(80), 178(14), <b>196</b> (100), 220(28)	74(65), 123(24), 133(36), 149(17), <b>161</b> (100), 178(37)	<b>105</b> (100), 133(50)
M17	2,27	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	316,17546	316,17533	0,42	<b>116</b> (100), 132(20), 254(54), 256(39), 272(66), 284(49), 300(28)	56(10), 72(100), 74(21)	NA
M18	2,52	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	316,17546	316,17538	0,25	<b>116</b> (100), 132(20), 254(54), 256(39), 272(66), 284(49), 300(28)	56(10), 72(100), 74(21)	NA
M19	2,61	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	314,15981	314,15986	-0,14	<b>282</b> (100), 283(11), 296(7)	210(33), 212(19), 226(67), 240(32), <b>252</b> (100), 254(37)	138(19), 166(37), 192(27), 208(35), <b>210</b> (100)
M20	3,32	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>	332,17038	332,17034	0,11	282(31), 283(4), 296(29), 297(4), 300(3), <b>314</b> (100), 315(12)	<b>282</b> (100), 296(31)	210(37), 226(64), 240(40), <b>252</b> (100), 254(41)

NA – Nije detektovan.

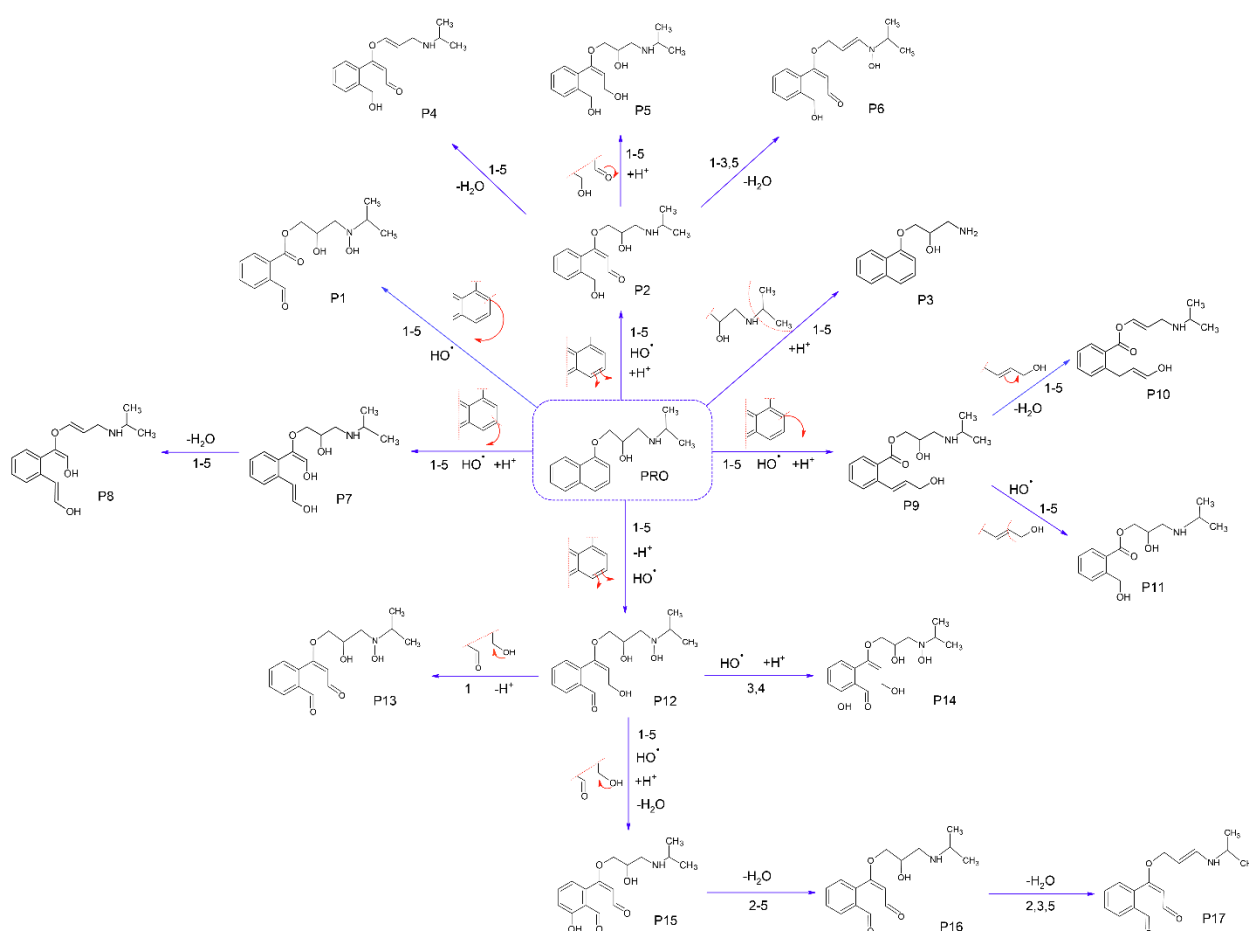
**Tabela 12.** Prisustvo/odsustvo intermedijera nakon fotorazgradnje MET

Oznaka pika	UČV	Jegrička	Trbušnica	DTD	Topli Do
MET	+	+	+	+	+
M1	+	+	+	+	+
M2	+	+	+	+	+
M3	+	+	+	+	+
M4	+	+	+	+	+
M5	+	+	+	+	+
M6	+	–	+	–	+
M7	+	+	+	+	+
M8	+	+	+	+	+
M9	+	+	+	+	+
M10	+	+	+	+	+
M11	+	+	+	+	+
M12	+	+	+	+	+
M13	+	+	+	+	+
M14	+	+	+	+	+
M15	+	+	+	+	+
M16	+	+	+	+	+
M17	–	–	–	–	+
M18	+	–	+	–	–
M19	+	+	+	+	+
M20	+	+	+	+	+

M1–M20 intermedijeri; + označava detektovane, – označava nedetektovane intermedijere. Intermedijeri su detektovani u smešama dobijenim nakon 90 min ozračivanja.

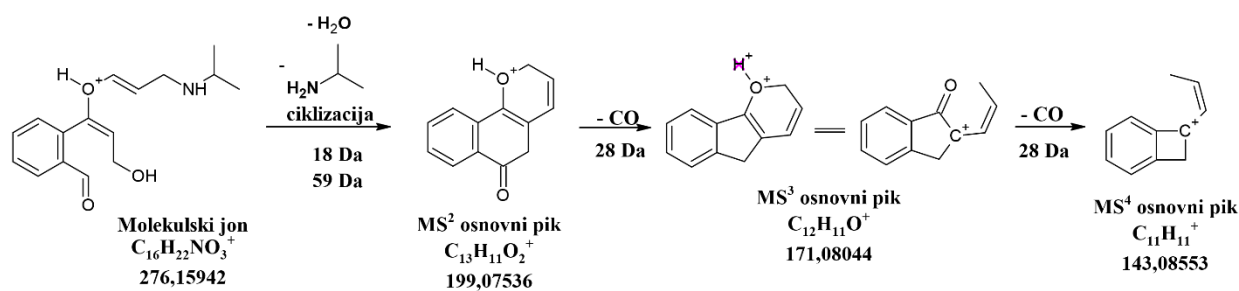
Slika 97 prikazuje sedam intermedijera PRO koji su prethodno detektovani i deset novih (P2–5, P7–11, P14) predloženih intermedijera. Takođe, predloženi su putevi nastajanja i razgradnje za ove intermedijere. P1 je identifikovan kao proizvod odvajanja aldehidne grupe PRO, pri čemu je \*OH napad takođe igrao važnu ulogu, vezujući se za atom azota (Chen i dr., 2019; Gao i dr., 2018). Intermedijeri P2, P3, P4 i P5 ranije nisu detektovani, dok je P6 detektovan (Chen i dr., 2019). P2 nastaje kao proizvod otvaranja benzenovog prstena u PRO. P4 (MS fragmentacija za intermedijer P4 predložena UHPLC-LTQ OrbiTrap MS je data na slici 98) i P6 su identifikovani kada intermedijer P2 izgubi molekul H<sub>2</sub>O. Redukcijom aldehidne grupe P2 nastaje alkoholna grupa na intermedijeru P5. Oksidativni napad na dimetilaminski deo PRO dovodi do stvaranja P3. Intermedijeri P7–P11 i P14 ranije nisu detektovani, dok su P12, P13 i P15–P17 ranije predloženi u literaturi (Chen i dr., 2019; Gao i dr., 2018). \*OH napadom i otvaranjem benzenovog prstena PRO, detektovan je intermedijer P7

iz kojeg je apstrakcijom  $\text{H}_2\text{O}$  nastao P8. Otvaranjem benzenovog prstena i napadom  $\cdot\text{OH}$  formira se P9. Premeštanjem veze na intermedijeru P9, nastaje P10, a napadom  $\cdot\text{OH}$  i gubitkom metil alkohola formira se P11. Nakon još jedne hidroksilacije i otvaranje benzenovog prstena PRO, nastaje intermedijer P12. Intermedijer P13 nastaje iz P12 oksidacijom alkoholne u aldehydnu grupu.  $\cdot\text{OH}$  napad na P12 dovodi do formiranja intermedijera P14. Od P12, napadom  $\cdot\text{OH}$  i apstrakcijom  $\text{H}_2\text{O}$ , kao proizvod oksidacije nastaje intermedijer P15. P16 nastaje iz P15 preko apstrakcije  $\text{H}_2\text{O}$ . Nakon toga, intermedijer P17 nastaje iz P16 takođe preko apstrakcije  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Slika 97.** Mehanizam fotokatalitičke razgradnje PRO ( $0,2 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u: UčV (1), Jegričkoj (2), Trbušnici (3), DTD (4) i Topli Do (5) vodi predložen korišćenjem UHPLC-LTQ OrbiTrap MS. Intermedijeri detektovani nakon 90 min





**Slika 98.** MS fragmentacija za intermedijer P4 predložena korišćenjem UHPLC-LTQ OrbiTrap MS

Kompjuterska analiza i proračuni H-BDE vrednosti su doprineli razumevanju mehanizma razgradnje MET (slika 95) i PRO (slika 97). Mehanizam autooksidacije je važan put razgradnje za organska FAJ. Podložnost molekula ovom mehanizmu može se predvideti izračunavanjem H-BDE vrednosti. Vrednosti H-BDE u opsegu između 70 kcal/mol i 85 kcal/mol ukazuju na to da bi FAJ mogla biti podložna mehanizmu autooksidacije. Vrednosti veće od 90 kcal/mol mogu se smatrati stabilnim kada je u pitanju autooksidacija i stvaranje potencijalno genotoksičnih nečistoća.

Rezultati predstavljeni na slici 99 pokazuju da MET i PRO nisu podložni mehanizmu autooksidacije. Međutim, postoji relativno značajna razlika u najnižim vrednostima H-BDE kada se uporede MET i PRO. Naime, najniža H-BDE vrednost MET (94,96 kcal/mol) je za 2,69 kcal/mol niža od najniže H-BDE vrednosti PRO (97,65 kcal/mol). Nešto niža najniža H-BDE vrednost u slučaju MET ukazuje na to da je ovaj molekul skloniji oslobađanju atoma vodonika, što ga čini reaktivnijim pri reakciji sa <sup>•</sup>OH u poređenju sa PRO. Ova tvrdnja je u skladu sa rezultatima dobijenim UHPLC-LTQ OrbiTrap MS (slike 95 i 97 i tabele 11 i 13), koji jasno pokazuju veći broj intermedijera sa OH grupama u slučaju fotorazgradnje MET. Ovo molekularno mesto (slika 99, 94,96 kcal/mol) sa najnižom H-BDE vrednošću, može biti mesto gde bi mehanizam razgradnje mogao da počne. Niža najniža vrednost H-BDE u slučaju MET takođe ide u prilog činjenici da u slučaju razgradnje MET (slika 95) nastaje veći broj intermedijera razgradnje u poređenju sa PRO (slika 97).

**Tabela 13.** Podaci HRMS and MS fragmentacije za PRO (0,2 mmol/dm<sup>3</sup>) i intermedijere detektovane tokom njegove fotorazgradnje primenom ZnO (1,0 mg/cm<sup>3</sup>), predloženi korišćenjem UHPLC–LTQ OrbiTrap MS tehnike. Intermedijeri detektovani nakon 90 min

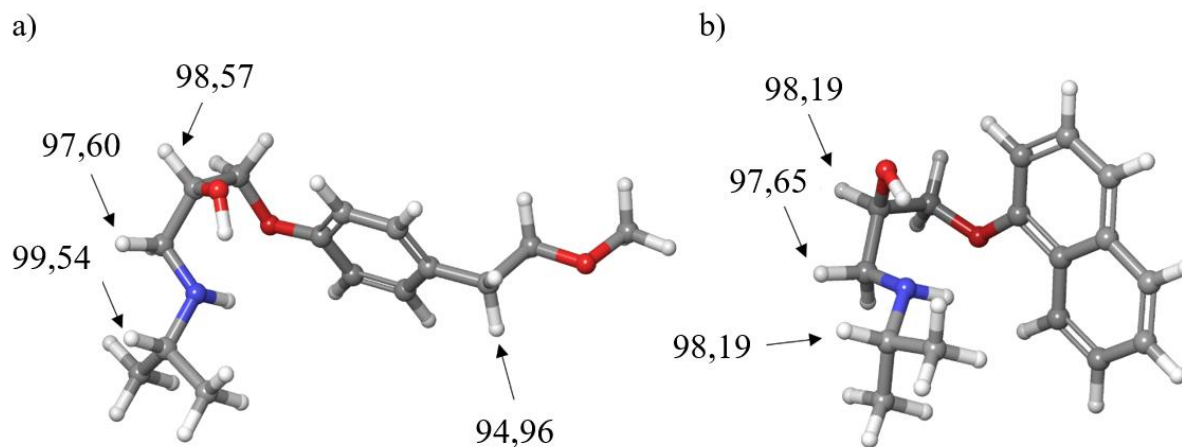
Oznaka pika	t <sub>R</sub> , min	Molekulska formula	Pronađena masa, m/z	Tačna masa, m/z	Δ ppm	MS <sup>2</sup> fragmenti, m/z (% osnovni pik)	MS <sup>3</sup> fragmenti, m/z (% osnovni pik)	MS <sup>4</sup> fragmenti, m/z (% osnovni pik)
PRO	6,27	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	260,16451	260,16470	-0,75	86(6), 98(17), 116(81), 157(34), <b>183</b> (100), 184(14), 218(15)	141(23), 153(12), <b>155</b> (100), 165(47), 168(6)	115(71), 127(10), <b>129</b> (100), 155(35), 213(3)
P1	1,97	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	282,13360	282,13360	-0,01	98(15), 145(17), 149(21), 222(12), 252(12), <b>264</b> (100), 265(19)	114(11), 188(9), 189(7), 206(9), 222(51), <b>246</b> (100)	<b>145</b> (100), 173(49), 200(50), 213(48), 228(58)
P2	1,41	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	294,16999	294,16999	-0,03	<b>276</b> (100), 277(12)	98(14), 116(48), 157(5), 173(37), <b>199</b> (100), 234(18)	153(10), 157(19), <b>171</b> (100), 181(55), 184(18)
P3	5,42	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	218,11756	218,11775	-0,89	74(70), 157(16), 158(3), <b>183</b> (100), 184(14), 201(4), 203(53)	141(24), 153(11), <b>155</b> (100), 165(47), 168(5)	115(26), 127(26), <b>129</b> (100), 153(16), 155(75)
P4	1,41	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	276,15942	276,15958	-0,57	116(76), 173(44), <b>199</b> (100), 200(52), 235(93), 246(35), 258(36)	153(8), 157(17), 169(6), <b>171</b> (100), 181(53), 184(13)	128(6), 129(8), <b>143</b> (100), 153(43)
P5	7,02	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	296,18564	296,18590	-0,89	<b>144</b> (100), 145(5), 268(4), 278(20), 279(4)	58(8), 74(5), 88(3), 100(72), <b>102</b> (100)	56(13), 57(58), <b>58</b> (100), 74(61), 84(36)
P6	2,42	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	292,15434	292,15433	0,03	114(3), 116(43), 159(6), 246(7), 272(5), <b>274</b> (100), 275(20)	<b>114</b> (100), 187(31), 199(45), 216(89), 232(53), 246(80)	69(18), 70(75), <b>72</b> (100), 84(32), 96(56)
P7	2,14	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	294,16999	294,17005	-0,23	116(16), 199(4), 274(3), <b>276</b> (100), 277(13)	98(11), 116(52), 173(35), <b>199</b> (100), 201(13), 234(12)	157(7), 169(7), <b>171</b> (100), 181(32), 184(14)
P8	4,09	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	276,15942	276,15963	-0,75	102(95), 116(44), 157(57), 173(43), 181(38), 199(37), <b>258</b> (100)	100(25), 102(36), 183(17), 199(17), <b>216</b> (100), 240(27)	157(29), 168(15), <b>169</b> (100), 181(30), 199(22)
P9	3,65	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	294,16999	294,17030	-1,08	274(5), <b>276</b> (100), 277(14)	98(13), 116(48), 173(38), <b>199</b> (100), 234(17), 258(15)	153(8), 157(17), <b>171</b> (100), 181(48), 184(20)
P10	4,45	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	276,15942	276,15941	0,03	102(91), 116(48), 157(58), 173(45), 181(38), 199(48), <b>258</b> (100)	100(17), 102(30), 183(15), 199(12), <b>216</b> (100), 240(22)	157(27), 168(10), <b>169</b> (100), 181(22), 199(17)
P11	3,45	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	268,15434	268,15461	-1,04	98(8), 116(22), 145(24), <b>191</b> (100), 192(12), 226(42), 250(14)	<b>145</b> (100), 159(4)	91(3), 115(22), <b>117</b> (100), 127(13), 145(9)
P12	0,92	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	310,16490	310,16497	-0,23	<b>292</b> (100), 293(13)	114(17), 197(8), 199(13), 214(8), 215(12), <b>274</b> (100)	114(94), 171(72), 173(36), <b>199</b> (100), 232(63)
P13	1,09	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	308,14925	308,14921	0,14	116(48), 134(9), 264(8), 278(7), <b>290</b> (100), 291(22), 292(9)	98(18), 114(10), <b>116</b> (100), 131(15), 262(80), 272(65)	56(30), <b>72</b> (100), 74(67), 98(5), 220(3)
P14	0,92	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	326,15981	326,15978	0,10	290(4), <b>308</b> (100), 309(15)	114(8), 116(8), 248(10), 262(9), 266(6), <b>290</b> (100)	<b>114</b> (100), 185(65), 248(67), 262(79), 272(44)
P15	4,25	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>	308,14925	308,14922	0,09	98(28), 116(68), 131(15), 134(99), 175(22), <b>290</b> (100), 291(18)	<b>98</b> (100), 114(11), 116(29), 230(8), 232(6), 248(16)	<b>56</b> (100), 81(4)
P16	5,53	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	292,15434	292,15452	-0,62	116(8), 232(4), 250(11), 273(4), <b>274</b> (100), 275(17)	131(31), 146(3), 159(27), 188(25), <b>232</b> (100)	131(65), 146(9), 159(75), 186(7), <b>188</b> (100)
P17	4,59	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	274,14377	274,14420	-1,55	102(28), 114(27), <b>116</b> (100), 157(20), 173(19), 199(18), 258(38)	56(11), <b>72</b> (100), 74(18), 98(4)	NA

NA – Nije detektovan.

**Tabela 14.** Prisustvo/odsustvo intermedijera nakon fotorazgradnje PRO

Oznaka pika	UČV	Jegrička	Trbušnica	DTD	Topli Do
PRO	+	+	+	+	+
P1	+	+	+	+	+
P2	+	+	+	+	+
P3	+	+	+	+	+
P4	+	+	+	+	+
P5	+	+	+	+	+
P6	+	+	+	–	+
P7	+	+	+	+	+
P8	+	+	+	+	+
P9	+	+	+	+	+
P10	+	+	+	+	+
P11	+	+	+	+	+
P12	+	+	+	+	+
P13	+	–	–	–	–
P14	–	–	+	+	–
P15	+	+	+	+	+
P16	–	+	+	+	+
P17	–	+	+	–	+

P1–P17 intermedijeri; + označava detektovane, – označava nedetektovane intermedijere. Intermedijeri su detektovani u smešama dobijenim nakon 90 min ozračivanja.



**Slika 99.** Geometrijski optimizovane strukture MET (a) i PRO (b) zajedno sa njihovim H-BDE vrednostima nižim od 100 kcal/mol

#### 4.4.4. Efikasnost mineralizacije MET-PRO smeše pod uticajem SSZ

Efikasnost mineralizacije je ispitana u svim sistemima (direktna fotoliza/fotokataliza) da bi se utvrdilo da li se MET-PRO razgrađuju i mineralizuju (Rosal i dr., 2008). HPK merenja su pokazala da je efikasnost mineralizacije bila <2,9% u smešama MET-PRO dobijenim nakon direktne fotolize u šaržnom reaktoru (tabela 15), što je i očekivano zbog neefikasnosti direktne fotolize (slika 93). U slučaju fotokatalize, efikasnost mineralizacije je bila veća. U UČV je bila najniža 51,1%, dok je u prirodnim vodama bila u rasponu od 58,0% do 69,3% (tabela 15).

**Tabela 15.** HPK i efikasnost mineralizacije smeša MET (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) i PRO (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) korišćenjem ZnO (1,0 mg/cm<sup>3</sup>) u različitim prirodnim vodama pod uticajem SSZ. Izračunato nakon 90 min ozračivanja

Proces	Uzorak vode	HPK (mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )	Mineralizacija (%)
<b>Direktna fotoliza</b>	UČV	87,76	2,8
	Jegrička	74,20	1,2
	Trbušnica	117,94	0,7
	DTD	90,69	2,9
	Topli Do	86,45	2,4
<b>Fotokataliza</b>	UČV	43,99	51,1
	Jegrička	26,91	64,1
	Trbušnica	36,16	69,3
	DTD	30,84	66,8
	Topli Do	37,02	58,0

#### 4.4.5. Toksičnost MET, PRO i njihovih smeša dobijenih nakon fotorazgradnje u UČV i prirodnim vodama pod uticajem SSZ

Nakon detekcije intermedijera razgradnje, neophodno je ispitati toksičnost formiranih intermedijera na rast ćelijskih linija sisara MRC-5, H-4-II-E i HT-29 (slika 100). Takođe, upoređena je toksičnost formiranih intermedijera sa toksičnošću polaznih jedinjenja.

Pošto je smeša dobijena nakon fotorazgradnje složena, praktično je nemoguće identifikovati apsolutni doprinos svakog intermedijera ukupnoj toksičnosti. Međutim,

kompjuterska analiza svakog intermedijera, kombinovana sa *UHPLC-LTQ OrbiTrap MS* analizom prisustva intermedijera u svakoj vrsti vode (tabele 12 i 14), može se koristiti za procenu doprinosa svakog intermedijera ukupnoj toksičnosti.

Brojne studije su pokazale upotrebljivost atomističkih proračuna, posebno kvantno-molekulskih i klasičnih deskriptora, u predviđanju toksičnosti. Za ovu studiju, rezultati koje su objavile neke istraživačke grupe su posebno značajni. Naime, Parthasarathi i dr. (2003) i Sarkar i dr. (2006) su uspešno povezali elektrofilnost sa toksičnošću (Parthasarathi i dr., 2003; Sarkar i dr., 2006). Sa druge strane, Heipieper i Martinez (2018) i Khadikar i dr. (2002) su ukazali na značaj  $\log P$  parametra za korelaciju sa toksičnošću (Heipieper i Martínez, 2018; Khadikar i dr., 2002).

Oba gore pomenuta deskriptora su dobro definisana. Elektrofilnost je kvantno-molekulski deskriptor koji se može izračunati prema jednačini 48:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (48)$$

Gde je:

- $\mu$  – hemijski potencijal koji se može aproksimirati korišćenjem FMO kao  $1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})$ ;
- $\eta$  – hemijska tvrdoća i može se aproksimirati kao  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ .

Vrednosti elektrofilnosti i  $\text{Alog}P$  su izračunate za sve eksperimentalno identifikovane intermedijere (slike 95 i 97 i tabele 11 i 13) i ovi rezultati su predstavljeni u tabelama 16 i 17.

Energije FMO su dobijene nakon DFT proračuna na nivou teorije B3LYP/6-31G(d,p). Sa druge strane, razvijeno je nekoliko pristupa za procenu vrednosti  $\log P$ , uključujući takozvane  $\text{Alog}P$  i  $\text{Clog}P$  pristupe. Stoga, izračunali smo vrednosti  $\text{Alog}P$  prema Ghose i dr. (1998) (Ghose i dr., 1998), koji je dostupan za proračun u programu *Maestro*. Sledeći korak je bila korelacija između računskih i eksperimentalnih rezultata koji se odnose na toksičnost i prisustvo intermedijera u različitim prirodnim vodama, prikazanim u tabelama 12 i 14 i na slici 100.

**Tabela 16.** Vrednosti elektrofilnosti ( $\omega$ ) i  $AlogP$  vrednosti MET i njegovih intermedijera razgradnje

Jedinjenje	$\omega$	$AlogP$
MET	0,69	1,76
M1	0,46	1,27
M2	0,75	0,60
M3	0,66	1,08
M4	0,57	1,40
M5	0,56	0,33
M6	0,76	-0,27
M7	0,84	1,53
M8	0,75	1,32
M9	0,72	0,59
M10	0,80	1,41
M11	0,62	1,49
M12	0,55	1,99
M13	0,82	1,03
M14	0,47	1,22
M15	0,60	1,72
M16	1,53	1,39
M17-18	0,46	0,96
M19	0,51	1,13
M20	0,37	0,69
<b>Prosek</b>	<b>0,67</b>	<b>1,13</b>

Dobijeni rezultati pokazuju da su tip vode i smeše formiranih intermedijera usko povezane sa toksičnošću uzoraka. Testovi toksičnosti su prvo korišćeni za procenu toksičnosti MET, PRO i MET-PRO smeše, bez prisustva intermedijera razgradnje (slika 91). MET nije pokazao toksičnost ni prema jednoj od testiranih ćelijskih linija, što ukazuje da je PRO odgovoran za toksične efekte. S druge strane, PRO je izazvao inhibiciju rasta ćelija od 10,0% prema ćelijskoj liniji MRC-5 i 4,7% prema ćelijskoj liniji HT-29. PRO nije uticao na rast ćelijske linije H-4-II-E. MET-PRO smeša je izazvala inhibiciju rasta ćelija MRC-5 i HT-29 ćelijskih linija, dok je u slučaju ćelijske linije H-4-II-E uočen nedostatak hepatotoksičnog efekta. Pošto je PRO pokazao veću toksičnost, za razliku od MET, ovi rezultati potvrđuju veći doprinos PRO ukupnoj toksičnosti smeša (Cave i dr., 2006). Veći značaj PRO u pogledu toksičnosti potvrđuje i računarska analiza (tabele 16 i 17). Naime, vrednost elektrofilnosti je mnogo veća u slučaju PRO (1,02) nego kod MET (0,69). Takođe postoji velika razlika u vrednostima  $AlogP$  kada se uporede MET i PRO. Vrednost  $AlogP$  u slučaju MET iznosi 1,76, dok je  $AlogP$  PRO 2,54. Veće vrednosti elektrofilnosti i  $AlogP$  ukazuju na veće toksične

efekte. Što se tiče vrednosti elektrofilnosti, takođe je važno napomenuti da je prosečna vrednost ovog parametra mnogo veća u slučaju PRO (tabela 17), što dalje ide u prilog značajnijem doprinosu PRO ukupnom hepatotoksičnom efektu.

**Tabela 17.** Vrednosti elektrofilnosti ( $\omega$ ) i AlogP vrednosti PRO i njegovih intermedijera razgradnje

Jedinjenje	$\omega$	AlogP
PRO	1,02	2,54
P1	2,00	1,58
P2	1,50	0,56
P3	1,10	1,38
P4	1,68	1,00
P5	1,01	0,41
P6	1,27	1,32
P7	1,08	0,50
P8	1,04	0,95
P9	1,29	1,37
P10	1,45	2,08
P11	1,54	0,90
P12	1,65	1,09
P13	1,93	1,24
P14	2,00	0,82
P15	2,39	0,65
P16	2,21	0,92
P17	1,94	1,37
<b>Prosek</b>	<b>1,56</b>	<b>1,15</b>

Rezultati dobijeni za smeše nakon direktne fotolize pod uticajem SSZ u UČV (slika 100a), pokazali su antiproliferativni efekat čije su vrednosti bile 11,9% i 8,7% za ćelijske linije MRC-5 i HT-29, respektivno. Degradacioni proizvodi u Jegričkoj su izazvali inhibiciju rasta ćelija od 12,8% i 1,6% prema ćelijskim linijama MRC-5 i HT-29, dok je stimulacija rasta ćelija od 4,7% procenjena prema ćelijskoj liniji H-4-II-E. Degradacioni proizvodi dobijeni u Trbušnici su pokazali inhibiciju rasta svih ćelijskih linija u rasponu od 1,4–6,8%. Degradacioni proizvodi dobijeni u DTD nakon fotolize su ispoljili antiproliferativne efekte od 4,4% i 5,8% prema MRC-5 i HT-29 ćelijskim linijama, dok je rast ćelija od 4,6% primećen u slučaju H-4-II-E ćelijske linije. Primećena je značajna toksičnost degradacionih intermedijera Topli Do od 9,0% prema MRC-5, 22,7% prema H-4-II-E i 9,9% prema HT-29 ćelijskim linijama. Pošto je efikasnost fotolize bila niska, ove inhibicije rasta ćelija mogu se pripisati PRO (slika 91).

Određena je toksičnost detektovanih intermedijera fotokatalitičke razgradnje primenom SSZ i to računarskim proračunim i eksperimentalnim esejima. Kao što se može videti, degradacioni proizvodi dobijeni u UČV pokazali su hepatotoksični efekat prema svim ćelijskim linijama, koji je bio 5,0% prema MRC-5, 5,1% prema H-4-II-E i 6,9% prema HT-29 ćelijskim linijama. Prema rezultatima predstavljenim na slici 87 i tabeli 14, P13 intermedijer se formira samo u UČV, što ukazuje da se hepatotoksični efekat može pripisati ovom intermedijeru. Računarska analiza je takođe pokazala da je intermedijer P13 među međuproizvodima sa najvišim vrednostima elektrofilnosti, što dalje ide u prilog njegovoj toksičnosti.

Degradacioni proizvodi dobijeni nakon fotokatalize u Jegričkoj vodi su inhibirali rast ćelija za 11,0% prema ćelijskoj liniji MRC-5, ali je primećen rast ćelijskih linija H-4-II-E od 10,4%. U ovim uzorcima identifikovani su intermedijeri P15–P17, čije su vrednosti elektrofilnosti takođe među najvišima, kao što je prikazano u tabeli 17.

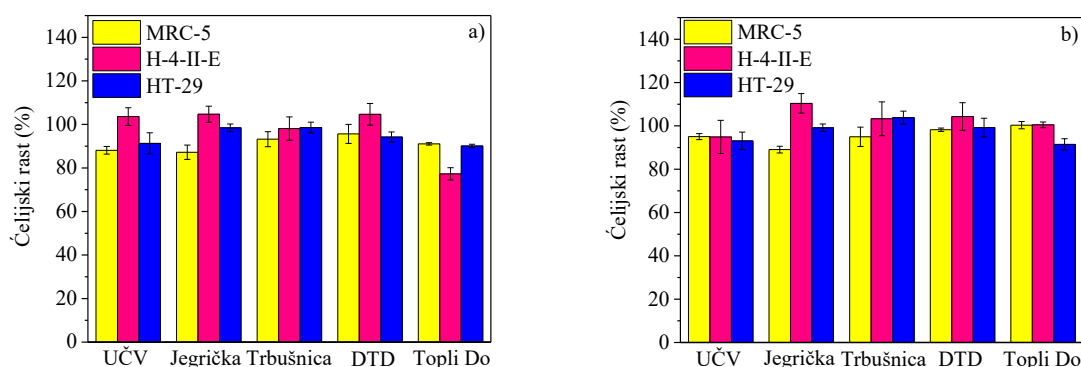
Degradacioni proizvodi dobijeni nakon fotorazgradnje u Trbušnici izazvali su inhibiciju rasta ćelija od 5,0% prema MRC-5. S druge strane, prema ćelijskoj liniji jetre (H-4-II-E) i debelog creva (HT-29) primećena je stimulacija rasta ćelija (3,3% i 3,8%). Trbušnica sadrži intermedijer P14, još jedan intermedijer sa veoma visokom elektrofilnošću (tabela 17). Ovo bi moglo dovesti do zaključka da bi najveća toksičnost mogla da karakteriše ovaj uzorak. Ipak, uzorke iz Trbušnice karakteriše druga najniža toksičnost od svih proučavanih uzoraka. Ovo se može objasniti time što je koncentracija toksičnih intermedijera najniža u ovom uzorku, što pokazuje najveća efikasnost mineralizacije prikazana u tabeli 15.

Inhibicija rasta ćelija (1,8% i 0,8%) primećena je kod degradacionih proizvoda dobijenim nakon fotorazgradnje u DTD prema MRC-5 i HT-29. Nasuprot tome, stimulacija rasta ćelija prema H-4-II-E bila je 4,3%. Pored visoke mineralizacije, uzorke DTD karakteriše odsustvo nekih od intermedijera visoke elektrofilnosti (P13 i P17), što objašnjava zašto je najmanja toksičnost zabeležena upravo za ovu vrstu vode.

Smeše dobijene u vodi Topli Do pokazale su hepatotoksični efekat (8,6%) prema HT-29 ćelijskoj liniji. Ova ćelijska linija je bila najmanje osetljiva na prethodne uzorke voda, ali je kod degradacionih proizvoda u vodi Topli Do uočen određeni efekat na ovu ćelijsku liniju. Analiza slike 85 pokazuje da je M17 intermedijer prisutan samo u ovom uzorku vode, što ukazuje da bi mogao biti odgovoran za hepatotoksični efekat. Iako najveće vrednosti elektrofilnosti ne karakterišu ovaj intermedijer, niže vrednosti mineralizacije ukazuju na to da



je koncentracija ovog intermedijera relativno visoka, čime se objašnjava toksičnost ovog uzorka prema HT-29 ćelijskoj liniji.



**Slika 100.** Uticaj smeše MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) u različitim prirodnim vodama nakon 90 min fotolize (a) i fotokatalize primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) (b) pod uticajem SSZ na rast odabranih ćelijskih linija

Pošto je hepatotoksični efekat prema svim ćelijskim linijama relativno blag, a sa druge strane, efikasnost razgradnje i mineralizacije su velike, ove metode bi mogle da nađu primenu u tretmanu otpadnih voda. Ukoliko uporedimo toksičnost degradacionih proizvoda formiranih pod dejstvom LED zračenja (slika 92) i SSZ (slika 100) zapažamo značajne razlike. Pod dejstvom SSZ su nastali manje toksični degradacioni proizvodi. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost praktične primene i razgradnje FAJ sunčevim zračenjem, uz nastanak netoksičnih degradacionih proizvoda.

#### 4.4.6. Formiranje jonskih produkata tokom fotorazgradnje MET-PRO smeše u prirodnim vodama pod uticajem SSZ

Joni detektovani u smešama dobijenim nakon fotorazgradnje su: acetati, formijati, hloridi, nitriti i nitrati (tabela 18). U svim uzorcima, osim u standardnom rastvoru MET, PRO i njihovoj smeši, detektovane su značajne količine acetata i formijata, što ukazuje da su ovi joni nastali tokom fotorazgradnje MET-PRO. Hloridni joni su određeni u standardnom rastvoru PRO i smeši MET-PRO. Ovo je bilo očekivano jer PRO molekul u svojoj strukturi sadrži hidrohlorid. Takođe, hloridi su detektovani u svim uzorcima nakon fotorazgradnje, što ukazuje na visoku efikasnost razgradnje PRO.

Pošto MET i PRO sadrže amonijum jon, razgradnja njihovih bočnih lanaca je praćena detekcijom nitrita i nitrata sa formiranjem M2, M5, M6 i P3 intermedijera (slike 85 i 87). Nitrati nisu detektovani skoro ni u jednom uzorku, dok su nitriti detektovani u većini uzoraka nakon fotorazgradnje. Nađeno je da prisustvo nitrata u vodi utiče na razgradnju različitih organskih jedinjenja povećavajući efikasnost njihove fotorazgradnje zbog njihove sposobnosti da formiraju  $\cdot\text{OH}$ . Nitrati su nastali tokom fotorazgradnje u smešama. Pošto nitratni joni dovode do obrazovanja  $\cdot\text{OH}$ , i samim tim povećavaju brzinu razgradnje (Oller i dr., 2011; Wang i dr., 2011b), oni su potrošeni u reakciji proizvodnje  $\cdot\text{OH}$  i redukovani u nitrite (Kobwittaya i Sirivithayapakorn, 2014) koji su detektovani.

**Tabela 18.** Joni detektovani u smešama MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) dobijenim nakon 90 min fotolize/fotokatalize ( $\text{ZnO } 1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem SSZ

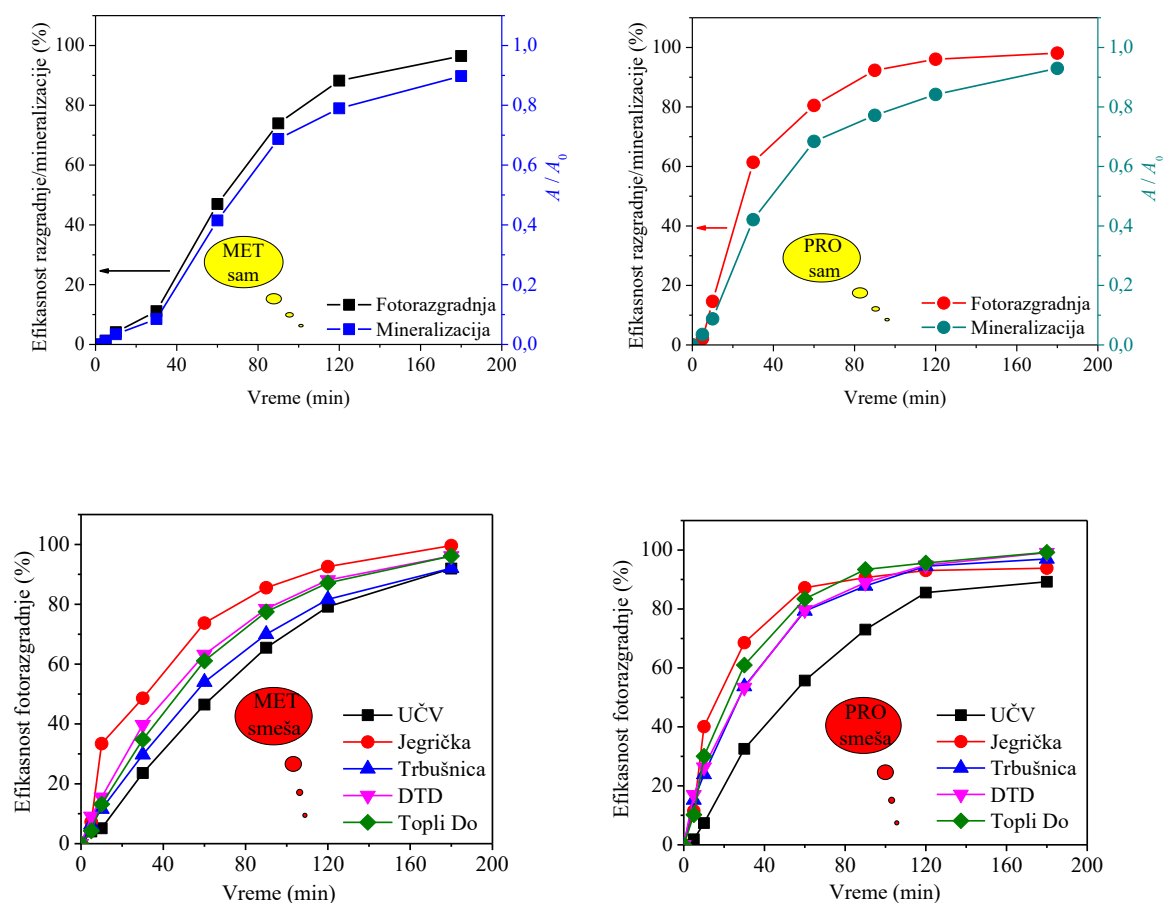
Uzorak	Acetat ( $\mu\text{g/dm}^3$ )	Formijat ( $\mu\text{g/dm}^3$ )	Hlorid ( $\text{mg/dm}^3$ )	Nitrit ( $\mu\text{g/dm}^3$ )	Nitrat ( $\mu\text{g/dm}^3$ )
MET	<10	<10	<10	<10	<10
PRO	<10	<10	7,6	<10	<10
UČV MET-PRO	<10	<10	11,1	<10	<10
UČV Direktna fotoliza	<10	112	37,4	<10	<10
UČV Fotokataliza	<10	133	786,0	<10	<10
Jegrička MET-PRO	57,6	1026	75,1	<10	<10
Jegrička Direktna fotoliza	56,2	1891	174,0	15,5	<10
Jegrička Fotokataliza	159,0	512	146,0	36,7	<10
Trbušnica MET-PRO	105,6	806	49,0	31,6	<10
Trbušnica Direktna fotoliza	97,5	572	163,0	12,3	<10
Trbušnica Fotokataliza	183,2	476	160,0	38,1	<10
DTD MET-PRO	58,7	847	60,7	<10	<10
DTD Direktna fotoliza	63,2	830	125,0	<10	<10
DTD Fotokataliza	163,5	452	161,0	<0,01	<0,01
Topli Do MET-PRO	50,1	763	10,6	14,0	<10
Topli Do Direktna fotoliza	45,1	828	103,0	28,7	988
Topli Do Fotokataliza	142,0	517	107,0	30,5	794

Joni su detektovani u smešama dobijenim nakon 90 min fotolize/fotokatalize.

#### 4.5. Efikasnost fotorazgradnje MET, PRO i njihove smeše u cevastom fotoreaktoru pod uticajem SSZ

Većina fotokatalitičkih studija ima za cilj poboljšanje efikasnosti procesa, a razvoj je usmeren ka prelasku iz laboratorijskih razmera u industrijske primene. Ključna razmatranja za fotokatalitičke reaktore su efikasan prenos mase zagađujućih materija na površinu fotokatalizatora i efikasna primena zračenja i fotokatalizatora (McCullagh i dr., 2011) koji su ispitani u šaržnom fotoreaktoru (slika 94). Zbog toga su dalji eksperimenti u cevastom

fotoreaktoru sprovedeni u uslovima optimizovanim za šaržni fotoreaktor. Efikasnost fotorazgradnje samih MET i PRO u UČV je potpuna nakon 180 min pod uticajem SSZ (slika 101). Dobijeni rezultati u cevastom fotoreaktoru bili su komplementarni sa rezultatima dobijenim u šaržnom fotoreaktoru. Naime, razgradnja samog MET i u smeši u UČV bila je slična, 96,5% i 91,9%, respektivno. PRO je manje reaktivan u smeši u UČV, kada se PRO nalazi sam u rastvoru razgradi se 98,1%, dok se u smeši razgradi 89,2% PRO, nakon 180 min ozračivanja. MET-PRO smeša je u potpunosti razgrađena u svim ispitanim prirodnim vodama, nakon 180 min ozračivanja. Važan parametar ovog procesa je efikasnost mineralizacije, koja je u slučaju samih MET i PRO u UČV bila nešto niža u odnosu na fotorazgradnju, ali je u isto vreme pratila kinetiku fotorazgradnje u slučaju i MET i PRO (slika 101). Nakon 180 min mineralizovalo se čak 89,8% MET i 93,0% PRO.



**Slika 101.** Efikasnost uklanjanja MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) (fotorazgradnja/mineralizacija u UČV) i u smeši (fotorazgradnja u UČV i prirodnim vodama) pod dejstvom SSZ. Zapremina rastvora  $1 \text{ dm}^3$

Da bismo bolje uporedili efikasnost fotokatalitičkog procesa u šaržnom i cevastom fotoreaktoru, izračunali smo efikasnost fotokatalitičkog procesa za fotorazgradnju MET-PRO smeše u šaržnom i cevastom fotoreaktoru koristeći jednačinu 41.

Uzeli smo isti % efikasnosti razgradnje MET ili PRO (72,4%) i vremenski interval za koji je postignut ovaj procenat razgradnje. Veće  $E_{EO}$  odgovaraju nižoj efikasnosti fotokatalitičkog procesa. U oba slučaja (MET i PRO), dobijena je mnogo veća efikasnost fotokatalitičkog procesa za cevasti fotoreaktor. U zavisnosti od vrste vode, u slučaju MET (tabela 19), efikasnost procesa je bila 19,9 (UČV), 27,3 (Jegrička), 16,5 (Trbušnica), 20,3 (DTD) i 21,3 (Topli Do) puta veća u cevastom fotoreaktoru. Za PRO (tabela 20), efikasnost fotokatalitičkog procesa je bila 20,7 (UČV), 32,1 (Jegrička), 21,7 (Trbušnica), 21,3 (DTD) i 23,5 (Topli Do) puta veća u cevastom fotoreaktoru. Dobijene vrednosti za efikasnost fotokatalitičkog procesa MET-PRO su u dobroj korelaciji u svim ispitivanim vodama.

**Tabela 19.** Poređenje efikasnost fotokatalitičkog procesa u šaržnom i cevastom fotoreaktoru za fotorazgradnju MET

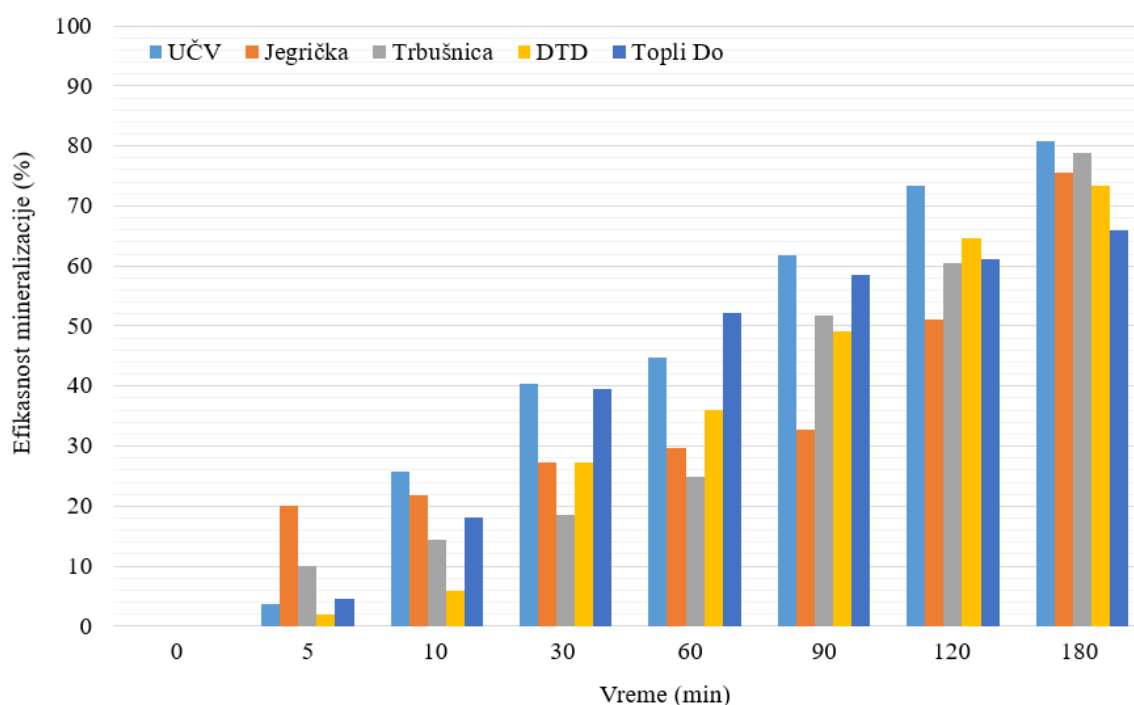
Uzorak vode	Šaržni fotoreaktor $E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> red)	Cevasti fotoreaktor $E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> red)
UČV	6712,98	337,41
Jegrička	5137,67	187,88
Trbušnica	5048,16	305,27
DTD	5025,79	247,76
Topli Do	5518,07	259,26

**Tabela 20.** Poređenje efikasnost fotokatalitičkog procesa u šaržnom i cevastom fotoreaktoru za fotorazgradnju PRO

Uzorak vode	Šaržni fotoreaktor $E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> red)	Cevasti fotoreaktor $E_{EO}$ (kWh/m <sup>3</sup> red)
UČV	5945,46	287,43
Jegrička	3690,80	114,88
Trbušnica	3624,12	166,65
DTD	3557,88	166,65
Topli Do	3424,96	145,54

U cevastom fotoreaktoru je efikasnost mineralizacije bila veća, što je dodatno potvrdilo veću efikasnost dizajna cevastog fotoreaktora (tabele 19 i 20), ali je i produženi period

ozračivanja doprineo većoj efikasnosti (slika 102). Efikasnost mineralizacije MET-PRO smeše bila je u UČV 80,8%, Jegričkoj 75,5%, Trbušnici 78,8%, DTD 73,3% i u Topli Do 65,9%. Kada se uporedi, mineralizacija je bila veća u cevastom fotoreaktoru (slika 102) u odnosu na šaržni reaktor (tabela 15), što ukazuje da je više supstrata i proizvoda razgradnje u smeši ostalo nakon fotorazgradnje MET-PRO smeše u šaržnom reaktoru. Zbog toga su ove smeše analizirane primenom *UHPLC-LTQ OrbiTrap MS* tehnike i identifikovani su formirani intermedijeri, procenjena je njihova toksičnost i detektovani su joni formirani tokom razgradnje.



**Slika 102.** Efikasnost mineralizacije smeše MET ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) i PRO ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) nakon fotokatalize primenom ZnO ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u prirodnim vodama pod uticajem SSZ

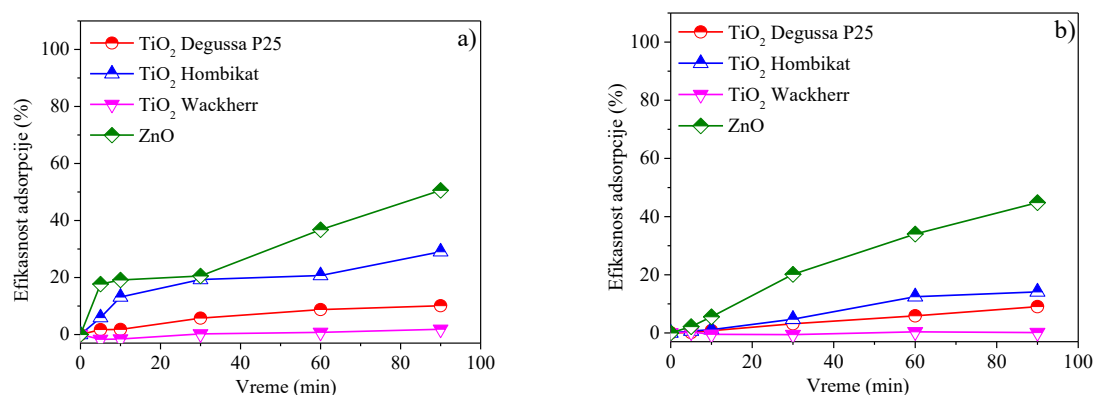
## 4.6. Efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP u šaržnom fotoreaktoru

### 4.6.1. Efikasnost adsorpcije AMX i AMP

Najpre je ispitana efikasnost adsorpcije AMX i AMP u šaržnom fotoreaktoru na odabranim katalizatorima (slika 103) da bi se prilikom fotokatalitičke razgradnje ovih jedinjenja primenom ispitanih katalizatora mogao proceniti uticaj adsorpcije i razgradnje na efikasnost uklanjanja. Adsorpcija AMX (slika 103a) i AMP (slika 103b) je slična na ispitanim

katalizatorima, a s obzirom da se AMX i AMP razlikuju u strukturi samo u jednoj OH grupi, ovo ponašanje je očekivano. Nakon 90 min, na TiO<sub>2</sub> Degussa P25 adsorbuje se 10,1% AMX i 9,0% AMP. U slučaju TiO<sub>2</sub> Hombikat adsorbuje se 29,0% i 14,1% AMX i AMP, respektivno. U slučaju oba penicilina nije došlo do adsorpcije na TiO<sub>2</sub> Wackherr. Na ZnO, adsorpcija oba penicilina je velika, i nakon 90 min na površini ZnO se adsorbovalo 50,6% AMX i 44,8% AMP.

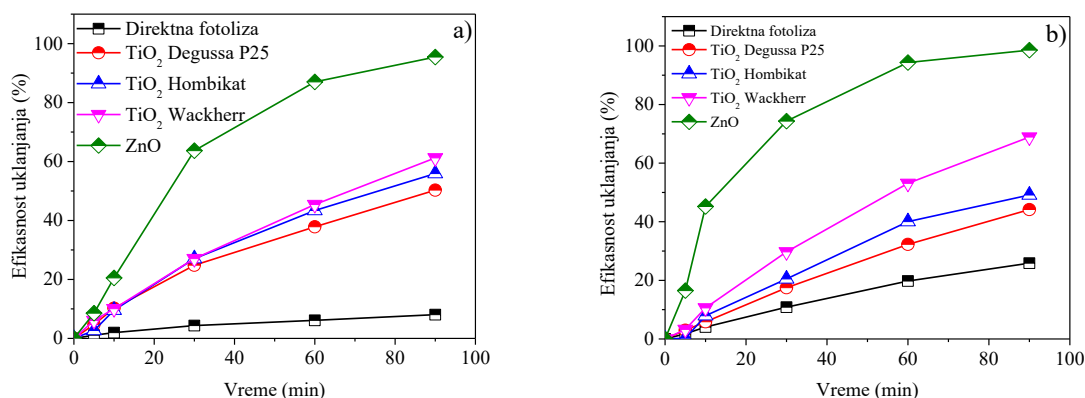
AMX je pri kiseljoj pH-vrednosti pozitivno naelektrisan, dok je pri baznoj pH-vrednosti negativno naelektrisan. Do adsorpcije AMX na TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Hombikat fotokatalizatora ipak dolazi iako su AMX i TiO<sub>2</sub> (pH<sub>IET</sub> 6,25) negativno naelektrisani pri neutralnoj pH-vrednosti, što se može pripisati većoj specifičnoj površini (m<sup>2</sup>/g) kod ova dva TiO<sub>2</sub> katalizatora u poređenju sa TiO<sub>2</sub> Wackherr (Elmolla i Chaudhuri, 2010a). Na TiO<sub>2</sub> Wackherr ne dolazi do adsorpcije AMX, što može biti posledica mnogo manje specifične površine (m<sup>2</sup>/g), a takođe su AMX i TiO<sub>2</sub> Wackherr negativno naelektrisani pa dolazi do ispoljavanja odbojnih sila između AMX i TiO<sub>2</sub> Wackherr. Pri pH < 9,0 ZnO (pH<sub>IET</sub> 9,0) je pozitivno naelektrisan dok je pri pH > 9,0 negativno naelektrisan (Shokri i dr., 2016). Pri neutralnoj pH-vrednosti, AMX je negativno naelektrisan dok je ZnO pozitivno naelektrisan što objašnjava visok stepen adsorpcije AMX na ZnO. Naelektrisanje AMP je isto kao i kod AMX, pozitivno je naelektrisan pri kiseljoj pH-vrednosti, dok je negativno naelektrisan pri baznoj pH-vrednosti. Stoga, adsorpcija može biti opisana identično kao kod AMX, s tim da se AMP manje adsorbuje na TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Hombikat, što je posledica razlike u strukturi AMX i AMP (AMP nema OH grupu na benzenovom prstenu). Iz svega navedenog proističe da je OH grupa koju poseduje AMX odgovorna za veću efikasnost njegove adsorpcije.



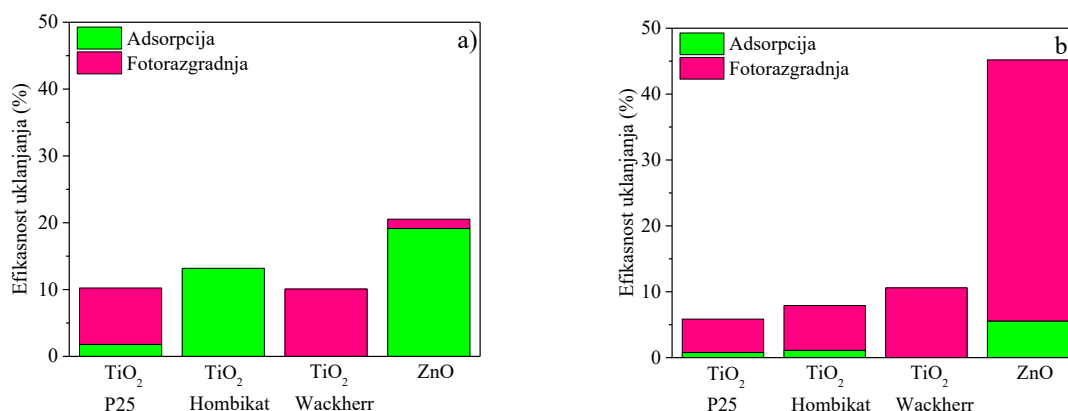
**Slika 103.** Uticaj vrste katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost adsorpcije AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b)

#### 4.6.2. Efikasnost fotokatalize AMX i AMP pod uticajem SSZ, LED i UV zračenja

Dalje je ispitan uticaj SSZ na efikasnost uklanjanja AMX i AMP. Primenom SSZ efikasnost fotolize je 8,1% za AMX (slika 104a) i 25,9% za AMP (slika 104b), nakon 90 min ozračivanja. U slučaju AMX efikasnost uklanjanja je slična primenom svih  $\text{TiO}_2$  katalizatora i iznosila je 50,3%  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, 55,9%  $\text{TiO}_2$  Hombikat i 61,2%  $\text{TiO}_2$  Wackherr. U slučaju ZnO uklonjeno je 95,4% AMX, ali je primenom ZnO i adsorpcija bila najveća. Efikasnost uklanjanja AMP primenom  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 i  $\text{TiO}_2$  Hombikat je iznosila 44,1% i 49,1%, respektivno. Primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr efikasnost fotorazgradnje je 68,9% (AMP se nije adsorbovao na ovom fotokatalizatoru, slika 103b). Kao i u slučaju AMX i u slučaju AMP efikasnost uklanjanja je bila najveća primenom ZnO (98,6%). Takođe je izračunat doprinos adsorpcije i fotorazgradnje u ukupnoj efikasnosti uklanjanja AMX i AMP nakon 10 min ozračivanja SSZ (slika 105). U slučaju  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 doprinos fotorazgradnje u uklanjanju AMX iznosi 8,4%, dok u slučaju  $\text{TiO}_2$  Hombikat 0,0%. Primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr doprinos zračenja iznosi 10,1%, dok je ukupna efikasnost uklanjanja identična (do adsorpcije praktično ne dolazi). Primenom ZnO se nakon 10 min ukloni 20,5% AMX, međutim doprinos SSZ korišćenjem ovog fotokatalizatora iznosi 1,4%, jer je adsorpcija u slučaju ZnO velika (slika 93a). Doprinos SSZ u uklanjanju AMP iznosi 5,1% za  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 i 6,8% za  $\text{TiO}_2$  Hombikat. Primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr efikasnost uklanjanja je jednaka efikasnosti razgradnje i iznosi 10,6% jer se AMP ne adsorbuje na površini ovog fotokatalizatora. Efikasnost uklanjanja AMP iznosi 45,2% primenom ZnO, međutim, pošto je i adsorpcija AMP na ovom katalizatoru uočena, doprinos SSZ u ovom slučaju iznosi 39,6%.



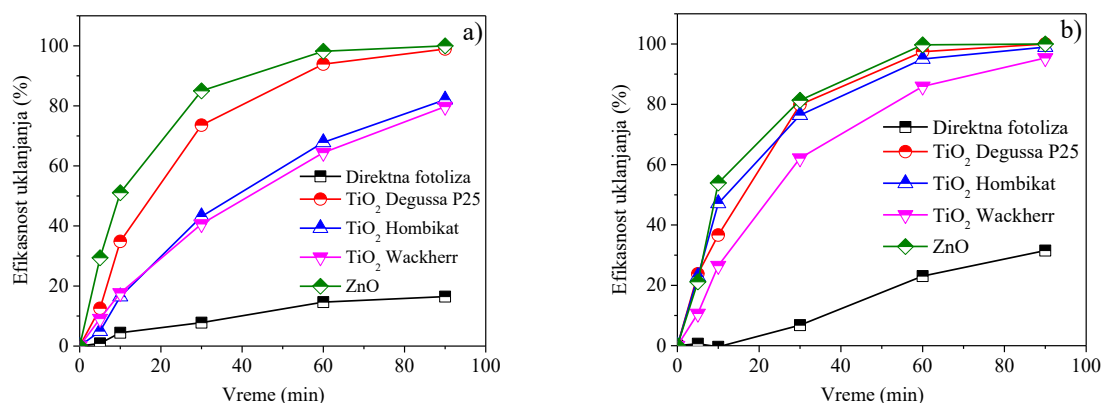
**Slika 104.** Uticaj vrste katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) pod uticajem SSZ



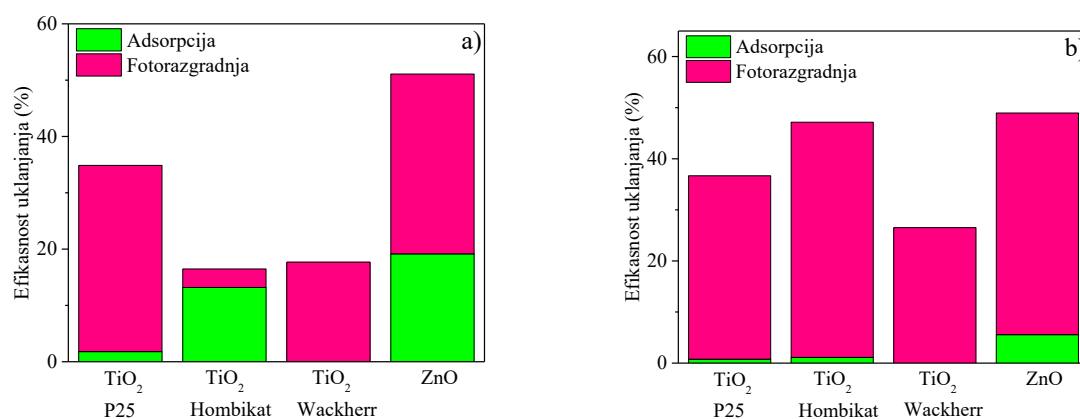
**Slika 105.** Doprinos adsorpcije i fotorazgradnje tokom uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) primenom različitih vrsta katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u prisustvu/odsustvu SSZ. Izračunato nakon 10 min

Efikasnost uklanjanja AMX i AMP je bila znatno veća pod uticajem LED zračenja (slika 106). Efikasnost direktne fotolize je bila 16,5% u slučaju AMX i 31,5% u slučaju AMP, nakon 90 min ozračivanja. Primenom TiO<sub>2</sub> Hombikat i TiO<sub>2</sub> Wackherr efikasnost uklanjanja AMX je bila slična i iznosila je 82,1% i 79,8%, respektivno. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i ZnO sav AMX je uklonjen iz rastvora, ali se mora uzeti u obzir da primenom ovih katalizatora dolazi do adsorpcije AMX na njihovoj površini. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr fotorazgradi se 95,4% AMP (slika 103b). U slučaju ostalih katalizatora, efikasnost uklanjanja AMP je nakon 90 min potpuna, međutim ovde treba uzeti u obzir da dolazi do adsorpcije AMP na ispitanim katalizatorima. Takođe je izračunat doprinos adsorpcije i fotorazgradnje ukupnoj efikasnosti uklanjanja AMX i AMP nakon 10 min LED ozračivanja (slika 107). Step en adsorpcije je za oba jedinjenja nizak nakon 10 min. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Wackherr nije uočena značajna adsorpcija AMX nakon 10 min, a efikasnost fotorazgradnje nakon 10 min iznosi 33,1% i 17,7%, respektivno. U prisustvu TiO<sub>2</sub> Hombikat, nakon 10 min, doprinos adsorpcije AMX iznosi 13,2% dok je doprinos fotorazgradnje svega 3,3%. U slučaju ZnO, adsorpcija AMX iznosi 19,1%, dok je doprinos fotorazgradnje veći i iznosi 31,9%. U slučaju AMP nije došlo do njegove značajne adsorpcije na svim ispitanim TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima, te se nakon 10 min sav uklonjen AMP i razgradio (slika 107b). Na ZnO se nakon 10 min adsorbuje 5,6% AMP, dok je doprinos fotorazgradnje 43,4%.



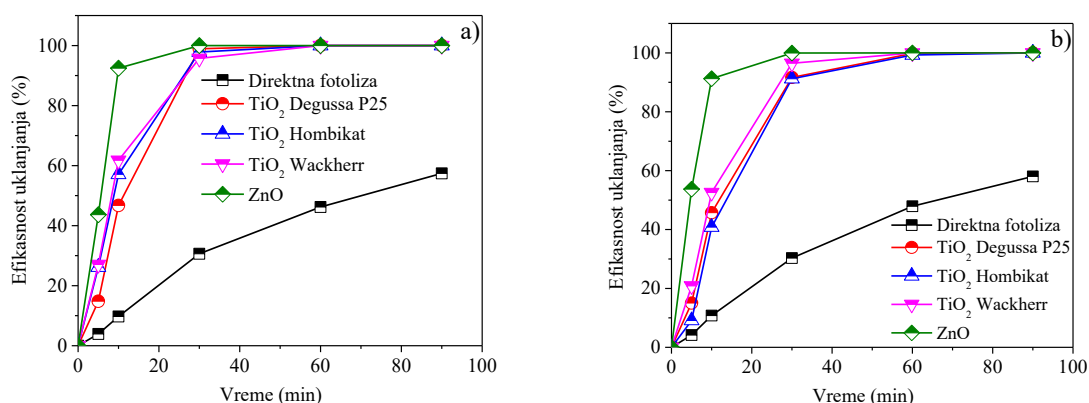


**Slika 106.** Uticaj vrste katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) pod uticajem LED zračenja

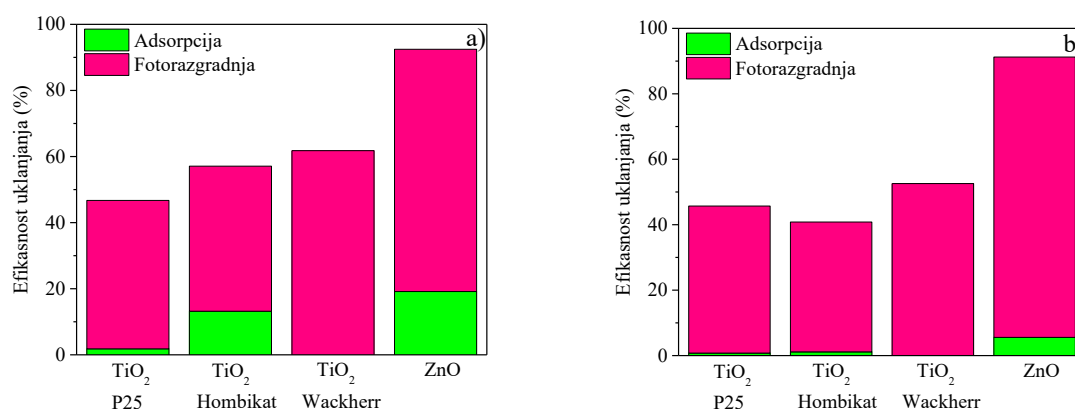


**Slika 107.** Doprinos adsorpcije i fotorazgradnje tokom uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) primenom različitih vrsta katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u prisustvu/odsustvu LED zračenja. Izračunato nakon 10 min

Efikasnost uklanjanja AMX i AMP je bila najveća pod uticajem UV zračenja (slika 108). Nakon 90 min direktne UV fotolize razgradi se 57,4% AMX i 58,0% AMP. Primenom katalizatora AMX je potpuno uklonjen nakon 30 min. U slučaju AMP do potpunog uklanjanja primenom TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora dolazi nakon 60 min, dok primenom ZnO do potpunog uklanjanja dolazi nakon 30 min ozračivanja. Takođe je izračunat doprinos adsorpcije i fotorazgradnje ukupnoj efikasnosti uklanjanja AMX i AMP nakon 10 min UV ozračivanja (slika 109).



**Slika 108.** Uticaj vrste katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) pod uticajem UV zračenja



**Slika 109.** Doprinos adsorpcije i fotorazgradnje tokom uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (a) i AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) (b) primenom različitih vrsta katalizatora ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) u prisustvu/odsustvu UV zračenja. Izračunato nakon 10 min

U slučaju AMX do adsorpcije ne dolazi na TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Wackherr nakon 10 min, a doprinos fotorazgradnje iznosi 44,9% i 61,8%, respektivno. Na TiO<sub>2</sub> Hombikat se nakon 10 min adsorbuje 13,2% a na ZnO 19,1% AMX, dok je doprinos fotorazgradnje 43,9% i 73,3%, respektivno. U slučaju AMP, nakon 10 min ne dolazi do adsorpcije na svim ispitanim TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima. Efikasnost fotorazgradnje AMP iznosi 44,9% TiO<sub>2</sub> Degussa P25, 39,7% TiO<sub>2</sub> Hombikat i 52,6% TiO<sub>2</sub> Wackherr. Primenom ZnO, doprinos adsorpcije ukupnoj efikasnosti razgradnje AMP, nakon 10 min, iznosi 5,6%, dok je doprinos fotorazgradnje mnogo veći i iznosi 85,7%.

#### 4.6.3. Efikasnost mineralizacije AMX i AMP pod uticajem SSZ, LED i UV zračenja

Da bi se stekao uvid u efikasnost procesa fotokatalize, ispitana je efikasnost mineralizacije smeša AMX, AMP i njihovih intermedijera dobijenih nakon 90 min ozračivanja u različitim ispitanim sistemima, primenom različitih katalizatora i vrsta zračenja.

U slučaju AMX (tabela 21), nije došlo do mineralizacije u sistemima u kojima je ispitivan uticaj adsorpcije AMX na različitim fotokatalizatorima. U slučaju direktne fotolize nije došlo do mineralizacije primenom SSZ, dok je primenom LED i UV zračenja došlo do mineralizacije 11,4% i 27,8% AMX, respektivno. Primenom SSZ, efikasnost mineralizacije je bila oko 25% za sve ispitane TiO<sub>2</sub> fotokatalizatore. Efikasnija mineralizacija je dobijena primenom ZnO i iznosila je 55,6%, a u slučaju ZnO primenom SSZ je i efikasnost uklanjanja AMX bila najveća (slika 94a). Primenom LED zračenja, najveća efikasnost mineralizacije je dobijena za TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i iznosila je 51,4%, dok je za ZnO bila nešto manja (45,7%). Primenom TiO<sub>2</sub> Hombikat i TiO<sub>2</sub> Wackherr mineralizacija je bila slična kao i u slučaju SSZ. Primenom UV zračenja efikasnost mineralizacije AMX je bila visoka (tabela 21) kao i efikasnost razgradnje (slika 98a) i bila je od 71,4% pa čak do 94,3% u slučaju TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

**Tabela 21.** Efikasnost mineralizacije AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) primenom različitih procesa. Izračunato nakon 90 min ozračivanja

	Mineralizacija (%)			
	Adsorpcija	SSZ	LED	UV
<b>Direktna fotoliza</b>	–	0	11,4	27,8
<b>TiO<sub>2</sub> Degussa P25</b>	0	30,6	51,4	94,3
<b>TiO<sub>2</sub> Hombikat</b>	0	24,8	22,9	88,6
<b>TiO<sub>2</sub> Wackherr</b>	0	24,8	20,2	71,4
<b>ZnO</b>	0	55,6	45,7	88,6

U sistemima u kojima je ispitivan uticaj adsorpcije AMP na različitim fotokatalizatorima, nije došlo do mineralizacije (tabela 22). Primenom direktne fotolize pod uticajem različitih vrsta zračenja, nije došlo do značajnije mineralizacije AMP (<11%). Primenom SSZ u prisustvu različitih fotokatalizatora efikasnost mineralizacije je bila <20%. U slučaju LED zračenja, mineralizacija je bila najefikasnija primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i iznosila je 52,5%, dok je primenom ostalih katalizatora bila nešto veća od 40%. Primenom UV

zračenja efikasnost mineralizacije je bila najveća, kao i efikasnost razgradnje (slika 98b) i kretala se u opsegu od 62,2% do 73,5%.

**Tabela 22.** Efikasnost mineralizacije AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom različitih procesa. Izračunato nakon 90 min ozračivanja

	Mineralizacija (%)			
	Adsorpcija	SSZ	LED	UV
<b>Direktna fotoliza</b>	–	1,4	3,9	10,9
<b>TiO<sub>2</sub> Degussa P25</b>	0	15,4	52,5	62,2
<b>TiO<sub>2</sub> Hombikat</b>	0	17,7	46,7	65,7
<b>TiO<sub>2</sub> Wackherr</b>	0	16,3	48,6	73,5
<b>ZnO</b>	0	15,0	40,8	69,4

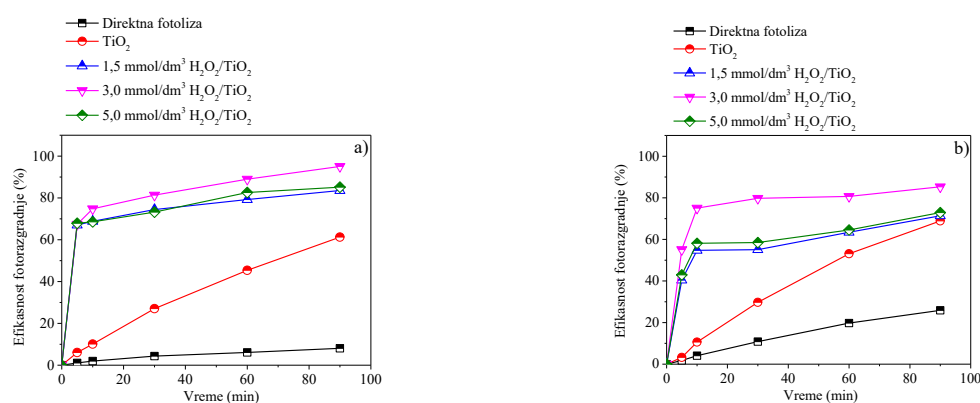
AMX i AMP su se adsorbivali na ispitanim katalizatorima (TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat i ZnO). Najveća efikasnost adsorpcije je uočena na ZnO. U slučaju TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat bila je slična (nešto veća primenom TiO<sub>2</sub> Hombikat). Na TiO<sub>2</sub> Wackherr nije došlo do adsorpcije i ovaj katalizator je izabran za ispitivanje u daljnim eksperimentima. Takođe, AMX i AMP su se adsorbivali na ispitanim katalizatorima, ali do mineralizacije u ovom slučaju nije došlo (tabele 21 i 22).

#### 4.6.4. Uticaj H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP

Prema dostupnim literaturnim podacima među korišćenim sredstvima za oksidaciju, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se smatra najatraktivnijim i najefikasnijim (Khorsandi i dr., 2019; Zhang i dr., 2016). Efekat prisustva H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ispitan je na efikasnost razgradnje AMX i AMP pod uticajem SSZ i UV zračenja primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr katalizatora, pošto na površini ovog katalizatora ne dolazi do adsorpcije AMX i AMP (slika 93).

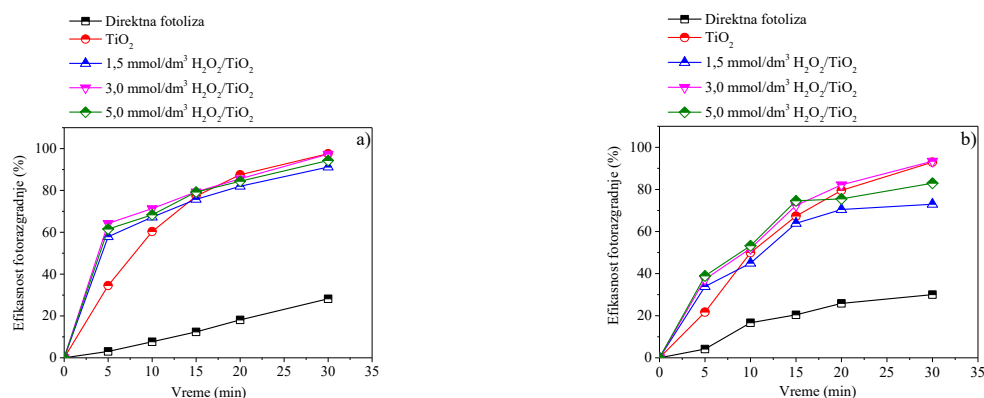
Direktna fotoliza i fotokatalitička razgradnja AMX i AMP primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr su prethodno ispitane i prikazane su na slici 110 da bi se odredio doprinos peroksida u procesu fotorazgradnje. Ispitan je uticaj različitih koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $1,5\text{--}5,0 \text{ mmol/dm}^3$ ). Prilikom dodatka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> već nakon 5 min razgradi se 67,4% AMX primenom SSZ (slika 100a). Nakon 90 min ozračivanja efikasnost razgradnje iznosi 83,6% ( $1,5 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ), 95,1% ( $3,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ) i 85,1% ( $5,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ). U ovim slučajevima dolazi i do reakcije indirektna fotolize koja daje doprinos u razgradnji. Zhang i dr. (2019b) su ispitali indirektnu

fotolizu AMX primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri čemu se razgradi 22,8% AMX. U svim slučajevima je razgradnja AMX veća u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Poboljšanje fotorazgradnje AMX u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se može pripisati kombinovanim efektima fotodisocijacije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u prisustvu zračenja i na površini katalizatora kao i složenog transporta visokoreaktivnih <sup>•</sup>OH u smeši reaktanata. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> takođe može delovati kao hvatač e<sup>-</sup> koji su proizvedeni od strane katalizatora. Hidroksidni jon koji nastaje kao proizvod reakcije zarobljavanja e<sup>-</sup> od strane H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može da reaguje sa h<sup>+</sup> čime se minimizira rekombinacija e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> u molekulskim orbitalama katalizatora (Saha i dr., 2018). Sa povećanjem koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> raste i efikasnost razgradnje AMX do 3,0 mmol/dm<sup>3</sup> a nakon toga se efikasnost razgradnje smanjuje pri dodatku 5,0 mmol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pri većim koncentracijama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> smanjuje se efikasnost razgradnje AMX, jer u rastvoru ima više reaktivnih <sup>•</sup>OH koji se rekombinuju (reakcija 15) i time se smanjuje efikasnost procesa (Saha i dr., 2018). U slučaju AMP efikasnost razgradnje je veća prilikom dodatka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u poređenju sa sistemom gde imamo samo TiO<sub>2</sub> Wackherr. Nakon 5 min efikasnost razgradnje iznosi 40,4% (1,5 mmol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 55,1% (3,0 mmol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i 42,9% (5,0 mmol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Slično ponašanje u reakcijama AMX sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se može očekivati i za AMP (Elmolla i Chaudhuri, 2010a). Wang i dr., (2011a) su pokazali da dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prilikom fotokatalitičke razgradnje AMP povećava efikasnost razgradnje, kao i u našem slučaju. Međutim, nakon 90 min ozračivanja efikasnost razgradnje je ista korišćenjem TiO<sub>2</sub> Wackherr i prilikom dodatka 1,5 mmol/dm<sup>3</sup> i 5,0 mmol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i iznosi 71,3% i 72,9%, respektivno (slika 110b). Najefikasnija razgradnja AMP je postignuta pri dodatku 3,0 mmol/dm<sup>3</sup> (85,3%) kao i u slučaju AMX, što se može objasniti sličnim delovanjem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prilikom fotorazgradnje AMX i AMP.



**Slika 110.** Uticaj početne koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) (a) i AMP (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) (b) primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr (1,0 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem SSZ

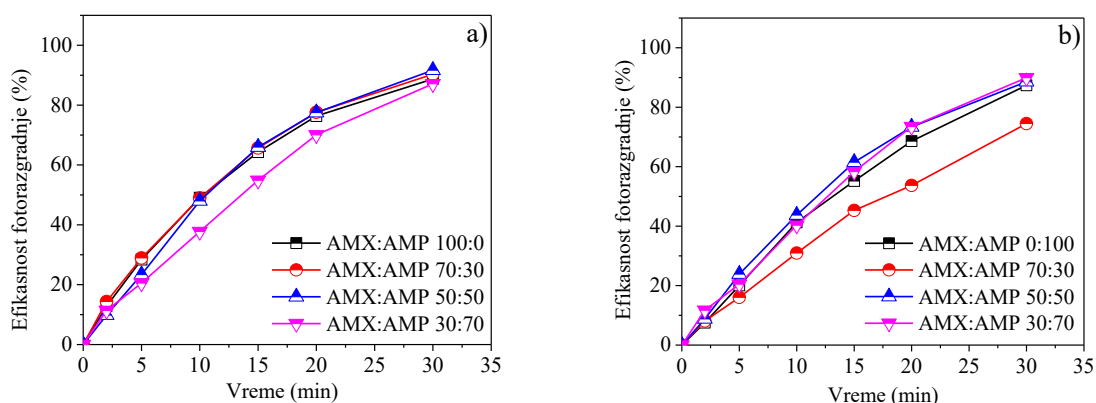
Prilikom fotorazgradnje AMX u prisustvu  $\text{TiO}_2$  Wackherr,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i UV zračenja efikasnost razgradnje je bila veća pri dodatku  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,5\text{--}5,0\text{ mmol/dm}^3$ ) tokom prvih 10 min, nakon čega se efikasnost razgradnje izjednačila sa efikasnosti razgradnje AMX u prisustvu samog  $\text{TiO}_2$  Wackherr. Nakon 30 min ozračivanja efikasnost razgradnje je ista primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr u prisustvu/odsustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$  (slika 111a). U slučaju AMP efikasnost razgradnje je bila brža pri dodatku  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,5\text{--}5,0\text{ mmol/dm}^3$ ) tokom prvih 5 min. Ovo se može objasniti visokom početnom koncentracijom  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri čemu nakon ozračivanja dolazi do proizvodnje  $\cdot\text{OH}$  koji reaguju sa AMX (Lekkerkerker-Teunissen i dr., 2012; Salari i dr., 2018; Sun i dr., 2019). Nakon toga efikasnost razgradnje je tokom narednih 10 min bila ista kao i primenom samog  $\text{TiO}_2$  Wackherr. Nakon 30 min ozračivanja, razgradnja je najefikasnija primenom samog  $\text{TiO}_2$  Wackherr u prisustvu  $3,0\text{ mmol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , pri čemu se razgradilo 92,9% ( $\text{TiO}_2$  Wackherr) i 93,4% ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  Wackherr) AMP. Efikasnost razgradnje AMP je bila najmanja pri dodatku  $1,5\text{ mmol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pri  $3,0\text{ mmol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  dostiže se optimalna koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  a sa daljim povećanjem njegove koncentracije efikasnost razgradnje AMP se smanjuje (slika 111b). Kada je u sistemu prisutna manja koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$ , manji broj  $\cdot\text{OH}$  je proizveden od strane  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nastali radikali mogu da reaguju sa radikalima obrazovanim od strane fotokatalizatora i na taj način smanje efikasnost razgradnje AMP (Liu i dr., 2015). Pri optimalnoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{O}_2$  u sistemu je prisutan odgovarajući broj  $\cdot\text{OH}$  i efikasnost razgradnje je najveća. Sa daljim povećanjem koncentracije,  $\text{H}_2\text{O}_2$  može da reaguje sa  $\cdot\text{OH}$  i proizvede manje reaktivne  $\text{HO}_2\cdot$  (reakcija 12) a takođe može da dođe i do rekombinacije  $\cdot\text{OH}$  (reakcija 15) pri čemu se smanjuje efikasnost procesa. Primenom UV zračenja uticaj  $\text{H}_2\text{O}_2$  nije bio toliko izražen kao u slučaju SSZ, a kako je za aktivaciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  potrebna veća energija zračenja, može se zaključiti da je  $\text{H}_2\text{O}_2$  doprineo razgradnji AMX i AMP (Saha i dr., 2018).



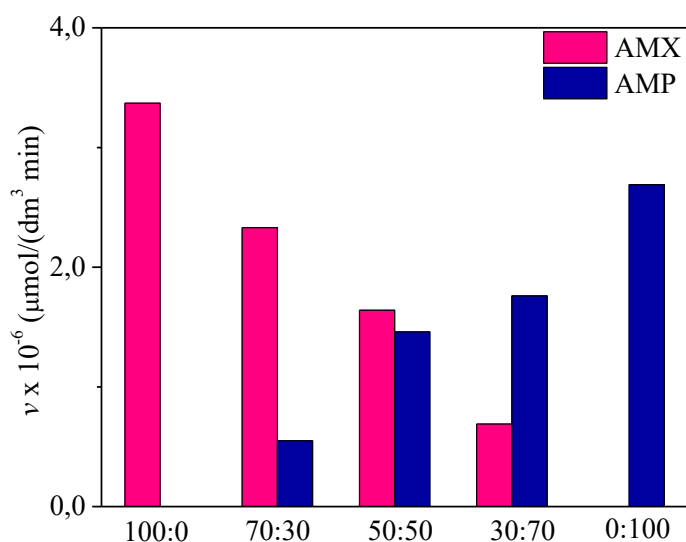
**Slika 111.** Uticaj početne koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) (a) i AMP (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) (b) primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr (1,0 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem UV zračenja

#### 4.6.5. Uticaj različitih molskih odnosa AMX-AMP u smeši na efikasnost fotorazgradnje

Ispitali smo razgradnju smeše AMX-AMP primenom različitih molskih odnosa AMX i AMP pod uticajem UV zračenja. Na slici 112 se može videti da je razgradnja AMX i AMP posebno i u različitim molskim odnosima u smeši bila efikasna i nakon 30 min ozračivanja primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr razgradi se oko 90% svakog jedinjenja. Da bi stekli pravi uvid u reaktivnost ovih jedinjenja, za efikasnost razgradnje njihove smeše kao i uticaja različitih molskih odnosa na efikasnost razgradnje, izračunate su brzine razgradnje. Slika 113 predstavlja brzinu reakcija za različite molske odnose AMX i AMP. Možemo videti da se sam AMX i sam AMP brže razgrađuju u odnosu kada se nalaze u smeši. Takođe brzina razgradnje je veća za AMX. Sa smanjenjem molskog odnosa jedinjenja u smeši, smanjuje se i brzina njihove razgradnje. Ukoliko pogledamo brzinu razgradnje gde se AMX-AMP nalaze u odnosu 50:50, videćemo da je nešto veća brzina razgradnje uočena za AMX. Ovo može biti posledica razlike u strukturi, odnosno dodatne OH grupe koju poseduje AMX i koja ga čini podložnijim reakcijama (Elmolla i Chaudhuri, 2010a, b). U tabelama 23 i 24 su prikazane odgovarajuće konstante brzine razgradnje, koeficijenti korelacije i brzine razgradnje za AMX i AMP.



**Slika 112.** Efikasnost fotorazgradnje različitih molskih odnosa AMX (a) i AMP (b) primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UV zračenja. Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ )



**Slika 113.** Brzina razgradnje različitih molskih odnosa AMX i AMP primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UV zračenja. Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ). Izračunato nakon 10 min ozračivanja



**Tabela 23.** Odgovarajuće konstante brzine razgradnje, koeficijenti korelacije i brzine razgradnje za različite molske odnose AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) koristeći  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UV zračenja. Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ). Izračunato za prvih 10 min ozračivanja za AMX

AMX : AMP	Konstanta brzine razgradnje $\cdot 10^{-2}$ (1/min)	Koeficijent korelacije	Brzina razgradnje $\cdot 10^{-6}$ ( $\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ )
100 : 0	6,73	0,999	3,37
70 : 30	6,65	0,989	2,33
50 : 50	6,57	0,995	1,64
30 : 70	4,63	0,995	0,69

**Tabela 24.** Odgovarajuće konstante brzine razgradnje, koeficijenti korelacije i brzine razgradnje za različite molske odnose AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) koristeći  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UV zračenja. Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ). Izračunato za prvih 10 min ozračivanja za AMP

AMX : AMP	Konstanta brzine razgradnje $\cdot 10^{-2}$ (1/min)	Koeficijent korelacije	Brzina razgradnje $\cdot 10^{-6}$ ( $\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ )
0 : 100	5,38	0,992	2,69
30 : 70	3,65	0,997	1,76
50 : 50	5,82	0,998	1,46
70 : 30	5,04	0,992	0,55

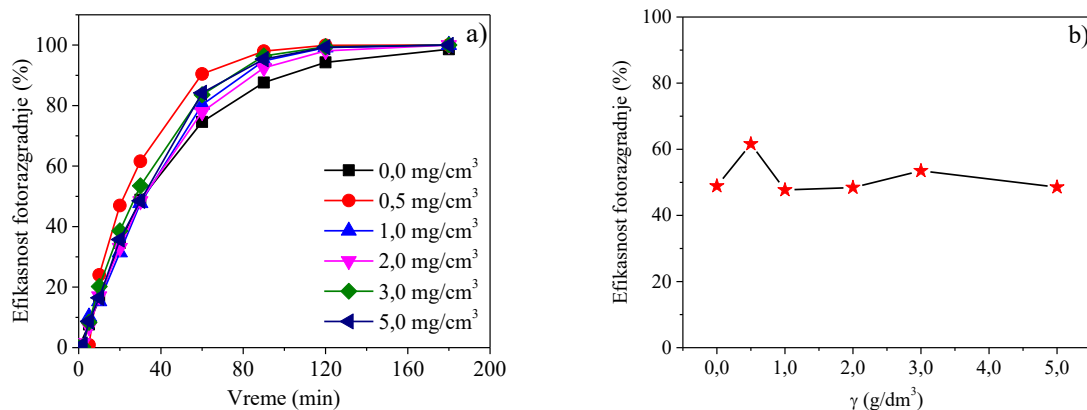
#### 4.7. Efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP u ogledalsko pločastom fotoreaktoru

##### 4.7.1. Uticaj različitih faktora na efikasnost razgradnje i optimizacija uslova razgradnje AMX

Najpre je ispitana direktna fotoliza AMX pod uticajem UVC zračenja. Na osnovu maksimuma apsorpcije AMX (229 nm) očekivana je efikasna direktna UVC fotoliza, i nakon 180 min ozračivanja razgradilo se čak 98,6% AMX (slika 114a). U ogledalsko pločastom

reaktoru zračenje je u direktnom kontaktu sa rastvorom, nema prepreka kao kod ostalih reaktora gde smo imali pyrex staklo između rastvora i zračenja. Ova karakteristika samog reaktora značajno doprinosi povećanju efikasnosti razgradnje. Pre ispitivanja vrste katalizatora koji će se koristiti u ogledalsko pločastom fotoreaktoru, na osnovu prethodnih ispitivanja u šaržnom fotoreaktoru izabran je  $\text{TiO}_2$  Wackherr, jer se AMX na njemu nije adsorbovao. Ispitan je uticaj masene koncentracije  $\text{TiO}_2$  Wackherr na efikasnost fotorazgradnje AMX. Koncentracija  $\text{TiO}_2$  Wackherr je ispitana u opsegu  $0\text{--}5,0\text{ mg/cm}^3$ . Sa povećanjem koncentracije katalizatora smanjivala se efikasnost razgradnje AMX. Primenom svih masenih koncentracija katalizatora, nakon 180 min AMX se u potpunosti razgradi (slika 114a). Selvam i Swaminathan (2017) su ispitivali  $\text{TiO}_2$  Wackherr i našli da do smanjenja efikasnosti razgradnje zagađujućih materija i agregacije čestica  $\text{TiO}_2$  Wackherr dolazi tek pri koncentracijama većim od  $5,0\text{ mg/cm}^3$ .  $\text{TiO}_2$  Wackherr zbog veličine svojih čestica ( $<160\text{ }\mu\text{m}$ ) manje rasipa zračenje u rastvoru, pa je katalizator aktivan i pri koncentraciji  $5,0\text{ mg/cm}^3$  što nije slučaj sa npr.  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 i  $\text{TiO}_2$  Hombikat (Selvam i Swaminathan, 2017).

Na slici 114b je prikazana zavisnost efikasnosti fotokatalitičke razgradnje AMX u funkciji masene koncentracije katalizatora  $\text{TiO}_2$  Wackherr. Kao što se sa slike vidi, efikasnost razgradnje je slična primenom svih masenih koncentracija  $\text{TiO}_2$  Wackherr.  $0,5\text{ mg/cm}^3$  je koncentracija odabrana za dalja ispitivanja razgradnje AMX (slika 114a).

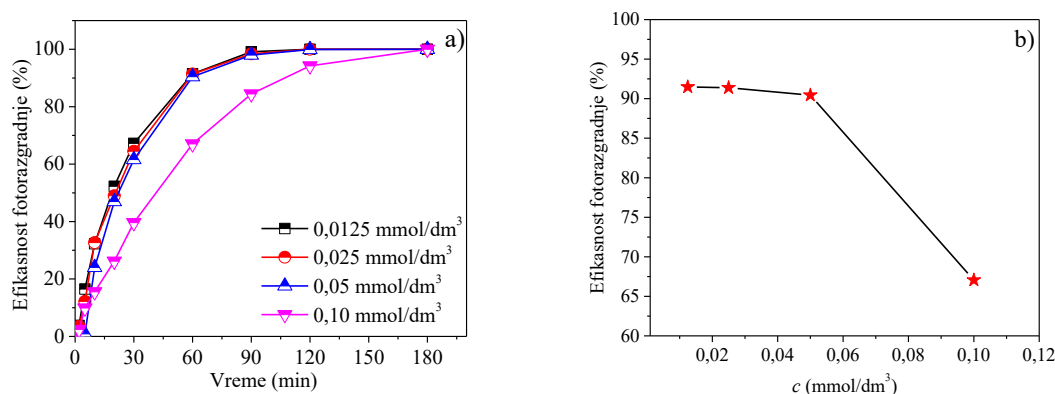


**Slika 114.** Uticaj masene koncentracije  $\text{TiO}_2$  Wackherr na efikasnost fotorazgradnje AMX ( $0,05\text{ mmol/dm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina rastvora  $2\text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMX od masene koncentracije katalizatora, izračunato nakon 30 min ozračivanja (b)

Uticaj početne koncentracije AMX na brzinu fotorazgradnje ispitan je u koncentracionom opsegu  $0,0125\text{--}0,10\text{ mmol/dm}^3$ . Sa slike 115a možemo videti da se sa povećanjem početne koncentracije AMX na  $0,10\text{ mmol/dm}^3$  efikasnost fotorazgradnje

smanjuje. Smatra se da je sa povećanjem početne koncentracije AMX neophodno obezbediti veći broj aktivnih centara potrebnih za razgradnju koji se nalaze na površini fotokatalizatora. Međutim, pri istoj koncentraciji fotokatalizatora i ujednačenom intenzitetu zračenja broj formiranih radikala ( $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) na površini fotokatalizatora je konstantan, tako da je sa povećanjem koncentracije AMX broj katalitički aktivnih centara smanjen (Yang i dr., 2008). Kao posledicu ovoga imamo smanjenu efikasnost prilikom razgradnje većih koncentracija AMX.

Zavisnost efikasnosti fotorazgradnje od početne koncentracije AMX nam ukazuje da efikasnost razgradnje opada sa povećanjem koncentracije (slika 115b). Koncentracija od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  je odabrana za dalja ispitivanja, jer je ta koncentracija uporediva sa onim detektovanim u otpadnim vodama ( $120 \text{ ng/dm}^3$ ;  $245 \text{ ng/dm}^3$  (Lamm i dr., 2009)).



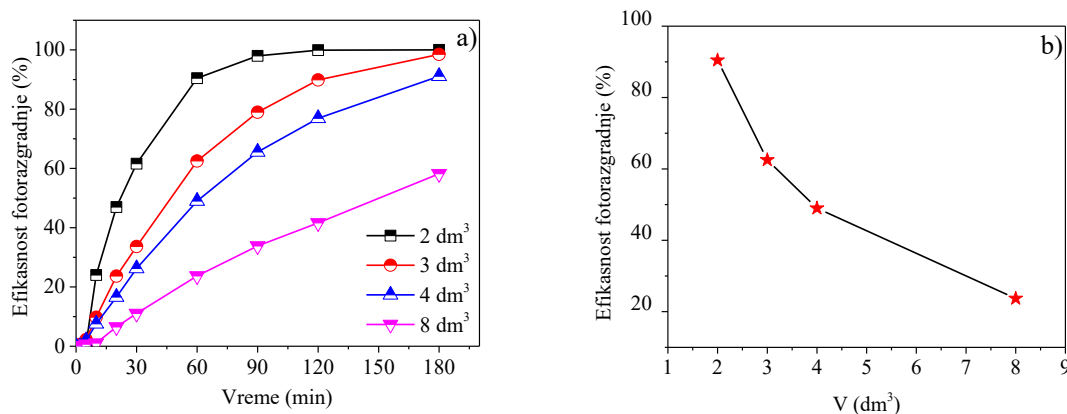
**Slika 115.** Uticaj početne koncentracije AMX na efikasnost fotorazgradnje primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $0,5 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje od početne koncentracije AMX, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)

Za efikasniju upotrebu fotokatalitičkih reaktora, pored faktora koji nisu zavisni od konfiguracije reaktora (npr. početna koncentracija supstrata, koncentracija katalizatora, pH-vrednost, itd.) važno je optimizovati uslove u samom fotoreaktoru da bi efikasnost razgradnje zagađujućih materija bila što veća (Banić i dr., 2016; Sundar i Kanmani, 2020). Kako je ogledalско pločasti reaktor prvi put ispitan u ovoj *Doktorskoj disertaciji*, bilo je neophodno optimizovati parametre reaktora kao što su nagib ploče reaktora, brzina protoka i zapremina korišćenog rastvora.

Kao jedan od bitnih faktora prilikom fotorazgradnje AMX ispitan je uticaj zapremine suspenzije. Ispitane su zapremine suspenzije od  $2 \text{ dm}^3$ ;  $3 \text{ dm}^3$ ;  $4 \text{ dm}^3$  i  $8 \text{ dm}^3$ . Sa slike 116a

možemo videti da sa povećanjem zapremine rastvora suspenzije opada efikasnost razgradnje. Prilikom razgradnje 2 dm<sup>3</sup>, nakon 120 min AMX se u potpunosti razgradi. U slučaju 3 dm<sup>3</sup> i 4 dm<sup>3</sup> efikasnost razgradnje iznosi 98,5% i 91,1%, nakon 180 min. Sa daljim povećanjem zapremine suspenzije na 8 dm<sup>3</sup> efikasnost razgradnje se smanjuje, i nakon 180 min iznosi 58,2%. Efikasnost razgradnje se smanjuje sa povećanjem zapremine rastvora suspenzije, jer je zapremina suspenzija manje vremena u kontaktu sa zračenjem pa se manji procenat AMX razgradi.

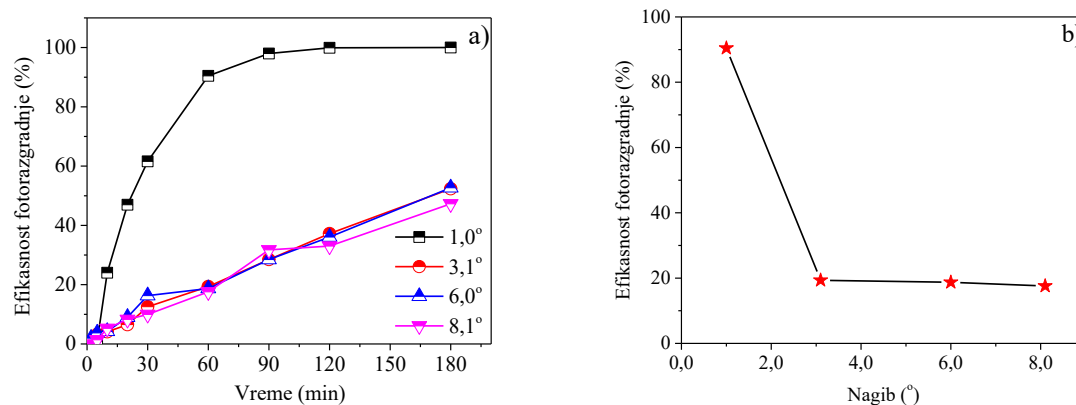
Zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje AMX od zapremine rastvora nam pokazuje da efikasnost razgradnje opada sa povećanjem zapremine (slika 116b). Pošto je efikasnost razgradnje najveća prilikom korišćenja zapremina od 2 dm<sup>3</sup> ova zapremina je odabrana za dalja ispitivanja.



**Slika 116.** Uticaj tretirane zapremine suspenzije na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr (0,5 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMX od tretirane zapremine suspenzije, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)

Dalje je optimizovan nagib ploče fotoreaktora pri protoku od 100 cm<sup>3</sup>/min i zapremini suspenzije od 2 dm<sup>3</sup>. Ispitani su nagibi od: 1,0°; 3,1°; 6,0° i 8,1°. Na slici 117a možemo videti da je efikasnost razgradnje najveća pri nagibu 1,0°.

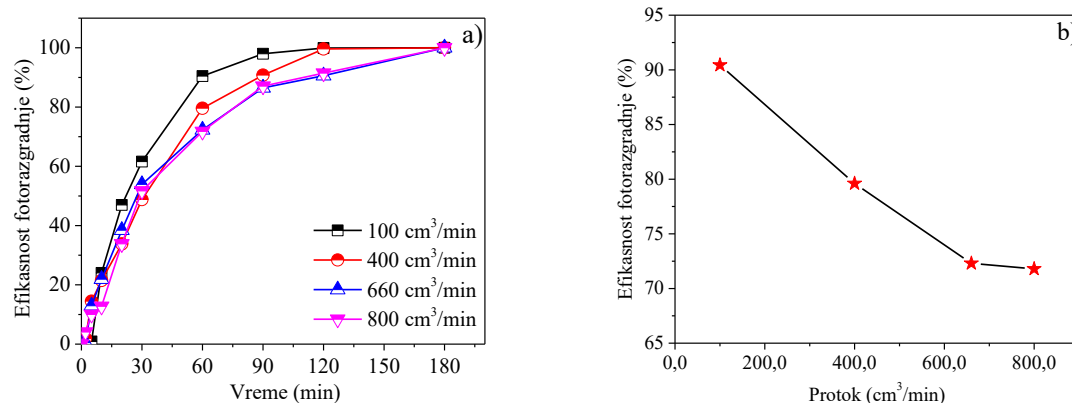
Ukoliko uporedimo efikasnost razgradnje AMX pri različitim nagibima, nakon 60 min ozračivanja, možemo videti da je efikasnost najveća pri nagibu od 1,0° (slika 117b), sa daljim povećanjem nagiba na efikasnost razgradnje opada i slična je pri nagibu 3,1°; 6,0° i 8,1°. Pri nagibu od 1,0° formira se najveća debljina sloja suspenzije na ploči fotoreaktora. Ovaj sloj je izložen zračenju koje se višestruko reflektuje u ogledalima, što je razlog efikasnije razgradnje AMX pri manjem nagibu.



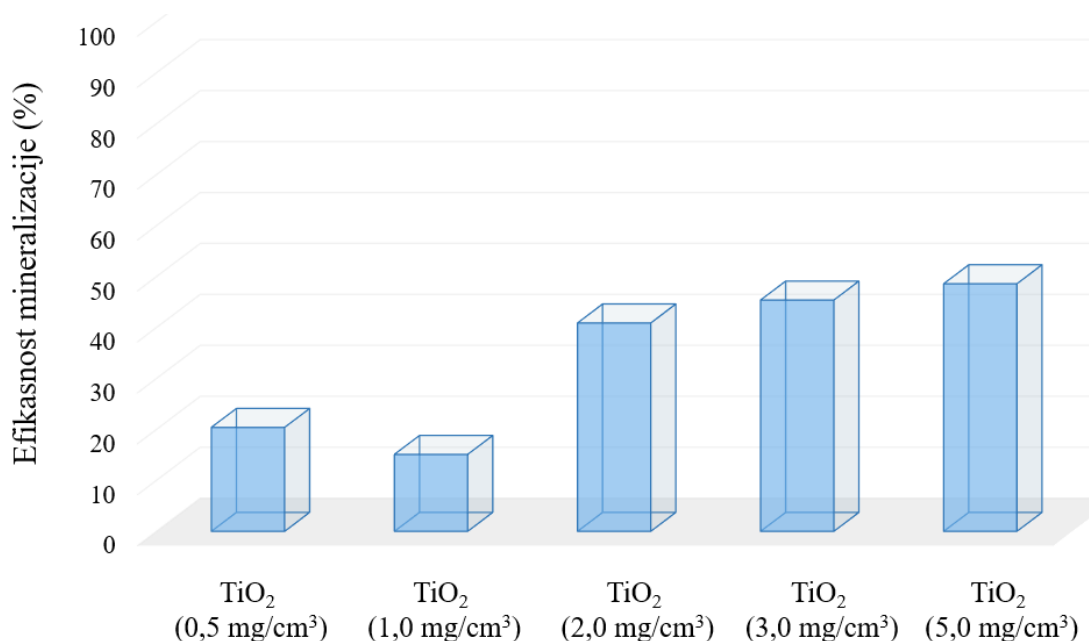
**Slika 117.** Uticaj nagiba ploče reaktora na efikasnost forazgradnje AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $0,5 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina rastvora  $2 \text{ dm}^3$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMX od nagiba ploče reaktora, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)

Dalje je ispitan uticaj brzine protoka na efikasnost razgradnje AMX, pri nagibu  $1,0^\circ$  i zapremini rastvora  $2 \text{ dm}^3$ . Pored brzine protoka od  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  koji je odabran kao početni ispitane su brzine protoka od:  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $660 \text{ cm}^3/\text{min}$  i  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Kao što možemo videti sa slike 118, sa povećanjem brzine protoka smanjuje se efikasnost razgradnje. Pri manjem protoku, suspenzija sporije protiče kroz ceo sistem i pri protoku od  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  i nagibu od  $1,0^\circ$  najveći deo suspenzije se nalazi na ploči reaktora ( $0,75 \text{ dm}^3$ ), pa kako je najveći deo suspenzije konstantno izložen zračenju efikasnost razgradnje je u ovom slučaju najveća. Međutim, usled proticanja suspenzije i usled zadržavanja najvećeg dela suspenzije u fotoreaktoru (slika 48, 1) efikasnost razgradnje AMX je najveća pri protoku  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (slika 118b).

Kako je cilj fotorazgradnje mineralizacija polaznih supstanci do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i neorganiskih jona, ključno je ispitati i efikasnost mineralizacije procesa razgradnje AMX. Stoga su za suspenzije dobijene nakon razgradnje AMX (slika 114) izmerene HPK vrednosti i procenjen je stepen mineralizacije. Kao što se može videti sa slike 119, najveća efikasnost mineralizacije je postignuta primenom  $5,0 \text{ mg/cm}^3$   $\text{TiO}_2$  Wackherr i iznosi  $48,6\%$ . Primenom  $2,0 \text{ mg/cm}^3$   $\text{TiO}_2$  Wackherr efikasnost mineralizacije iznosi  $40,9\%$ . Kako je i primenom manje koncentracije katalizatora postignut visok stepen mineralizacije masena koncentracija katalizatora od  $2,0 \text{ mg/cm}^3$  je odabrana za dalja ispitivanja zbog ekonomičnosti procesa i poteškoća prilikom uklanjanja većih količina katalizatora. Dalji eksperimenti su izvedeni korišćenjem  $2,0 \text{ mg/cm}^3$  katalizatora, pri nagibu  $1,0^\circ$ , protoku  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  i korišćenjem  $2 \text{ dm}^3$  suspenzije.

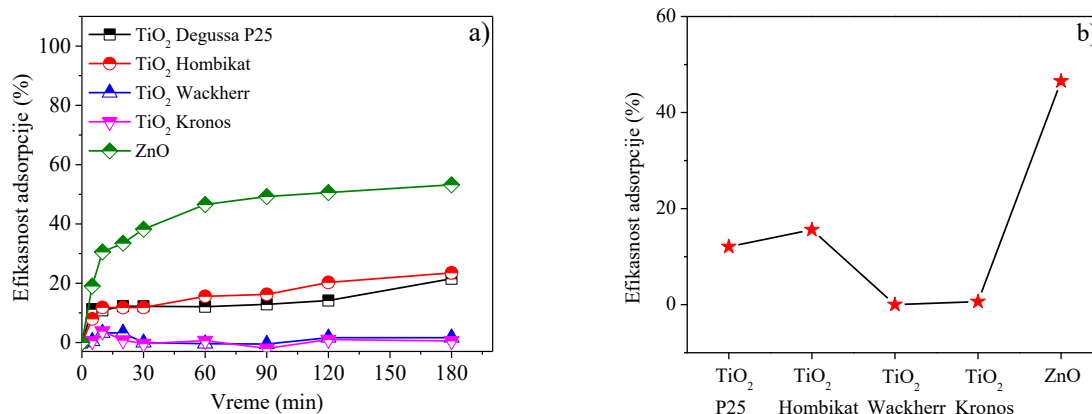


**Slika 118.** Uticaj brzine protoka na efikasnost fotorazgradnje AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $0,5 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMX od brzine protoka, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)



**Slika 119.** Efikanost mineralizacije AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom različitih masenih koncentracija  $\text{TiO}_2$  Wackherr pod uticajem UVC zračenja, nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ . Izračunato nakon 180 min

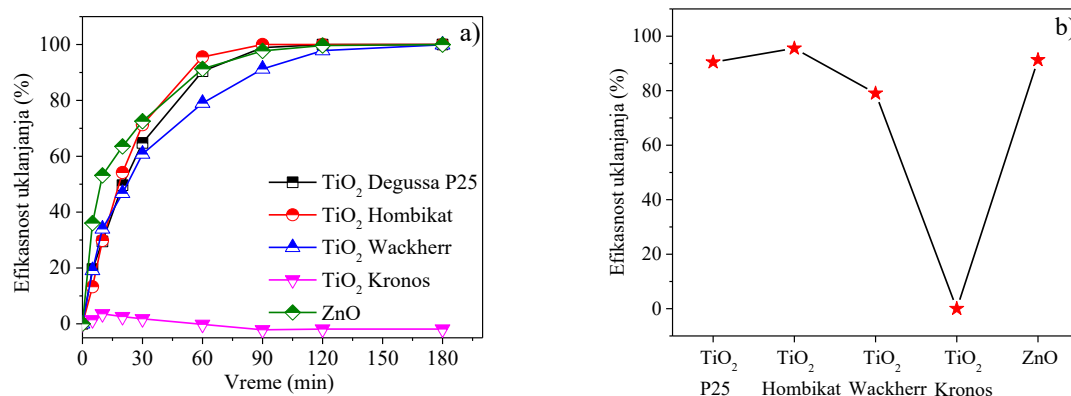
U ogledalsko pločastom fotoreaktoru je, kao i u šaržnom fotoreaktoru, ispitan uticaj vrste katalizatora na efikasnost adsorpcije AMX. Sa slike 110 se može videti da nije došlo do adsorpcije AMX na  $\text{TiO}_2$  Wackherr i  $\text{TiO}_2$  Kronos. Na  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 i  $\text{TiO}_2$  Hombikat efikasnost adsorpcije je bila slična i nakon 180 min je iznosila 21,5% i 23,5%, respektivno. Kao što je već ispitano u šaržnom reaktoru (slika 103a), AMX se najviše adsorbuje na površini ZnO, i u ovom slučaju adsorbuje se čak 53,2% AMX, nakon 180 min (slika 120a).



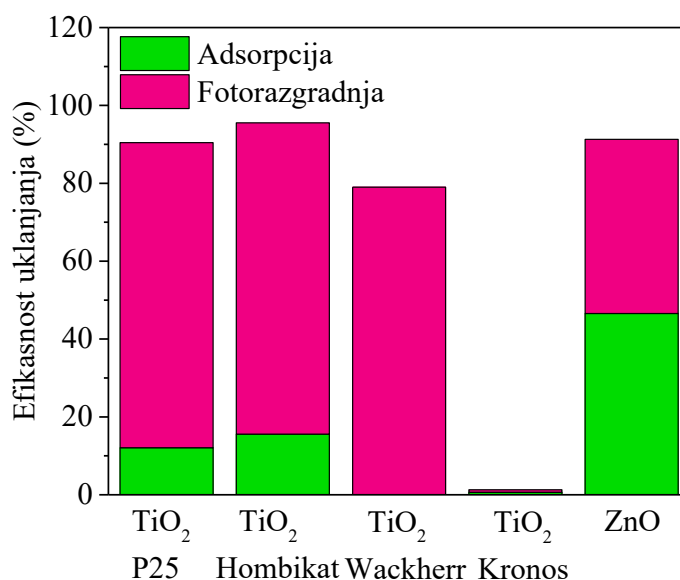
**Slika 120.** Uticaj vrste katalizatora ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost adsorpcije AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti adsorpcije AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) od vrste katalizatora, izračunato nakon 60 min adsorpcije (b)

Zatim je ispitan uticaj vrste katalizatora na efikasnost uklanjanja AMX u ogledalsko pločastom fotoreaktoru pod uticajem UVC zračenja (slika 121). Primenom TiO<sub>2</sub> Kronos nije došlo do adsorpcije AMX na njegovoj površini, međutim zračenje takođe nije dalo doprinos ovom procesu i TiO<sub>2</sub> Kronos se pokazao neefikasnim i u fotorazgradnji AMX. TiO<sub>2</sub> Kronos prvobitno nije bio namenjen za primenu u fotokatalitičkim procesima. XPS i FTIR ispitivanja njegove strukture pokazala su da u rastvoru sadrži mnogo više OH grupa vezanih vodoničnim vezama i da dovodi do proizvodnje veoma malog broja  $\cdot\text{OH}$ . Veličina čestica TiO<sub>2</sub> Kronos je  $0,2\text{--}0,4 \text{ }\mu\text{m}$  što je znatno veće u poređenju sa veličinom čestica TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat i TiO<sub>2</sub> Wackerr. Zbog velikih dimenzija, čestice TiO<sub>2</sub> Kronos mogu dovesti do značajne refleksije zračenja u suspenziji. Na taj način sprečava se prodiranje zračenja u rastvor, što rezultuje inhibicijom direktne fotolize (Bianchi i dr., 2015). Na ovaj način se inhibira i efikasnost direktne fotolize. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat i ZnO AMX se ukloni nakon 90 min. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr AMX se razgradi nakon 120 min, ali treba imati u vidu da u slučaju TiO<sub>2</sub> Wackherr ne dolazi do adsorpcije, pa se sveukupna efikasnost ovog procesa može pripisati samo fotorazgradnji. U svim ostalim slučajevima i adsorpcija doprinosi ukupnoj efikasnosti procesa. Efikasnost adsorpcije i fotorazgradnje tokom uklanjanja AMX prikazana je na slici 122. U slučaju TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Hombikat adsorbuje se 12,1% i 15,6% dok doprinos fotorazgradnje ovog procesa iznosi 78,4% i 80,0%. U slučaju TiO<sub>2</sub> Wackherr ne dolazi do adsorpcije AMX te se u ovom slučaju nakon 60 min fotorazgradnjom ukloni 79,0% AMX. U slučaju ZnO doprinos adsorpcije iznosi 46,5% a fotorazgradnje iznosi 44,8%.

Na slici 123 je prikazan izgled ogledalske ploče reaktora nakon 180 min fotorazgradnje AMX. U svim slučajevima gde dolazi do adsorpcije AMX na površini fotokatalizatora ploča reaktora nakon razgradnje izgleda slično, dok se TiO<sub>2</sub> Wackherr nije taložio na ogledalskoj ploči reaktora, te je moglo doći do bolje refleksije zračenja i bolje efikasnosti razgradnje.

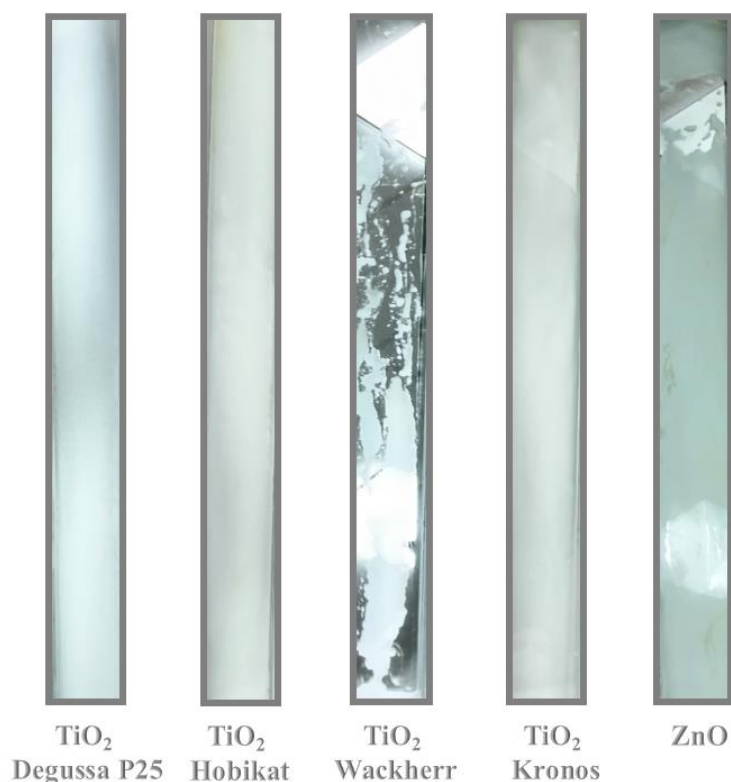


**Slika 121.** Uticaj vrste katalizatora ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost uklonjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMX od vrste katalizatora, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)



**Slika 122.** Efikasnost adsorpcije i fotorazgradnje tokom uklonjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) u prisustvu različitih vrsta katalizatora ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , izračunato nakon 60 min

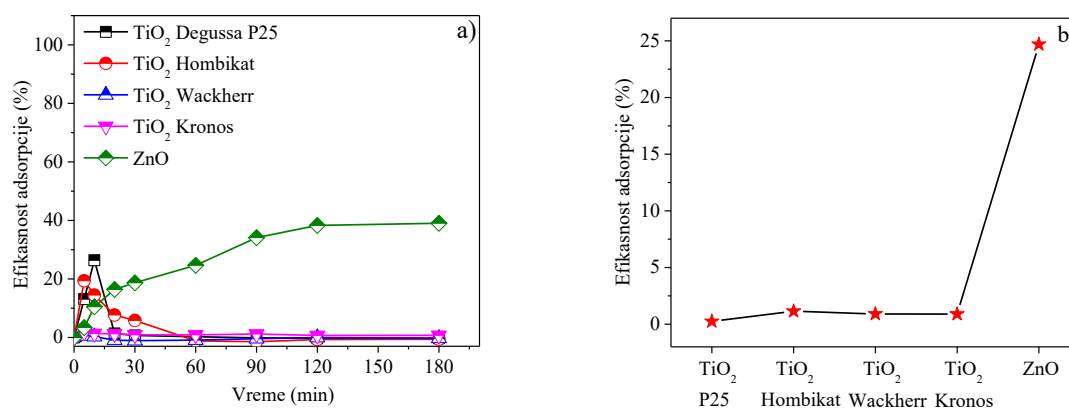




**Slika 123.** Izgled ogledalske ploče reaktora nakon 180 min fotorazgradnje AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom različitih vrsta katalizatora, pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Ogledalska ploča je fotografisana nakon ispuštanja suspenzije iz reaktora

#### 4.7.2. Uticaj različitih faktora na efikasnost razgradnje AMP

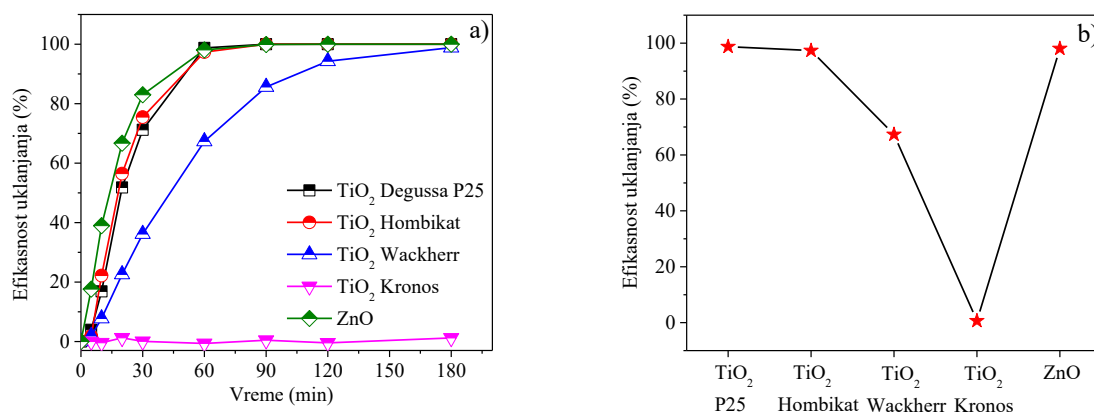
Pri optimizovanim uslovima razgradnje AMX ispitana je efikasnost uklanjanja i fotorazgradnje AMP. Prvo je ispitan uticaj vrste katalizatora na efikasnost adsorpcije AMP. Kao što se može videti sa slike 124 AMP se nije adsorbovao na  $\text{TiO}_2$  Wackherr i  $\text{TiO}_2$  Kronos. U slučaju  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 AMP se tokom prvih 10 min adsorbuje a zatim se do 20 min desorbuje sa njegove površine. Slično je i u slučaju  $\text{TiO}_2$  Hombikat gde se tokom prvih 5 min AMP adsorbuje a zatim se do 60 min desorbuje sa površine ovog katalizatora. Slično ponašanje supstrata i katalizatora su dobili Fukahori i Fujiwara, 2014 i Giannakoudakis i dr., 2020, pretpostavljajući da se supstrat slabim vezama vezuje za površinu katalizatora, a ubrzo te veze pucaju i stoga dolazi do desorpcije (Fukahori i Fujiwara, 2014; Giannakoudakis i dr., 2020). Kao i AMX i AMP se adsorbuje na površini ZnO i nakon 180 min adsorbuje se 39,0% AMP.



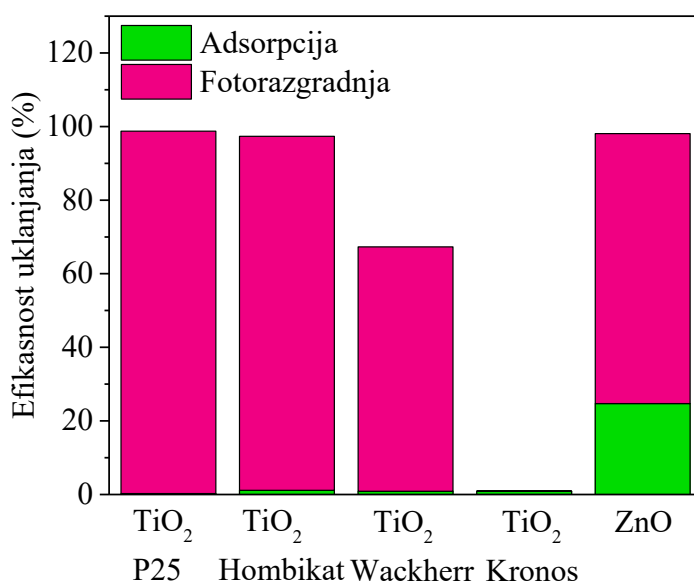
**Slika 124.** Uticaj vrste katalizatora ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost adsorpcije AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti adsorpcije AMP od vrste katalizatora, izračunato nakon 60 min adsorpcije (b)

Zatim je ispitan uticaj vrste katalizatora na kinetiku uklanjanja AMP pod uticajem UVC zračenja. AMP se ponašao kao i AMX prilikom razgradnje primenom TiO<sub>2</sub> Kronos, i do razgradnje nije došlo ni nakon 180 min ozračivanja (slika 125a). Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat i ZnO AMP je uklonjen nakon 60 min ozračivanja. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr AMP se razgradi nakon 180 min ozračivanja. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Hombikat doprinos adsorpcije je 0,2% i 1,2% dok je doprinos fotorazgradnje 98,5% i 96,2%, respektivno, nakon 60 min ozračivanja. Nije došlo do adsorpcije AMP na TiO<sub>2</sub> Wackherr (slika 124), dok efikasnost fotorazgradnje iznosi 67,3% (slika 126). Primenom ZnO adsorpcija je nešto veća i iznosi 24,7% dok je doprinos fotokatalitičke razgradnje 73,4%. Katalizator izabran za dalja ispitivanja AMP je TiO<sub>2</sub> Wackherr jer će rezultati biti uporedivi sa AMX pošto je za njegova ispitivanja korišćen pomenuti fotokatalizator.

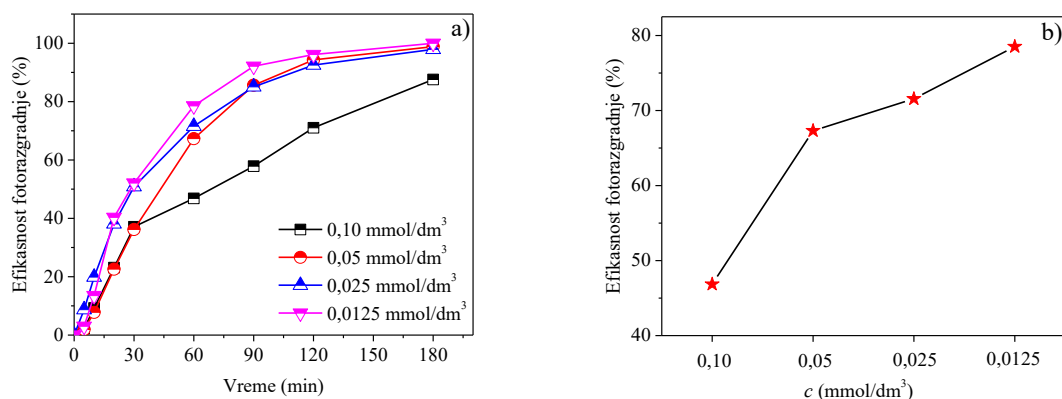
Uticaj početne koncentracije AMP na efikasnost fotorazgradnje ispitan je u koncentracionom opsegu  $0,0125\text{--}0,10 \text{ mmol/dm}^3$  (slika 127). Efikasnost razgradnje je najmanja prilikom razgradnje  $0,10 \text{ mmol/dm}^3$  rastvora AMP. Sa smanjenjem koncentracije AMP efikasnost razgradnje je slična i nakon 180 min AMP se razgradi. Sa slike 127b može se videti da se efikasnost fotorazgradnje AMX smanjuje sa povećanjem njegove koncentracije. Koncentracija od  $0,05 \text{ mmol/dm}^3$  je odabrana za dalja ispitivanja, jer je uporediva sa detektovanim koncentracijama AMP u otpadnim vodama  $47,9 \text{ ng/dm}^3$  (Kulkarni i dr., 2017),  $26,4 \text{ ng/dm}^3$  (Rodriguez-Mozaz i dr., 2020)).



**Slika 125.** Uticaj vrste katalizatora ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) na efikasnost uklonjanja AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMP od vrste katalizatora, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)



**Slika 126.** Doprinos adsorpcije i fotorazgradnje tokom uklonjanja AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) u prisustvu različitih vrsta katalizatora ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , izračunato nakon 60 min



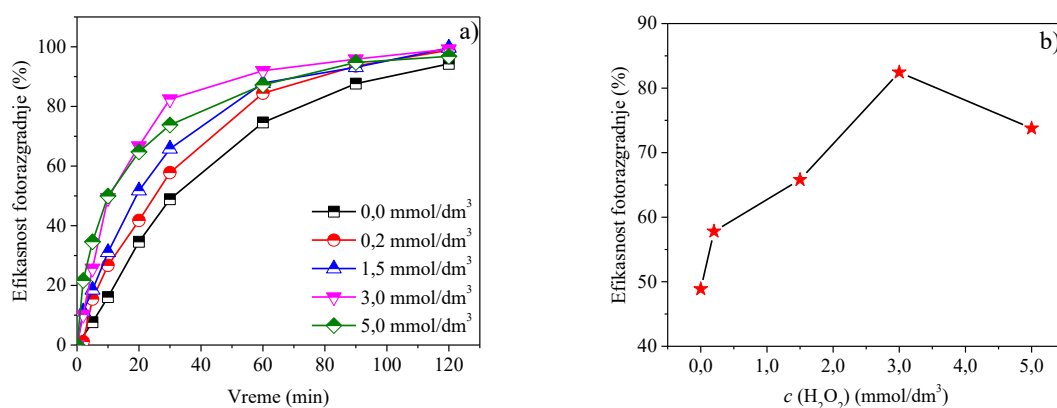
**Slika 127.** Uticaj početne koncentracije rastvora AMP na efikasnost fotorazgradnje primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMP od koncentracije supstrata, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)

#### 4.7.3. Efikasnost fotorazgradnje AMX u prisustvu $\text{H}_2\text{O}_2$

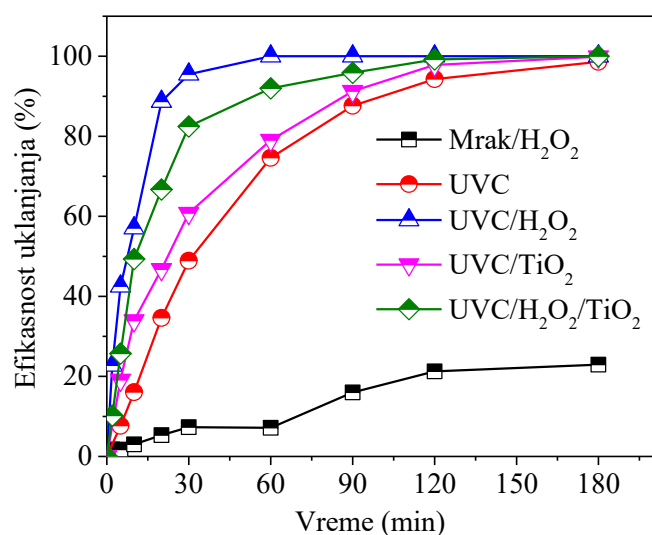
U cilju poboljšanja fotokatalitičkog procesa ispitan je uticaj  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Prvo je ispitan uticaj koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,0$ – $5,0 \text{ mmol/dm}^3$ ) na efikasnost fotorazgradnje AMX u prisustvu  $\text{TiO}_2$  Wackherr (slika 128). Sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  do  $3,0 \text{ mmol/dm}^3$  povećava se i efikasnost razgradnje AMX jer se u rastvoru nalazi veći broj  $\cdot\text{OH}$  koji nastaju aktiviranjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  sa UVC zračenjem, a takođe  $\text{H}_2\text{O}_2$  smanjuje rekombinaciju parova  $e^- - h^+$ . Primenom  $3,0 \text{ mmol/dm}^3$  dolazi do potpune razgradnje AMX nakon 180 min ozračivanja. Sa daljim povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  na  $5,0 \text{ mmol/dm}^3$  efikasnost razgradnje se smanjuje, jer se pri većim koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$  u rastvoru nalazi veliki broj reaktivnih  $\cdot\text{OH}$  koji se rekombinuju (reakcija 15) i time se smanjuje efikasnost ovog procesa (Saha i dr., 2018). Na slici 118b prikazana je efikasnost razgradnje AMX izračunata nakon 60 min ozračivanja. Može se videti da efikasnost razgradnje naglo raste sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  i pri koncentraciji od  $3,0 \text{ mmol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  dostiže plato, nakon čega efikasnost razgradnje opada.

Pri optimalnoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{O}_2$  ispitana je efikasnost različitih AOPs kao što su Mrak/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UVC, UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UVC/ $\text{TiO}_2$ , UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  (slika 129). Efikasnost razgradnje je bila najmanja primenom Mrak/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sistema i u ovom slučaju nakon 180 min razgradi se 22,9% AMX putem reakcije oksidacije. Primenom UVC, UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UVC/ $\text{TiO}_2$ , UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  sistema AMX se razgradi nakon 180 min. Ukoliko se uporede efikasnosti razgradnje AMX nakon 60 min, one iznose: 74,6% UVC, 100% UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 79,0%  $\text{TiO}_2$  i

92,0% UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Sistem UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pokazao efikasnijim od sistema gde je prisutan TiO<sub>2</sub> fotokatalizator. Prisustvo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u ovoj reakciji jeste od suštinskog značaja, jer on kao elektron akceptor dovodi do veće efikasnosti fotokatalize i mineralizacije pod dejstvom UV zračenja. Optimalna koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tokom ovog procesa je bitna. Iako je potrebna velika količina H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, prevelika doza može izazvati akumulaciju elektrona na radikalima H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kompetitivnu adsorpciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umesto njegovog razlaganja (Pędziwiatr i dr., 2018). Kao posledica svega navedenog, sistem UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je efikasniji u fotorazgradnji AMX u poređenju sa svim drugim sistemima.



**Slika 128.** Uticaj koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) u prisustvu TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min (a) i zavisnost brzine razgradnje AMX od koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, izračunato nakon 60 min ozračivanja (b)

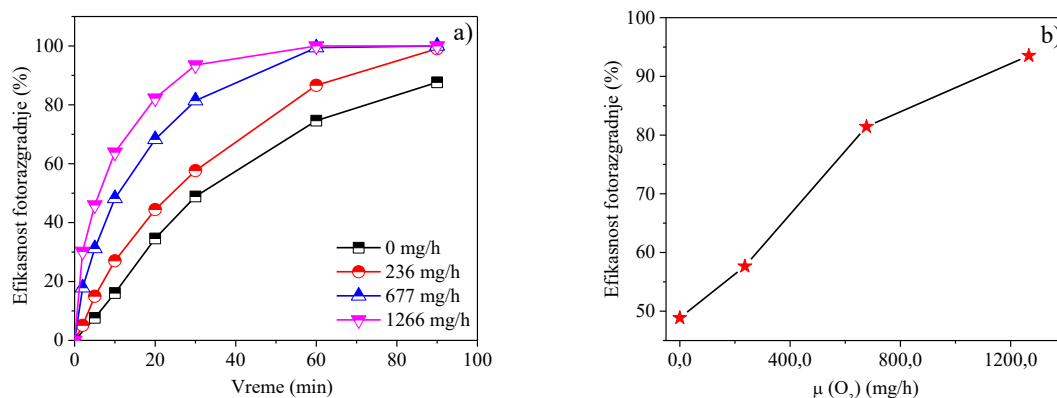


**Slika 129.** Efikasnost različitih procesa: Mrak/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>), UVC, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>), UVC/TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) i UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>)/TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) na efikasnost razgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), tretirana zapremina suspenzije 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min

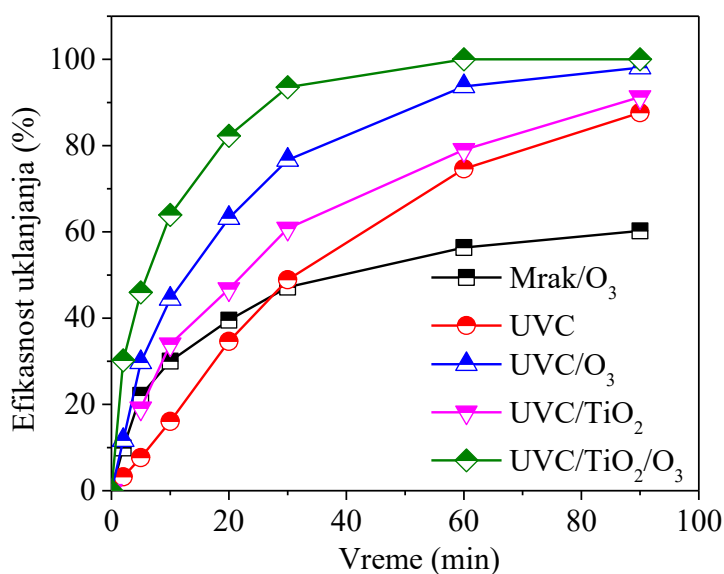
#### 4.7.4. Efikasnost fotorazgradnje AMX u prisustvu O<sub>3</sub>

Ozonizacija je jedna od najperspektivnijih tehnologija za uklanjanje organskih zagađujućih materija sadržanih u otpadnim vodama. Efikasnost O<sub>3</sub> u uklanjanju FAJ kako iz vode, tako i iz otpadnih voda, testirana je i u laboratorijskim uslovima i na pilot postrojenjima. Oksidacija zasnovana na O<sub>3</sub> može biti energetski efikasnija od oksidacije zasnovane na UV zračenju, posebno kada se koristi za prečišćavanja vode koja sadrži zagađujuće materije koje apsorbuju UV zračenje (Hey i dr., 2014). Stoga, dalje je ispitan uticaj brzine masenog protoka O<sub>3</sub> (0–1266 mg/h) na efikasnost fotorazgradnje AMX pod uticajem UVC zračenja u ogledalsko pločastom reaktoru (slika 130). Sa povećanjem masenog protoka O<sub>3</sub> raste i efikasnost razgradnje AMX (slika 130b). Kada se O<sub>3</sub> nađe u sistemu, dolazi do stvaranje velikog broja <sup>•</sup>OH. Takođe, prilikom ozračivanja O<sub>3</sub> dolazi do stvaranja <sup>•</sup>O koji dalje reaguje sa H<sub>2</sub>O i dolazi do generisanja <sup>•</sup>OH (Cheng i dr., 2013). Kao posledica stvaranja dodatnih <sup>•</sup>OH povećava se efikasnost razgradnje AMX. Iako je O<sub>3</sub> jedno od najjačih oksidacionih sredstava, njegova koncentracija mora biti u odgovarajućem opsegu, jer višak O<sub>3</sub> ne samo da inhibira razgradnju ciljanih zagađujućih materija, već takođe može štetiti ljudima ulazeći u životnu sredinu iz izlaznog toka reaktora (Cheng i dr., 2013). Maseni protok O<sub>3</sub> koji je korišćen u daljim ispitivanjima je 1266 mg/h.

Zatim je pri optimalnom masenom protoku O<sub>3</sub> (1266 mg/h) ispitana efikasnost različitih procesa u prisustvu O<sub>3</sub> (slika 131). Oksidacija primenom O<sub>3</sub> u mraku je bila najmanje efikasna i nakon 90 min se razgradilo 60,2% AMX. Primenom direktne UVC fotolize i UVC/TiO<sub>2</sub> efikasnost razgradnje je veća i nakon 90 min iznosi 87,6% i 91,3%, respektivno. Primenom UVC/O<sub>3</sub> i UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sistema razgradi se 98,1% i 100,0% AMX, nakon 90 min ozračivanja. Efikasnost razgradnje je primenom ova dva sistema nakon 90 min slična, međutim za početni period razgradnje može se videti da je sistem UVC/O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> efikasniji (slika 131). Nakon 20 min ozračivanja, primenom UVC/O<sub>3</sub> razgradi se 63,2% dok se primenom UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> razgradi 82,3% AMX. Dodatak O<sub>3</sub> u fotokatalitički sistem je značajno doprineo povećanju efikasnosti fotorazgradnje AMX zbog povećane koncentracije <sup>•</sup>OH. Primenom UVC/TiO<sub>2</sub> bilo je potrebno 180 min da se AMX u potpunosti ukloni iz rastvora (slika 121) dok se dodatkom O<sub>3</sub> u sistem ovo vreme redukovalo 2,01 puta.



**Slika 130.** Uticaj masenog protoka O<sub>3</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) u prisustvu TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min (a) i zavisnost efikasnosti fotorazgradnje AMX od koncentracije O<sub>3</sub>, izračunato nakon 30 min ozračivanja (b)



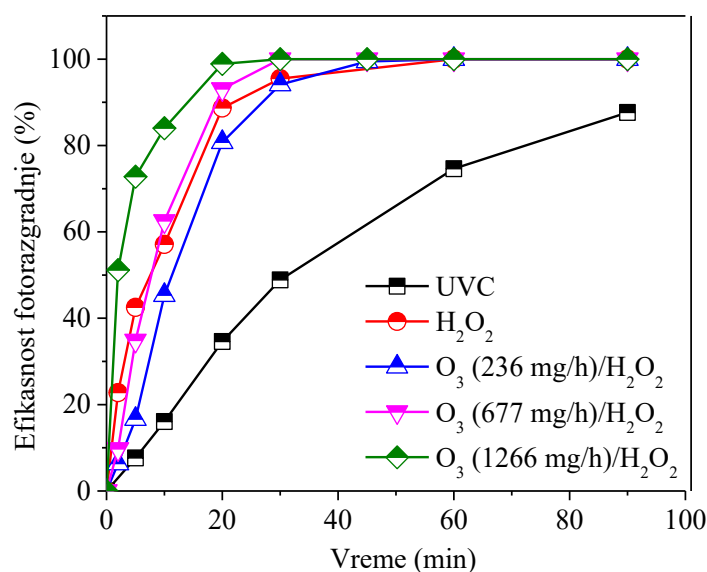
**Slika 131.** Efikasnost različitih procesa: Mrak/O<sub>3</sub> (1266 mg/h), UVC, UVC/O<sub>3</sub> (1266 mg/h), UVC/TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) i UVC/O<sub>3</sub> (1266 mg/h)/TiO<sub>2</sub> Wackherr (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) na kinetiku razgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), tretirana zapremina rastvora 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min

#### 4.7.5. Efikasnost fotorazgradnje AMX primenom O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Efekat H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinovanog sa O<sub>3</sub> može da poveća oksidacionu sposobnost sistema i smatra se da može biti obećavajuća alternativa za uklanjanje organskih zagađujućih materija, u

odnosu na sisteme u kojima je prisutan fotokatalizator. U ovom sistemu ne postoji potreba za uklanjanjem fotokatalizatora nakon fotorazgradnje, što čini proces ekonomičnijim i jednostavnijim za primenu (Shaykhi Mehrabadi, 2016). Navedeni proces je primenjen je u razgradnji AMX (slika 132). Direktna UVC fotoliza je bila najmanje efikasna i nakon 90 min razgradilo se 87,6% AMX. Dalje je ispitan uticaj masenog protoka  $O_3$  na efikasnost razgradnje u prisustvu optimalne koncentracije  $H_2O_2$  ( $3,0 \text{ mmol/dm}^3$ ). Primenom UVC/ $H_2O_2$  AMX se razgradi nakon 60 min. Efikasnost razgradnje se povećala sa povećanjem masenog protoka  $O_3$ . Primenom brzine masenog protoka  $O_3$  od  $236 \text{ mg/h}$  AMX se razgradi nakon 45 min, dok se primenom brzine masenog protoka  $O_3$  od  $677 \text{ mg/h}$  AMX razgradi nakon 30 min. Primenom brzine masenog protoka  $O_3$  od  $1266 \text{ mg/h}$  AMX se razgradi nakon 20 min ozračivanja, pri čemu se ovaj sistem pokazao najefikasnijim u uklanjanju AMX u poređenju sa svim drugim sistemima. Važno je prepoznati da se razgradnja organskih zagađujućih materija odigrava putem  $\cdot OH$  i drugih radikala koji se javljaju u sistemu u kom se nalazi  $O_3$ . Kako je  $\cdot OH$  jače oksidaciono sredstvo u poređenju sa ostalim radikalima u sistem je poželjno dodati optimalnu koncentraciju  $H_2O_2$  kako bi se povećala brzina nastajanja  $\cdot OH$ , ali ne preveliku koncentraciju  $H_2O_2$  kako se ne bi trošio  $O_3$  i formirani  $\cdot OH$  i time smanjila efikasnost procesa (Shaykhi Mehrabadi, 2016). U procesu  $O_3/H_2O_2$ , rezidualni  $O_3$ , koji se ne aktivira odmah pod uticajem zračenja, se kratko vreme nalazi u rastvoru zahvaljujući dodatom  $H_2O_2$ , koji u velikoj meri poboljšava razlaganje  $O_3$  na visoko reaktivne radikale. Na ovaj način dolazi do povećanja oksidacije organskih zagađujućih materija, jer je  $\cdot OH$  znatno reaktivniji od  $O_3$ , a zbog dodatog  $H_2O_2$ ,  $O_3$  se ne troši u direktnoj reakciji sa zagađujućim materijama već se prevodi u visoko reaktivne radikale, čineći proces  $O_3/H_2O_2$  visoko efikasnim (Pérez-Lucas i dr., 2020).

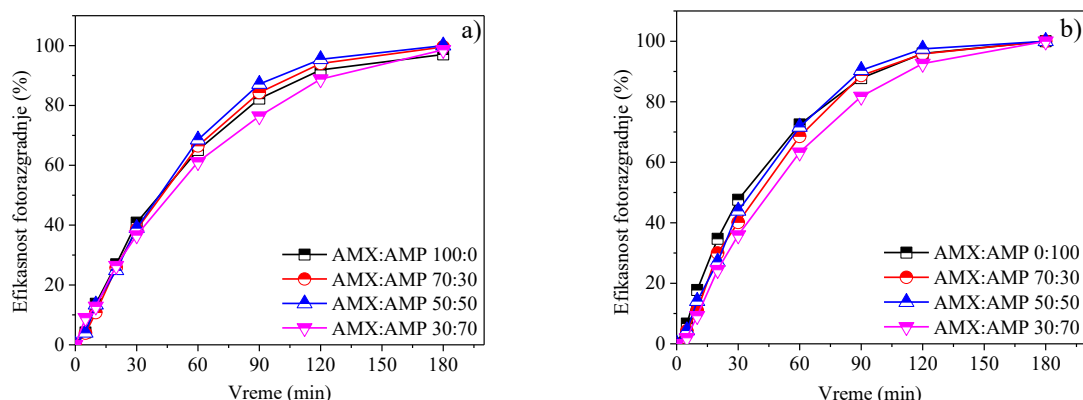




**Slika 132.** Uticaj brzine masenog protoka O<sub>3</sub> na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina rastvora 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min

#### 4.7.6. Uticaj različitih molskih odnosa AMX i AMP u smeši na efikasnost fotorazgradnje

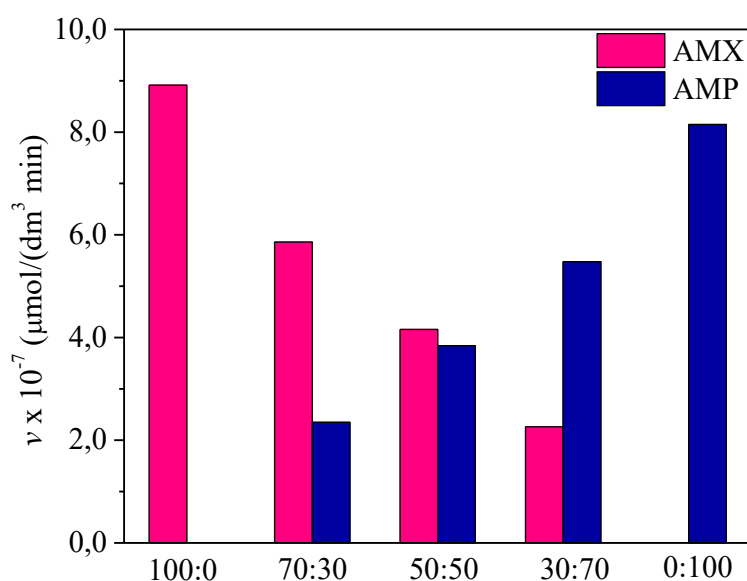
Kao i u šaržnom i u ogledalsko pločastom fotoreaktoru je ispitan uticaj različitih molskih odnosa AMX i AMP pod uticajem UVC zračenja. Primenom svih molskih odnosa AMX i AMP razgradnja je bila efikasna i nakon 180 min ozračivanja primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr AMX i AMP su razgrađeni (slika 133). Da bi se stekao uvid u reaktivnost ovih jedinjenja, pri uticaju različitih molskih odnosa na efikasnost razgradnje izračunate su brzine razgradnje. Brzine reakcija za različite molske odnose AMX i AMP predstavljene su na slici 134. Sam AMX i sam AMP se brže razgrađuju u poređenju sa njihovim smešama. Sa smanjenjem molskog odnosa jedinjenja u smeši, smanjuje se i brzina njegove razgradnje. Ukoliko pogledamo brzinu razgradnje gde se AMX-AMP nalaze u odnosu 50 : 50, videćemo da je kao i u šaržnom fotoreaktoru nešto veća brzina razgradnje uočena za AMX. Ovakvo ponašanje AMX potiče od dodatne OH grupe koju poseduje AMX i koja ga čini reaktivnijim. Odgovarajuće konstante brzine razgradnje, koeficijenti korelacije i brzine razgradnje za AMX i AMP su prikazane u tabelama 25 i 26.



**Slika 133.** Efikasnost fotorazgradnje različitih molskih odnosa AMX (a) i AMP (b) primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ )

**Tabela 25.** Odgovarajuće konstante brzine razgradnje, koeficijenti korelacije i brzine razgradnje za različite molske odnose AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) koristeći  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja. Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ). Izračunato za prvih 30 minuta ozračivanja za AMX

AMX : AMP	Konstanta brzine razgradnje · $10^{-2}$ (1/min)	Koeficijent korelacije	Brzina razgradnje · $10^{-7}$ ( $\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ )
100 : 0	1,78	0,995	8,92
70 : 30	1,67	0,994	5,86
50 : 50	1,66	0,994	4,16
30 : 70	1,51	0,997	2,26



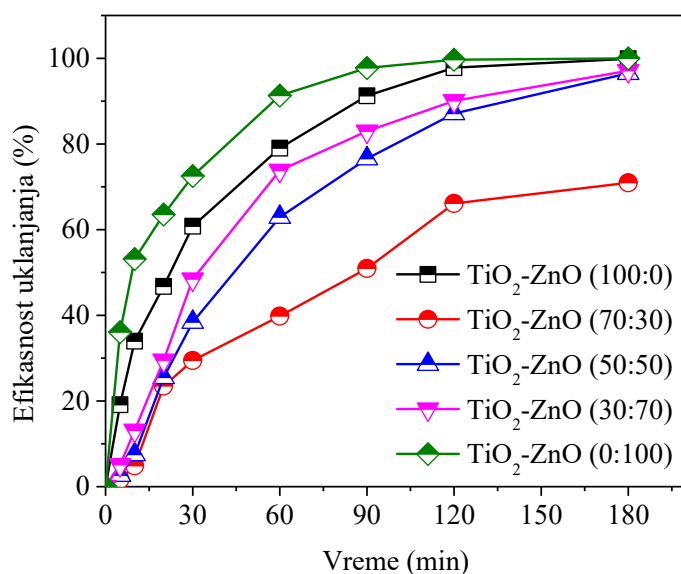
**Slika 134.** Brzina razgradnje različitih molskih odnosa AMX i AMP primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ). Izračunato nakon 30 min ozračivanja

**Tabela 26.** Odgovarajuće konstante brzine razgradnje, koeficijenti korelacije i brzine razgradnje za različite molske odnose AMP ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) koristeći  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ) pod uticajem UVC zračenja. Početne koncentracije AMX i AMP su 100% ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ), 70% ( $0,035 \text{ mmol/dm}^3$ ), 50% ( $0,025 \text{ mmol/dm}^3$ ) i 30% ( $0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ). Izračunato za prvih 30 minuta ozračivanja za AMP

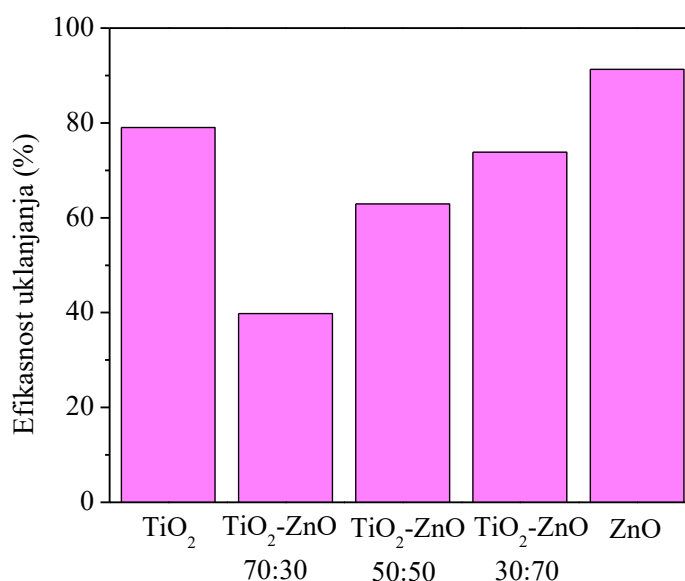
AMX : AMP	Konstanta brzine razgradnje · $10^{-2}$ (1/min)	Koeficijent korelacije	Brzina razgradnje · $10^{-7}$ ( $\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ )
0 : 100	1,63	0,997	8,15
30 : 70	1,56	0,991	5,48
50 : 50	1,54	0,991	3,84
70 : 30	1,56	0,991	2,35

#### 4.7.7. Uticaj različitih masenih odnosa TiO<sub>2</sub> i ZnO na efikasnost uklanjanja AMX

Ispitan je uticaj različitih masenih odnosa TiO<sub>2</sub> Wackherr i ZnO na efikasnost uklanjanja AMX, tj. ovi fotokatalizatori su ispitani sami i pomešani u različitim masenim odnosima: 70:30, 50:50 i 30:70. TiO<sub>2</sub> i ZnO su se pokazali efikasniji sami nego u smeši. Primenom oba fotokatalizatora AMX se ukloni iz rastvora nakon 120 min (slika 135). Efikasnost uklanjanja je nešto veća primenom ZnO, međutim treba imati u vidu da je uočen velik stepen adsorpcije AMX na ZnO (slika 120) (53,2%). U smeši efikasnost uklanjanja AMX raste sa porastom masenog udela ZnO (slika 136). Primenom odnosa TiO<sub>2</sub>-ZnO 70:30, 50:50 i 30:70 efikasnost uklanjanja AMX iznosi 39,8%, 62,9% i 73,8%, nakon 60 min ozračivanja. Kako se AMX adsorbuje na ZnO, a ne adsorbuje na TiO<sub>2</sub> Wackherr, a efikasnost uklanjanja raste sa porastom masenog odnosa ZnO, ukupan doprinos adsorpcije u smeši se može pripisati ZnO. Međutim, zbog mogućih interakcija između katalizatora, nemogućnosti aktiviranja usled agregacije čestica koja bi mogla da smanji specifičnu aktivnost katalizatora, smeša katalizatora se nije pokazala efikasnijom u uklanjanju AMX kao katalizatori posebno (Bansal i dr., 2009).



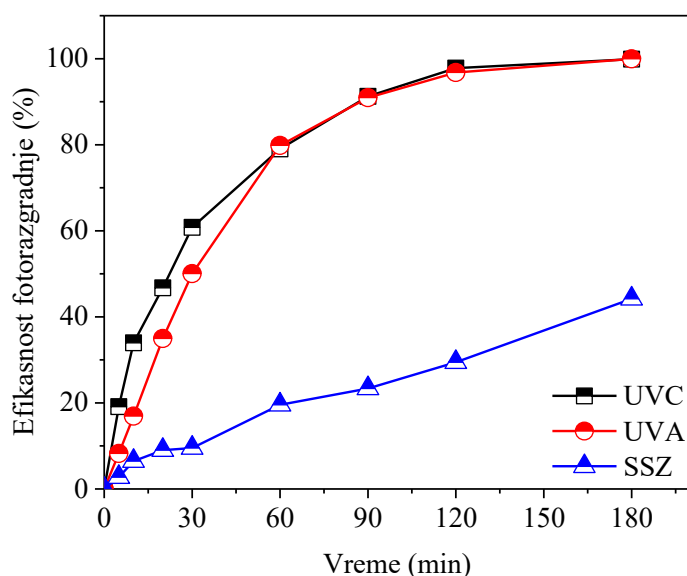
**Slika 135.** Efikasnost uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom različitih masenih odnosa TiO<sub>2</sub> Wackherr i ZnO pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Korišćene koncentracije katalizatora su 100% ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ), 70% ( $1,4 \text{ mg/cm}^3$ ), 50% ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) i 30% ( $0,6 \text{ mg/cm}^3$ )



**Slika 136.** Efikasnost uklanjanja AMX ( $0,05 \text{ mmol/dm}^3$ ) primenom različitih masenih odnosa TiO<sub>2</sub> Wackherr i ZnO pod uticajem UVC zračenja, tretirana zapremina suspenzije  $2 \text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Korišćene koncentracije katalizatora su 100% ( $2,0 \text{ mg/cm}^3$ ), 70% ( $1,4 \text{ mg/cm}^3$ ), 50% ( $1,0 \text{ mg/cm}^3$ ) i 30% ( $0,6 \text{ mg/cm}^3$ ). Izračunato nakon 60 min

#### 4.7.8. Uticaj tipa zračenja na efikasnost fotorazgradnje AMX

Ispitan je uticaj tipa zračenja na efikasnost fotorazgradnje AMX u ogledalsko pločastom reaktoru (slika 137). Ispitano je UVC, UVA i SSZ. Primenom SSZ efikasnost fotorazgradnje je bila najmanja, jer AMX ne apsorbuje u vidljivom delu spektra, i nakon 180 min razgradilo se 44,2%. Razgradnja je bila znatno efikasnija primenom UVA i UVC zračenja, AMX je razgrađen nakon 180 min. Međutim, UVC zračenje je ipak efikasnije u poređenju sa UVA zračenjem i tokom prvih 60 min razgradnja je bila brža primenom UVC zračenja. Takođe, izmerena je količina električne energije potrebna za ove procese. Kako su sve lampe iste snage (36 W) u svim slučajevima je za celokupan rad reaktora tokom 180 min potrošeno 0,38 kWh.



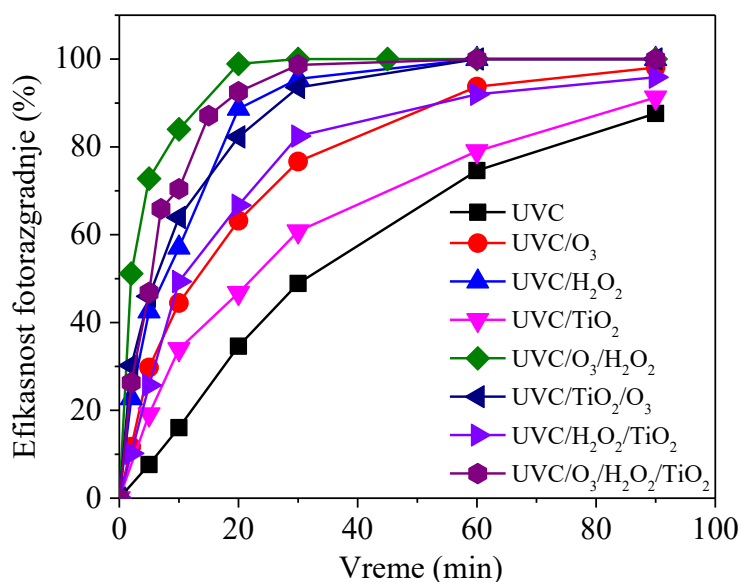
*Slika 137. Uticaj tipa zračenja na efikasnost fotorazgradnje AMX ( $0,05\text{mmol/dm}^3$ ) primenom  $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $2,0\text{ mg/cm}^3$ ), tretirana zapremina suspenzije  $2\text{ dm}^3$ , nagib ogledalske ploče  $1,0^\circ$ , brzina protoka  $100\text{ cm}^3/\text{min}$*

## 4.8. Poređenje efikasnosti različitih AOPs

### 4.8.1. Efikasnost fotorazgradnje AMX

Na slici 138 je upoređena efikasnost različitih AOPs u razgradnji AMX kombinacijom UVC zračenja, optimalnog masenog protoka  $\text{O}_3$  ( $1266\text{ mg/h}$ ), optimalnih koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3,0\text{ mmol/dm}^3$ ) i  $\text{TiO}_2$  ( $2,0\text{ mg/cm}^3$ ). Proces direktne UVC fotolize AMX je bio najmanje efikasan i nakon 90 min razgradilo se 87,6%. Dodatkom  $\text{TiO}_2$  u ovaj sistem efikasnost razgradnje se poboljšala, zbog stvaranja visoko reaktivnih  $\cdot\text{OH}$  u sistemu (Lin i dr., 2020) i nakon 90 min razgradilo se 91,3% AMX. Dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$  u sistem UVC/ $\text{TiO}_2$  dolazi do proizvodnje dodatnih  $\cdot\text{OH}$  koji potiču od  $\text{H}_2\text{O}_2$  koji se aktivira sa UVC zračenjem i nakon 90 min u ovom slučaju, efikasnost razgradnje AMX iznosi 95,9%. Primenom samog UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$  efikasnost razgradnje AMX je veća nego u prisustvu  $\text{TiO}_2$ , jer  $\text{H}_2\text{O}_2$  može izazvati akumulaciju elektrona na radikalima proizvedenim od strane  $\text{TiO}_2$  i kompetitivnu adsorpciju  $\cdot\text{OH}$  (Saha i dr., 2018). Primenom UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$  procesa AMX se razgradi nakon 60 min. Nešto veća efikasnost razgradnje je postignuta u sistemima sa  $\text{O}_3$  jer je  $\text{O}_3$  jedan od najjačih i najefikasnijih oksidanasa (Hey i dr., 2014). Primenom UVC/ $\text{O}_3$  se nakon 90 min razgradi 98,1% AMX.

Dodatkom fotokatalizatora u ovaj sistem, efikasnost razgradnje je veća usled proizvodnje visoko reaktivnih  $\cdot\text{OH}$  tj. primenom UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sav AMX se razgradi nakon 60 min. Kombinacijom svih navedenih faktora, tj. primenom UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> AMX se razgradi nakon 60 min i primenom ovog sistema razgradnja teče brže u poređenju sa svim gore navedenim sistemima. Sistem koji je bio efikasniji od ovog sistema je UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri čemu se AMX razgradi nakon 20 min. Proces O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pokazao najefikasnijim jer se prilikom kombinacije O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> ne troši u direktnoj reakciji sa zagađujućim materijama već se prevodi u visoko reaktivne radikale, samim tim stvara se veliki broj visokoreaktivnih  $\cdot\text{OH}$  što čini ovaj process najefikasnijim (Pérez-Lucas i dr., 2020).



**Slika 138.** Uticaj različitih AOPs kombinacijom UVC, O<sub>3</sub> (1266 mg/h), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>) i TiO<sub>2</sub> (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), tretirana zapremina rastvora 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min

#### 4.8.2. Efikasnost mineralizacije AMX

Za navedene AOPs ispitana je efikasnost mineralizacije AMX. Kao što se može videti iz tabele 27 efikasnost mineralizacije je bila visoka primenom svih procesa. Najniža efikasnost mineralizacije, kao i razgradnje, je postignuta primenom direktne UVC fotolize i iznosi 31,3%. Takođe, manja efikasnost mineralizacije je postignuta primenom UVC/TiO<sub>2</sub> (40,2%). Slična efikasnost mineralizacija je dobijena primenom UVC/O<sub>3</sub>, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> i iznosila je oko 80%. U literaturi je nađeno da sem što se O<sub>3</sub> pokazao efikasnim u fotorazgradnji

zagađujućih materija, zabeležen je visok stepen mineralizacije u sistemima u kojima se koristio  $O_3$  (Alrousan i Dunlop, 2020). Primenom UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> mineralizovalo se čak 93,6% AMX. Efikasnost mineralizacije je najveća u sistemima koji su se pokazali najefikasnijim u fotorazgradnji, te se primenom UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mineralizovalo čak 99,1% što znači da u ovim rastvorima nema zaostalih intermedijera nakon razgradnje i da je prečišćavanje vode izvršeno efikasno. Ukoliko bi birali koji od dva sistema da koristimo za industrijsko prečišćavanje voda, odabir bi bio UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jer nema štetnih proizvoda nakon razgradnje i nije potrebno uklanjanje fotokatalizatora nakon završetka tretmana.

**Tabela 27.** Efikasnost razgradnje i mineralizacije u ispitanim uzorcima dobijenim nakon razgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>) primenom različitih AOPs kombinacijom UVC, O<sub>3</sub> (1266 mg/h), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>) i TiO<sub>2</sub> (2,0 mg/cm<sup>3</sup>) na efikasnost fotorazgradnje AMX (0,05 mmol/dm<sup>3</sup>), tretirana zapremina rastvora 2 dm<sup>3</sup>, nagib ogledalske ploče 1,0°, brzina protoka 100 cm<sup>3</sup>/min. Izračunato nakon 90 min ozračivanja

Uzorak	Razgradnja (%)	Mineralizacija (%)
AMX standard	–	–
UVC	87,6	31,3
UVC/O <sub>3</sub>	98,1	78,8
UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100,0	80,0
UVC/TiO <sub>2</sub>	91,3	40,2
UVC/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100,0	99,1
UVC/TiO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	100,0	93,6
UVC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	100,0	80,6
UVC/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	100,0	99,1

#### 4.9. Poređenje efikasnosti razgradnje AMX u šaržnom i šaržno recirkulacionim fotoreaktorima

Neophodni uslovi za odigravanje procesa heterogene fotokatalize čini projektovanje fotoreaktora visoko interdisciplinarnim i uključuje poznavanje hemijskih, mehaničkih i koncepata inženjeringa životne sredine. Da bi proces bio održiv uglavnom treba uzeti u obzir dva faktora: tehničku održivost i ekonomska izvodljivost (Sundar i Kanmani, 2020). U okviru ove *Doktorske disertacije* je ispitan uticaj različitih šaržno recirkulacionih fotoreaktora (cevasti



reaktor, reaktor sa padajućim filmom suspenzije i ogledalsko pločasti reaktor) kao i šaržnog fotoreaktora na efikasnost razgradnje MET, PRO, AMX i AMP.

Pomoću jednačine 41 izračunata je efikasnost pomenutih fotokatalitičkih procesa ( $\text{kWh/m}^3$  red) u svim fotoreaktorima (tabela 28). Uzet je isti % razgrađenog AMX (70,5%) i vremenski interval za koji je postignut ovaj procenat razgradnje. Veće  $E_{EO}$  odgovaraju nižoj efikasnosti fotokatalitičkog procesa. Ovde se vidi da je najmanje efikasan fotokatalitički proces u šaržnom fotoreaktoru, što je razumljivo jer se primenom ovog reaktora razgrađuje  $20,0 \text{ cm}^3$  suspenzije AMX. Najmanja efikasnost procesa za razgradnju AMX u šaržno recirkulacionim fotoreaktorima je izračunata za fotoreaktor sa padajućim filmom ( $300,72 \text{ kWh/m}^3$  red). U cevastom fotoreaktoru efikasnost fotokatalitičkog procesa je iznosila  $136,71 \text{ kWh/m}^3$  red. Izuzetno visoka efikasnost fotokatalitičkog procesa je zabeležena za ogledalsko pločasti fotoreaktor i ona iznosi  $28,80 \text{ kWh/m}^3$  red, ukazujući još jednom na sve prednosti ovog fotoreaktorskog dizajna.

**Tabela 28.** Utrošak električne energije i poređenje efikasnosti fotokatalitičkih procesa korišćenjem različitih konfiguracija fotoreaktora

Dizajn fotoreaktora	Električna energija (kW/h)	$E_{EO}$ ( $\text{kWh/m}^3$ red)
Šaržni	0,26	1343,89
Ogledalsko pločasti	0,38	28,80
Padajući film	0,53	300,72
Cevasti	0,53	136,71

## 5. ZAKLJUČAK

FAJ su namenjena lečenju i prevenciji različitih bolesti kod ljudi i životinja. Međutim, poslednjih godina, zbog sve veće upotrebe, ovi proizvodi su detektovani u vodi i zemljištu kao zagađujuće supstance. Najčešće detektovana FAJ u današnje vreme su  $\beta$ -blokatori i penicilini. Stoga, posvećena je velika pažnja uklanjanju FAJ iz otpadnih, površinskih voda i vode za piće. Konvencionalne tehnologije prečišćavanja ne daju efikasna rešenja za razgradnju zagađujućih materija u vodi tako da je sve veća pažnja usmerena ka primeni viših procesa oksidacije (AOPs). Uklanjanje zagađujućih supstanci primenom ovih procesa zasnovano je najčešće na oksidativnoj razgradnji i uklanjanju organskih zagađujućih materija pod dejstvom slobodnih radikala. Najefikasniji AOPs su oni koji proizvode HO<sup>•</sup> radikale.

Takođe, dizajn fotoreaktora u kom se može izvesti fotokatalitički proces je bitan i utiče na efikasnost fotokatalitičkih procesa, jer kinetika fotoreakcija obično zavisi od niza faktora. U ovoj *Doktorskoj disertaciji* proučavani su  $\beta$ -blokatori (metropolol (MET) i propranolol (PRO)) i penicilini (amoksicilin (AMX) i ampicilin (AMP)). Ispitana je njihova stabilnost, kinetika i mehanizam njihove fotorazgradnje, primenom hidrolize, direktne i indirektno fotolize kao i primenom različitih AOPs. Fotorazgradnja je ispitana primenom različitih komercijalnih katalizatora u četiri fotoreaktora različite konfiguracije (šaržni, cevasti, reaktor sa padajućim filmom i ogledalsko pločasti reaktor). Pored toga, ispitana je efikasnost mineralizacije, nastajanje degradacionih proizvoda kao i toksičnost polaznih jedinjenja i smeša dobijenih nakon razgradnje. Računarska analiza je omogućila razumevanje interakcija između ispitivanih jedinjenja i identifikaciju toksičnosti formiranih intermedijera razgradnje.

Najpre je izvršena optimizacija HPLC metoda za određivanje AMX i AMP. Dalje je ispitan uticaj pH-vrednosti (3,0; 7,0 i 10,0) na izgled hromatograma i apsorpcionih spektara ispitivanih jedinjenja. Pri svim ispitanim pH-vrednostima nije došlo do promene u izgledu hromatograma i apsorpcionih spektara za MET i PRO. Istraživanja su pokazala da su AMX i AMP stabilni do pH 8,0, dok je pri pH 10,0 došlo do promene u izgledu njihovih hromatograma što je posledica disocijacije određenih veza u molekulima AMX i AMP pri visokim pH-vrednostima. Apсорpcioni spektar AMX dobijen pri pH 10,0 se razlikuje od apсорpcionih spektara AMX dobijenih pri pH 3,0 i 7,0. Međutim, apсорpcioni spektri AMP su

isti pri svim ispitanim pH-vrednostima, za razliku od hromatograma AMP, gde pri pH 10,0 dolazi do promene u izgledu hromatograma (pojavljuju se novi pikovi).

Zatim je proučena stabilnost ispitivanih jedinjenja. MET i PRO su se pokazali stabilnim i nisu hidrolizovali na 25 °C i 4 °C. Penicilini AMX i AMP se nisu pokazali stabilnim i ispitivanja su pokazala da su podložni hidrolizi tokom ispitanih 80 dana. Pri temperaturi od 4 °C hidrolizuje 18,0% AMX i 27,4% AMP. Hidroliza je bila još izraženija pri temperaturi od 25 °C pri čemu je hidrolizovalo 78,0% AMX i 71,3% AMP. Takođe, ispitana je efikasnost direktne fotolize ispitivanih  $\beta$ -blokatora i penicilina. MET i PRO ne podležu direktnoj fotolizi pod uticajem SSZ i LED zračenja. Primenom UV zračenja, dolazi do njihove razgradnje, i u slučaju MET efikasnost UV fotolize iznosi 22,0% a u slučaju PRO 55,6%, nakon 60 min ozračivanja. U slučaju penicilina do direktne fotolize dolazi primenom sve tri vrste zračenja. Primenom SSZ razgradi se 6,1% AMX i 19,8% AMP dok se primenom LED zračenja razgradi 14,6% AMX i 23,1% AMP. Najveća efikasnost direktne fotolize je postignuta primenom UV zračenja pri čemu se nakon 60 min razgradi 46,2% AMX i 47,9% AMP.

Ispitana je efikasnost fotorazgradnje MET, PRO i MET-PRO smeše u različitim uzorcima voda (ultračista voda (UVČ), Jegrička, Trbušnica, kanal Dunav-Tisa-Dunav (DTD) i Topli Do) primenom LED zračenja. Efikasnost razgradnje MET i PRO je bila veća u smeši u svim ispitanim vodama, nego kada su se MET i PRO nalazili sami u rastvoru, posebno tokom fotolize. Ispitivanje topologije HOMO i LUMO orbitala jasno je naglasilo ključnu razliku između MET i PRO u pogledu stabilnosti, što dovodi do različite efikasnosti u razgradnji primenom direktne fotolize. Dipolni moment MET-PRO sistema (8,82 D) je mnogo veći nego u slučaju MET i PRO samih, što ukazuje da MET-PRO sistem ima mnogo jaču interakciju sa vodom nego sami MET (3,21 D) i PRO (2,82 D). Prilikom razgradnje MET, PRO i MET-PRO smeše dolazi do skoro potpune razgradnje u svim ispitanim vodama, nakon 90 min ozračivanja. MEP i ALIE su iskorišćene za objašnjavanje fenomena efikasnije razgradnje PRO u poređenju sa MET, u slučaju direktne fotolize, ali nešto sporije razgradnje PRO u slučaju fotokatalize. Za PRO, i negativne i pozitivne MEP veličine su veće za više od 1 kcal/mol, u poređenju sa MET. Vrednosti MEP i ALIE u slučaju MET-PRO sistema, ukazuju da je reaktivnost ovog sistema veća od reaktivnosti samih MET i PRO. Kako su  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  joni prisutni u svim ispitanim uzorcima voda (u proseku 70 mg/dm<sup>3</sup>  $\text{Cl}^-$  i 100 mg/dm<sup>3</sup>  $\text{Mg}^{2+}$ ), ispitan je uticaj ovih jona na efikasnost razgradnje MET-PRO smeše. Njihova koncentracija je odabrana da bude najpribližnija njihovoj koncentraciji u prirodnim vodama i dobijeni rezultati su pokazali da  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Mg}^{2+}$  dovode do veće efikasnosti fotorazgradnje MET-PRO smeše. Takođe, rezultati MD

simulacija su pokazali da prisustvo jona ima snažan uticaj na interakciju između MET i PRO. U slučaju sistema bez jona najveća vrednost  $g(r)$  je 4,7, dok se u slučaju sistema sa jonima ova vrednost povećava na 5,8.

Mineralizacija MET-PRO smeše dobijene nakon razgradnje je određena merenjem hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Tokom direktne fotolize, efikasnost mineralizacije bila je veoma niska od 0,0% do 8,2%. Najniži stepen mineralizacije tokom fotokatalitičke razgradnje MET-PRO smeše bio je 72,3% u UČV. U prirodnim vodama mineralizacija je bila efikasnija, u rasponu od 75,8–93,1%. Nakon fotolize/fotokatalize MET-PRO smeše u različitim prirodnim vodama došlo je do formiranja velikog broja intermedijera, od kojih su neki ispoljili toksične efekte. MET-PRO smeša dobijena nakon fotolize u Trbušnici je inhibirala rast ćelija hepatokarcinoma pacova (H-4-II-E), izazivajući visoku toksičnost, odnosno inhibiciju rasta ćelijskih linija od 72,9%, što ukazuje na visoku hepatotoksičnost. Takođe MET-PRO smeša dobijena nakon direktne fotolize u Topli Do vodi dovela je do inhibicije rasta HT-29 ćelijske linije (76,5%). Velika toksičnost smeša dobijenih nakon fotorazgradnje uočena je u UČV i DTD vodi. Inhibicija rasta HT-29 ćelijskih linija bila je 75,4% u UČV i 77,6% u DTD, ukazujući na veliku toksičnost formiranih intermedijera. U Jegričkoj vodi nije došlo do formiranja toksičnih intermedijera.

Fotoliza MET, PRO i njihove smeše ispitana je u šaržnom fotoreaktoru pod uticajem SSZ u prirodnim vodama (Jegrička, Trbušnica, DTD i Topli Do), pri čemu je efikasnost fotolize za MET i PRO bila veća u prirodnim vodama u poređenju sa UČV. Takođe, pod istim uslovima, primenom ZnO, ispitana je efikasnost fotorazgradnje, MET, PRO i njihove smeše, pri čemu je efikasnost fotokatalitičke razgradnje takođe bila veća u prirodnim vodama. Intermedijeri formirani nakon fotokatalize MET-PRO smeše u različitim prirodnim vodama su identifikovani korišćenjem *UHPLC–LTQ OrbiTrap MS* tehnike i predloženi su putevi razgradnje za MET i PRO. Tokom fotokatalitičke razgradnje MET detektovano je dvadeset intermedijera, dok je u slučaju PRO detektovano sedamnaest intermedijera. Računarska analiza i proračuni H-BDE vrednosti takođe su doprineli razumevanju mehanizma razgradnje MET i PRO. Niža najniža vrednost H-BDE (94,96 kcal/mol) u slučaju MET ide u prilog činjenici da u slučaju razgradnje MET nastaje veći broj intermedijera razgradnje u poređenju sa PRO. Efikasnost mineralizacije je ispitana u svim sistemima. HPK merenja su pokazala da je efikasnost mineralizacije bila <2,9% u smešama MET-PRO dobijenim nakon direktne fotolize. U slučaju fotokatalize, efikasnost mineralizacije je u UČV bila najniža 51,1%, dok je u prirodnim vodama bila u rasponu od 58,0% do 69,3%. Dalje, primenom odabranih testova na

rast ćelijskih linija sisara MRC-5, H-4-II-E i HT-29 ispitana je toksičnost smeša dobijenih nakon razgradnje. Hepatotoksični efekat prema svim ćelijskim linijama je bio relativno blag, pa je kompjuterska analiza svakog intermedijera kombinovana sa *UHPLC-LTQ OrbiTrap MS* analizom korišćena za ispitivanje doprinosa svakog intermedijera ukupnoj toksičnosti u smešama dobijenim nakon fotokatalitičke razgradnje. Vrednosti elektrofilnosti i *AlogP* vrednosti su korišćene za procenu toksičnosti formiranih intermedijera. Elektrofilnost je mnogo veća u slučaju PRO (1,02) nego kod MET (0,69). Takođe postoji velika razlika u vrednostima *AlogP* kada se uporede MET i PRO. Vrednost *AlogP* u slučaju MET iznosi 1,76, dok je *AlogP* PRO 2,54. Veće vrednosti elektrofilnosti i *AlogP* ukazuju toksičnije efekte, što ide u prilog značajnijem doprinosu PRO ukupnom hepatotoksičnom efektu. Smeše dobijene u UČV pokazale su hepatotoksični efekat prema svim ćelijskim linijama, koji je bio 5,0% prema MRC-5, 5,1% prema H-4-II-E i 6,9% prema HT-29 ćelijskim linijama. P13 intermedijer se formira samo u UČV i ima najviše vrednosti elektrofilnosti, što ukazuje da se hepatotoksični efekat može pripisati ovom intermedijeru. Smeše dobijene nakon fotokatalize u Jegričkoj vodi su inhibirale rast ćelija za 11,0% prema ćelijskoj liniji MRC-5. U ovim uzorcima identifikovani su intermedijeri P15–P17, čije su vrednosti elektrofilnosti takođe među najvišima. Smeša intermedijera dobijena nakon fotorazgradnje u Trbušnici izazvala je inhibiciju rasta ćelija od 5,0% prema MRC-5. Trbušnica sadrži intermedijer P14, još jedan intermedijer sa veoma visokom elektrofilnošću. Međutim uzorci Trbušnice nisu pokazali najveću toksičnost, u poređenju sa drugim uzorcima, a uzrok toga je što je u Trbušnici postignut visok stepen mineralizacije, pa je samim tim koncentracija toksičnih intermedijera mala. U DTD vodi zabeležena je mala inhibicija rasta ispitanih ćelijskih linija i visok stepen mineralizacije. Takođe, uzorke DTD karakteriše odsustvo nekih od intermedijera visoke elektrofilnosti (P13 i P17), što objašnjava zašto je najmanja toksičnost zabeležena upravo za ovu vrstu vode. Smeše dobijene u vodi Topli Do pokazale su hepatotoksični efekat (8,6%) prema HT-29 ćelijskoj liniji. Intermedijer M17 je prisutan samo u ovom uzorku vode, što ukazuje da bi mogao biti odgovoran za hepatotoksični efekat. Iako najveće vrednosti elektrofilnosti ne karakterišu ovaj intermedijer, niže vrednosti mineralizacije ukazuju na to da je koncentracija ovog intermedijera relativno visoka, čime se objašnjava toksičnost ovog uzorka prema HT-29 ćelijskoj liniji. Takođe, praćeno je formiranje jonskih produkata tokom razgradnje MET-PRO smeše u prirodnim vodama pod uticajem SSZ. Joni koji su detektovani u smešama dobijenim nakon fotorazgradnje su acetati, formijati, hloridi, nitriti i nitrati. U cilju poređenja različitih konfiguracije reaktora u razgradnji MET, PRO i njihove smeše, ispitana je efikasnost njihove fotorazgradnje u cevastom fotoreaktoru pod uticajem SSZ. Dobijeni rezultati u cevastom

fotoreaktoru bili su komplementarni sa rezultatima dobijenim u šaržnom fotoreaktoru. Naime, razgradnja samog MET i u smeši u UČV bila je slična, 96,5% i 91,9%, respektivno. PRO je manje reaktivan u smeši u UČV. Kada se PRO nalazi sam u rastvoru razgradi se 98,1%, dok se u smeši razgradi 89,2% PRO. Nakon 180 min efikasnost mineralizacije je u UČV iznosila 89,8% za MET i 93,0% za PRO. Za poređenje efikasnost fotokatalitičkog procesa u šaržnom i cevastom fotoreaktoru, izračunali smo efikasnost fotorazgradnje MET-PRO smeše. U zavisnosti od vrste vode, u slučaju MET, efikasnost procesa je bila 19,9 (UČV), 27,3 (Jegrička), 16,5 (Trbušnica), 20,3 (DTD) i 21,3 (Topli Do) puta veća u cevastom fotoreaktoru. Za PRO, efikasnost fotokatalitičkog procesa je bila 20,7 (UČV), 32,1 (Jegrička), 21,7 (Trbušnica), 21,3 (DTD) i 23,5 (Topli Do) puta veća u cevastom fotoreaktoru. Takođe, efikasnost mineralizacije je bila veća u cevastom fotoreaktoru, što je dodatno potvrdilo veću efikasnost dizajna cevastog fotoreaktora.

Efikasnost adsorpcije je ispitana za AMX i AMP u šaržnom fotoreaktoru na odabranim katalizatorima. Adsorpcija AMX i AMP je slična s obzirom da se AMX i AMP razlikuju u strukturi samo u jednoj OH grupi. Nakon 90 min, na TiO<sub>2</sub> Degussa P25 adsorbuje se 10,1% AMX i 9,0% AMP. U slučaju TiO<sub>2</sub> Hombikat adsorbuje se 29,0% i 14,1% AMX i AMP, respektivno. U slučaju oba penicilina nije došlo do adsorpcije na TiO<sub>2</sub> Wackherr. Na ZnO, adsorpcija oba penicilina je visoka, i nakon 90 min na površini ZnO se adsorbovalo 50,6% AMX i 44,8% AMP. Dalje je ispitana efikasnost SSZ na uklanjanje AMX i AMP. U slučaju AMX efikasnost uklanjanja je slična primenom svih TiO<sub>2</sub> katalizatora i iznosila je 50,3% TiO<sub>2</sub> Degussa P25, 55,9% TiO<sub>2</sub> Hombikat i 61,2% TiO<sub>2</sub> Wackherr. U slučaju ZnO uklonjeno je 95,4% AMX, ali je primenom ZnO i adsorpcija bila najveća. Efikasnost uklanjanja AMP primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> Hombikat je iznosila 44,1% i 49,1%. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr efikasnost fotorazgradnje je 68,9%. Primenom ZnO efikasnost uklanjanja AMP je bila najveća (98,6%). Efikasnost uklanjanja AMX i AMP je bila znatno viša pod uticajem LED zračenja. Primenom TiO<sub>2</sub> Hombikat i TiO<sub>2</sub> Wackherr efikasnost uklanjanja AMX je bila slična i iznosila je 82,1% i 79,8%, respektivno. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i ZnO AMX je uklonjen iz rastvora. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr fotokatalitički se razgradi 95,4% AMP. U slučaju ostalih katalizatora, efikasnost uklanjanja AMP je nakon 90 min potpuna. Efikasnost uklanjanja AMX i AMP je bila najefikasnija pod uticajem UV zračenja. Primenom svih katalizatora efikasnost uklanjanja AMX je potpuna nakon 30 min. U slučaju AMP do potpunog uklanjanja primenom TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora dolazi nakon 60 min, dok primenom ZnO do potpunog uklanjanja dolazi nakon 30 min ozračivanja. Da bi se stekao uvid u efikasnost procesa fotokatalize, ispitana je

efikasnost mineralizacije smeša AMX, AMP i njihovih intermedijera dobijenih nakon 90 min ozračivanja. Nije došlo do mineralizacije u sistemima u kojima je ispitivan uticaj adsorpcije AMX i AMP na različitim fotokatalizatorima, što je i očekivano. Primenom SSZ, efikasnost mineralizacije AMX je bila oko 25% za sve ispitane TiO<sub>2</sub> fotokatalizatore, dok je primenom ZnO bila 55,6%. Primenom LED zračenja, najveća efikasnost mineralizacije AMX je dobijena za TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i iznosila je 51,4%, dok je za ZnO bila nešto manja (45,7%). Primenom TiO<sub>2</sub> Hombikat i TiO<sub>2</sub> Wackherr mineralizacija je bila slična kao i u slučaju SSZ. Primenom UV zračenja efikasnost mineralizacije AMX je bila visoka i kretala se od 71,4% pa čak do 94,3% u slučaju TiO<sub>2</sub> Degussa P25. Primenom SSZ u prisustvu različitih fotokatalizatora efikasnost mineralizacije AMP je bila <20%. U prisustvu LED zračenja, mineralizacija AMP je bila najefikasnija primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i iznosila je 52,5%, dok je primenom ostalih katalizatora bila nešto veća od 40%. Primenom UV zračenja efikasnost mineralizacije AMP je bila najveća i kretala se u opsegu od 62,2% do 73,5%. Dalje je ispitana efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMX i AMP primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr u prisustvu različitih koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5 – 5,0 mmol/dm<sup>3</sup>) pod uticajem SSZ i UV zračenja. Optimalna koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za razgradnju AMX i AMP iznosila je 3,0 mmol/dm<sup>3</sup>. Ispitana je razgradnja smeše AMX-AMP primenom različitih molskih odnosa AMX i AMP pod uticajem UV zračenja. Sam AMX i sam AMP se brže razgrađuju u odnosu na to kada se nalaze u smeši. Takođe, brzina razgradnje je veća za AMX. Sa smanjenjem molskog odnosa jedinjenja u smeši, smanjuje se i brzina njihove razgradnje.

Kako jedan od glavnih delova *Doktorske disertacije* predstavlja poređenje efikasnosti različitih fotoreaktora u fotorazgradnji, dalje je ispitana je efikasnost fotorazgradnje AMX i AMP u ogledalsko pločastom fotoreaktoru, koji je korišćen po prvi put. U ogledalsko pločastom fotoreaktoru bilo je neophodno optimizovati parametre uslova razgradnje kao što su nagib ploče reaktora, brzina protoka i zapremina korišćenog rastvora. Parametri koji su optimizovani i pri kojima su vršeni dalji eksperimenti u ogledalsko pločastom fotoreaktoru su nagib ploče reaktora od 1,0°, brzina protoka od 100 cm<sup>3</sup>/min i zapremina korišćenog rastvora 2 dm<sup>3</sup>. Zatim je izvršena optimizacija faktora koji utiču na fotokatalitičku razgradnju. Ispitana je optimalna koncentracija TiO<sub>2</sub> Wackherr u opsegu 0–5,0 mg/cm<sup>3</sup>. Primenom 2,0 mg/cm<sup>3</sup> katalizatora postignuta je efikasna i ekonomična mineralizacija AMX. Zatim je ispitan uticaj početne koncentracije AMX na brzinu fotorazgradnje u koncentracionom opsegu od 0,0125 do 0,10 mmol/dm<sup>3</sup>. Koncentracija od 0,05 mmol/dm<sup>3</sup> je odabrana za dalja ispitivanja. U ogledalsko pločastom fotoreaktoru je, kao i u šaržnom fotoreaktoru, ispitan uticaj vrste

katalizatora na efikasnost adsorpcije AMX. Na površini TiO<sub>2</sub> Wackherr i TiO<sub>2</sub> Kronos nije došlo do adsorpcije AMX, dok se na ostalim fotokatalizatorima AMX adsorbovao. Zatim je ispitan uticaj vrste katalizatora na efikasnost uklanjanja AMX u ogledalsko pločastom fotoreктору pod uticajem UVC zračenja. Primenom TiO<sub>2</sub> Kronos nije došlo do fotorazgradnje AMX. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat i ZnO sav AMX se ukloni nakon 90 min. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr sav AMX se fotokatalitički razgradi nakon 120 min. Kako se AMX nije adsorbovao na TiO<sub>2</sub> Wackherr ovaj katalizator je odabran za dalja ispitivanja AMX.

Pri optimizovanim uslovima razgradnje AMX ispitana je efikasnost uklanjanja i fotorazgradnje AMP. Prvo je ispitan uticaj vrste fotokatalizatora na efikasnost adsorpcije AMP. Nakon 180 min, AMP se adsorbovao samo na površini ZnO (39,0%). Zatim je ispitan uticaj vrste katalizatora na kinetiku uklanjanja AMP pod uticajem UVC zračenja. Primenom TiO<sub>2</sub> Kronos nije došlo do razgradnje AMP. Primenom TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Hombikat i ZnO sav AMP je uklonjen nakon 60 min ozračivanja. Primenom TiO<sub>2</sub> Wackherr AMP se razgradi nakon 180 min ozračivanja. Kako na TiO<sub>2</sub> Wackherr nije došlo do adsorpcije AMP ni u jednom trenutku, ovaj katalizator je odabran za njegovu dalju razgradnju. Takođe, ispitan je uticaj početne koncentracije AMP na brzinu fotorazgradnje u koncentracionom opsegu od 0,0125 do 0,10 mmol/dm<sup>3</sup>. Koncentracija od 0,05 mmol/dm<sup>3</sup> je odabrana za dalja ispitivanja.

Dalje je u ogledalsko pločastom fotoreктору ispitan uticaj koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMX u koncentracionom opsegu od 0,0 mmol/dm<sup>3</sup> do 5,0 mmol/dm<sup>3</sup>. Koncentracija 3,0 mmol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pokazala optimalnom za najefikasniju razgradnju AMX. Pri optimalnoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ispitana je efikasnost različitih AOPs kao što su Mrak/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UVC, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UVC/TiO<sub>2</sub>, i UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Sistem UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pokazao najefikasnijim pri čemu se nakon 60 min razgradi 100% AMX. Zatim je ispitan uticaj brzine masenog protoka O<sub>3</sub> (0–1266 mg/h) na efikasnost fotorazgradnje AMX pod uticajem UVC zračenja. Brzina masenog protoka O<sub>3</sub> koja se pokazala najefikasnijom i koja je korišćena u daljim ispitivanjima iznosi 1266 mg/h. Zatim je pri optimalnobrzini masenog protoka O<sub>3</sub> (1266mg/h) ispitana efikasnost različitih procesa (Mrak/O<sub>3</sub>, UVC, UVC/O<sub>3</sub>, UVC/TiO<sub>2</sub>, UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>). Kao najefikasniji su se pokazali UVC/O<sub>3</sub> i UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sistemi pri čemu se nakon 90 min razgradi 98,1% i 100,0% AMX, respektivno. Pored detaljnog ispitivanja uticaja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>, takođe je ispitan i uticaj O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efikasnost razgradnje AMX. Primenom UVC/O<sub>3</sub> (1266 mg/h)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>) AMX se razgradi nakon 20 min ozračivanja. Kao i u šaržnom i u ogledalsko pločastom fotoreктору je ispitan uticaj različitih molskih odnosa AMX i AMP na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, pod uticajem UVC zračenja. Slično kao i



u šaržnom fotoreaktoru sam AMX i sam AMP se brže razgrađuju u poređenju sa njihovim smešama, a sa smanjenjem molskog odnosa jedinjenja u smeši, smanjuje se i brzina njegove razgradnje. Takođe, ispitan je uticaj različitih masenih odnosa TiO<sub>2</sub> Wackherr i ZnO na efikasnost fotorazgradnje AMX, tj. ovi fotokatalizatori su ispitani sami i pomešani u različitim masenim odnosima kao što su 70:30, 50:50 i 30:70. TiO<sub>2</sub> i ZnO su se pokazali efikasniji sami nego u smeši. Efikasnost uklanjanja AMX raste sa porastom masenog udela ZnO u smeši. Ispitan je uticaj UVC, UVA i SSZ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMX u ogledalsko pločastom fotoreaktoru. Primenom SSZ efikasnost fotokatalitičke razgradnje je bila najmanja, dok se UVC zračenje pokazalo nešto efikasnijim u poređenju sa UVA zračenjem, i tokom prvih 60 min ozračivanja dovelo je do brže razgradnje AMX.

U okviru ove *Doktorske disertacije* je upoređena efikasnost različitih AOPs u razgradnji i mineralizaciji AMX kombinacijom UVC zračenja, optimalne brzine masenog protoka O<sub>3</sub> (1266 mg/h), optimalnih koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,0 mmol/dm<sup>3</sup>) i TiO<sub>2</sub> (2,0 mg/cm<sup>3</sup>). Ispitani procesi su: UVC, UVC/O<sub>3</sub>, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UVC/TiO<sub>2</sub>, UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UVC/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Proces UVC/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pokazao najefikasnijim u razgradnji i mineralizaciji AMX. Primenom ovog procesa AMX se razgradi nakon 20 min ozračivanja, dok se nakon 90 min ozračivanja primenom ovog procesa mineralizuje čak 99,1% AMX. Primenom ovog procesa u reakcionoj smeši ne zaostaju štetni degradacioni proizvodi i nije potrebno odvajanje katalizatora nakon završene reakcije.

Takođe, u okviru ove *Doktorske disertacije* izvršeno je poređenje efikasnosti razgradnje AMX u šaržnom i šaržno recirkulacionim fotoreaktorima. Da bi uporedili efikasnost pomenutih fotokatalitičkih procesa u svim fotoreaktorima izračunate su efikasnosti fotokatalitičkih procesa (kWh/m<sup>3</sup> red). Ovde se vidi da je najmanje efikasan fotokatalitički proces u šaržnom fotoreaktoru. Najmanja efikasnost fotokatalitičkog procesa za razgradnju AMX u protočnim fotoreaktorima je izračunata za reaktor sa padajućim filmom suspenzije (300,72 kWh/m<sup>3</sup> red). U cevastom fotoreaktoru efikasnost fotokatalitičkog procesa je iznosila 136,71 kWh/m<sup>3</sup> red. Izuzetno velika efikasnost fotokatalitičkog procesa je zabeležena za ogledalsko pločasti fotoreaktor i ona iznosi 28,80 kWh/m<sup>3</sup> red, ukazujući još jednom na sve prednosti ovog fotoreaktorskog dizajna. Ogledalsko pločasti fotoreaktor je pokazao potencijal za idustrijsku upotrebu jer omogućava efikasan i energetski povoljan proces razgradnje zagađujućih materija.

## 6. LITERATURA

- Abdel-Maksoud, Y., Imam, E., Ramadan, A. (2016). TiO<sub>2</sub> solar photocatalytic reactor systems: Selection of reactor design for scale-up and commercialization—analytical review. *Catalysts*, 6, 138.
- Abramović, B., Kler, S., Šojić, D., Laušević, M., Radović, T., Vione, D. (2011). Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 123–132.
- Agbaba, J., Dalmacija, B. (2008). Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi. Univerzitet u Novom Sadu. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Ahmad, A.S., Tahman, N., Islam, F. (2004). Spectrophotometric determination of ampicillin, amoxicillin, and carbenicillin using folin-ciocalteu phenol reagent. *Journal of Analytical Chemistry*, 59, 119–123.
- Ahmed, S.N., Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, 29, 342001.
- 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 Pollution*, 215, 3–29.
- Al-ekabi, H., Serpone, N., Pelizzetti, E., Minero, C., Fox, M.A., Draper, R.B. (1989). Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO<sub>2</sub>-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media. *Langmuir*, 5, 250–255.
- Alalm, M.G., Tawfik, A., Ookawara, S. (2016). Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1929–1937.
- Alamgholiloo, H., Asgari, E., Nazari, S., Sheikhmohammadi, A., Pesyan, N.N., Hashemzadeh, B. (2022a). Architecture of bimetallic-MOF/silicate derived Co/NC@mSiO<sub>2</sub> as peroxymonosulfate activator for highly efficient ciprofloxacin degradation. *Separation and Purification Technology*, 300, 121911.
- Alamgholiloo, H., Nazari, S., Asgari, E., Sheikhmohammadi, A., Hashemzadeh, B., Ghasemian, N., Bigdeloo, M., Ehsani, A. (2022b). Facile fabrication of Z-scheme

- TiO<sub>2</sub>/ZnO@MCM-41 heterojunctions nanostructures for photodegradation and bioactivity performance. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 119990.
- Albaiges, J., Casado, F., Ventura, F. (1986). Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill. *Water Research*, 20, 1153–1159.
- Ali, F., Khan, J.A., Shah, N.S., Sayed, M., Khan; H.M. (2018). Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 307–314.
- Alrousan, D.M.A., Dunlop, P.S.M. (2020). Evaluation of ozone-based oxidation and solar advanced oxidation treatment of greywater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104309.
- Ameta, R., Solanki, M.S., Benjamin, S., Ameta, S.C. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 135–175.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319–1330.
- Anjali, R., Shanthakumar, S. (2019). Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 246, 51–62.
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of the Total Environment*, 765, 144163.
- Armaković, S.J., Armaković, S. (2020). Computational studies of stability, reactivity and degradation properties of ephedrine; a stimulant and precursor of illicit drugs. *Advanced Journal of Chemistry-Section B: Natural Products and Medical Chemistry*, 2, 73–80.
- Armaković, S., Armaković, S.J., Šetrajčić, J.P., Šetrajčić, I.J. (2013). Optical and bowl-to-bowl inversion properties of sumanene substituted on its benzylic positions; A DFT/TD-DFT study. *Chemical Physics Letters*, 578, 156–161.
- Armaković, S.J., Armaković, S., Finčur, N.L., Šibul, F., Vione, D., Šetrajčić, J.P., Abramović, B.F. (2015). Influence of electron acceptors on the kinetics of metoprolol photocatalytic degradation in TiO<sub>2</sub> suspension. A combined experimental and theoretical study. *RSC Advances*, 5, 54589–54604.
- Armaković, S.J., Armaković, S., Četojević-Simin, D.D., Šibul, F., Abramović, B.F. (2018). Photocatalytic degradation of 4-amino-6-chlorobenzene-1, 3-disulfonamide stable hydrolysis product of hydrochlorothiazide: Detection of intermediates and their toxicity.

- Environmental Pollution*, 233, 916–924.
- Armaković, S.J., Grujić-Brojčin, M., Šćepanović, M., Armaković, S., Golubović, A., Babić, B., Abramović, B.F. (2019). Efficiency of La-doped TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of  $\beta$ -blockers. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 5355–5369.
- Armaković, S.J., Armaković, S., Šibul, F., Četojević-Simin, D.D., Tubić, A., Abramović, B.F. (2020). Kinetics, mechanism and toxicity of intermediates of solar light induced photocatalytic degradation of pindolol: Experimental and computational modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122490.
- Armaković, S.J., Savanović, M.M., Armaković, S. (2023). Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: An overview, *Catalysts*, 13, 26.
- Arsand, J.B., Hoff, R.B., Jank, L., Meirelles, L.N., Díaz-Cruz, S.M., Pizzolato, T.M., Barceló, D. (2018). Transformation products of amoxicillin and ampicillin after photolysis in aqueous matrices: Identification and kinetics. *Science of the Total Environment*, 642, 954–967.
- Banić, N., Abramović, B., Krstić, J., Šojić, D., Lončarević, D., Cherkezova-Zheleva, Z., Guzsavány, V. (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 363–371.
- Banić, N.D., Šojić, D.V., Krstić, J.B., Abramović, B.F. (2014). Photodegradation of neonicotinoid active ingredients and their commercial formulations in water by different advanced oxidation processes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1954.
- Banić, N.D., Abramović, B.F., Šojić, D.V., Krstić, J.B., Finčur, N.L., Bočković, I.P. (2016). Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*, 286, 184–190.
- Banić, N.D., Abramović, B.F., Krstić, J.B., Šojić Merkulov, D.V., Finčur, N.L., Mitrić, M.N. (2019). Novel WO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic photocatalysts: Preparation, characterization and thiacloprid photodegradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 264–275.
- Bansal, P., Bhullar, N., Sud, D. (2009). Studies on photodegradation of malachite green using TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalyst. *Desalination and Water Treatment*, 12, 108–113.
- Barrak, M.H., AL-Rufaie1, M.M., Abdul, A., Jawad, R. (2020). Spectral estimation and biological activity study of amoxicillin by using modified nanoparticles and application to some of their pharmaceutical preparations. *Journal of Physics: Conference Series*, 1660,

012036.

- Baseden, K.A., Tye, J.W. (2014). Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom. *Journal of Chemical Education*, 91, 2116–2123.
- Baydum, V.P.A., Dantas, R.F., Teixeira, A., Pacheco, J.G.A., Silva, V.L. (2012). Pre-treatment of propranolol effluent by advanced oxidation processes, *Afnidad*, 69, 211–216.
- Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- Bianchi, C.L., Pirola, C., Galli, F., Stucchi, M., Morandi, S., Cerrato, G., Capucci, V. (2015). Nano and micro-TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of ethanol: Experimental data and kinetic modelling. *RSC Advances*, 5, 53419–53425.
- Blažić, L., Pantelić, D., Brkanić, T. (2002). Spektrofotometrijska analiza apsorpcionih spektara kompozitnih restaurativnih materijala. *Stom Glas S*, 49, 24–28.
- Bo, L., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., Zhao, Y. (2006). Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed. *Water Research*, 40, 3061–3068.
- Bobirică, C., Bobirică, L., Râpă, M., Matei, E., Predescu, A.M., Orbeci, C. (2020). Photocatalytic degradation of ampicillin using PLA/TiO<sub>2</sub> hybrid nanofibers coated on different types of fiberglass. *Water*, 12, 176.
- Bochevarov, A.D., Harder, E., Hughes, T.F., Greenwood, J.R., Braden, D.A., Philipp, D.M., Rinaldo, D., Halls, M.D., Zhang, J., Friesner, R.A. (2013). Jaguar: A high-performance quantum chemistry software program with strengths in life and materials sciences. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113, 2110–2142.
- Bohart, G.S., Adams, E.Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42, 523–544.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure and Applied Chemistry*, 73, 627–637.
- Bultinck, P., Fias, S., Van Alsenoy, C., Ayers, P.W., Carbó-Dorca, R. (2007). Critical thoughts on computing atom condensed Fukui functions. *Journal of Chemical Physics*, 127, 034102.
- Burrows, H.D., Santaballa, J.A., Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67, 71–108.
- Byrne, J.A., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Fernández-Ibáñez, P., Polo-López, I., Sharma,

- P.K., Vennard, A.S.M. (2015). A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, 20, 5574–5615.
- Calza, P., Pelizzetti, E. (2001). Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. *Pure and Applied Chemistry*, 73, 1839–1848.
- Campbell, I.M., McLaughlin, D.F., Handy, B.J. (1976). Rate constants for reactions of hydroxyl radicals with alcohol vapours at 292 K. *Chemical Physics Letters*, 38, 362–364.
- Cave, G., Harvey, M.G., Castle, C.D. (2006). The role of fat emulsion therapy in a rodent model of propranolol toxicity: A preliminary study. *Journal of Medical Toxicology*, 2, 4–7.
- Cesme, M., Tarinc, D., Golcu, A. (2011). Spectrophotometric determination of metoprolol tartrate in pharmaceutical dosage forms on complex formation with Cu(II). *Pharmaceuticals*, 4, 964–975.
- Četojević-Simin, D.D., Bogdanović, G.M., Cvetković, D.D., Velićanski, A.S. (2008). Antiproliferative and antimicrobial activity of traditional Kombucha and *Satureja montana* L. Kombucha. *J BUON*, 13, 395–401.
- Četojević-Simin, D.D., Armaković, S.J., Šojić, D.V., Abramović, B.F. (2013). Toxicity assessment of metoprolol and its photodegradation mixtures obtained by using different type of TiO<sub>2</sub> catalysts in the mammalian cell lines. *Science of the Total Environment*, 463, 968–974.
- Četojević-Simin, D.D., Ranitović, A.S., Cvetković, D.D., Markov, S.L., Vinčić, M.N., Đilas, S.M. (2017). Bioactivity of blackberry (*Rubus fruticosus* L.) pomace: Polyphenol content, radical scavenging, antimicrobial and antitumor activity. *Acta Periodica Technologica*, 48, 63–76.
- Chan, A.H.C., Porter, J.F., Barford, J.P., Chan, C.K. (2001). Photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of organic compounds in wastewater. *Water Science and Technology*, 44, 187–195.
- Chaplin, B.P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1182–1203.
- Chen, C., Li, X., Ma, W., Zhao, J., Serpone, N. (2002). Effect of transition metal ions on the TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes under visible irradiation: A probe for the interfacial electron transfer process and reaction mechanism. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 318–324.
- Chen, X., Oh, W.-D., Lim, T.-T. (2018). Graphene- and CNTs-based carbocatalysts in

- persulfates activation: Material design and catalytic mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 354, 941–976.
- Chen, T., Ma, J., Zhang, Q., Xie, Z., Zeng, Y., Li, R., Liu, H., Liu, Y., Lv, W., Liu, G. (2019). Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation. *Science of the Total Environment*, 690, 878–890.
- Chen, Y.-D., Duan, X., Zhou, X., Wang, R., Wang, S., Ren, N.-Q., Ho, S.-H. (2021). Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128207.
- Cheng, Z.W., Peng-fei, S., Jiang, Y.F., Yu, J.M., Chen, J.M. (2013). Ozone-assisted UV<sub>254nm</sub> photodegradation of gaseous ethylbenzene and chlorobenzene: Effects of process parameters, degradation pathways, and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 228, 1003–1010.
- Chidsey, C.A., Morselli, P., Bianchetti, G., Morganti, A., Leonetti, G., Zanchetti, A. (1975). Studies of the absorption and removal of propranolol in hypertensive patients during therapy. *Circulation*, 52, 313–318.
- Choe, H.-S., Kim, K.Y., Oh, J.-E., Kim, J.-H. (2022). Parallel study on removal efficiency of pharmaceuticals and PFASs in advanced water treatment processes: Ozonation, GAC adsorption, and RO processes. *Environmental Engineering Research*, 27, 36–43.
- Clifton, C.L., Huie, R.E. (1989). Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical,  $\text{SO}_4^{2-}$ . *Alcohols*, 21, 677–687.
- Constantino, D.S.M., Dias, M.M., Silva, A.M.T., Faria, J.L., Silva, C.G. (2022). Intensification strategies for improving the performance of photocatalytic processes: A review. *Journal of Cleaner Production*, 340, 130800.
- Costa, R.A., de Barros, G.A., da Silva, J.N., Oliveira, K.M., Bezerra, D.P., Soares, M.B.P., Costa, E.V. (2021). Experimental and theoretical study on spectral features, reactivity, solvation, topoisomerase I inhibition and *in vitro* cytotoxicity in human HepG2 cells of guadiscine and guadiscidine aporphine alkaloids. *Journal of Molecular Structure*, 1229, 129844.
- Cuerda-Correa, E.M., Alexandre-Franco, M.F., Fernández-González, C. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12, 102.
- Dabić, D., Hanževački, M., Škorić, I., Žegura, B., Ivanković, K., Biošić, M., Tolić, K., Babić,

- S. (2022). Photodegradation, toxicity and density functional theory study of pharmaceutical metoclopramide and its photoproducts. *Science of The Total Environment*, 807, 150694.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224.
- Dalmacija, B., Bečelić-Tomin, M., Dalmacija, M., Tričković, J., Agbaba, J., Rončević, S., Maletić, S., Krčmar, D., Leovac, A., Kerkez, Đ., Ugarčina-Perović, S., Tomašević, D. (2012). Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje standard (imisioni standardi). Univerzitet u Novom Sadu. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317–322.
- Darwish, M., Mohammadi, A. (2018). Functionalized nanomaterial for environmental techniques. *Nanotechnology in Environmental Science*, Wiley, 315–350.
- De Andrade, J.R., Oliveira, M.F., Da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A. (2018). Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 3103–3127.
- De Carvalho, J.F., de Moraes, J.E.F. (2021). Treatment of simulated industrial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin antibiotic via advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 42, 4145–4157.
- De Velde, F., de Winter, B.C., Koch, B.C., van Gelder, T., Mouton, J.W., Combacte-Net consortium. (2016). Non-linear absorption pharmacokinetics of amoxicillin: Consequences for dosing regimens and clinical breakpoints. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 71, 2909–2917.
- De Witte, B., Van Langenhove, H., Hemelsoet, K., Demeestere, K., De Wispelaere, P., Van Speybroeck, V., Dewulf, J. (2009). Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation. *Chemosphere*, 76, 683–689.
- Dibble, L.A., Raupp, G.B. (1992). Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams. *Environmental Science & Technology*, 26, 492–495.
- Dionysiou, D.D., Balasubramanian, G., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., Baudin, I., Laine, J.-M. (2000). Rotating disk photocatalytic reactor: Development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. *Water Research*, 34, 2927–2940.
- Directive EC 2000/60/EC (2000). Directive of the European Parliament and of the Council



- establishing a framework for Community action in the field of water policy. OJ L327, 22.12.2000.
- Directive EU 2020/2184 (2020). Directive of the European Parliament and of the Council. Quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Union*.
- Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A. (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54, 724–728.
- Doña-Rodríguez, J.M., Pulido Melián, E. (2021). Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Nanomaterials*, 11, 688.
- Dong, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., Liu, M., Sun, J., Sun, J. (2015). Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review. *RSC Advances*, 5, 14610–14630.
- Dou, M., Wang, J., Ma, Z., Gao, B., Huang, X. (2022). Origins of selective differential oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics with different structure in an efficient visible-light driving mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> activated persulfate synergistic mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 426, 128111.
- Dubinín, M.M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331–333.
- Ecke, A., Schneider, R.J. (2021). Pitfalls in the immunochemical determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in water. *Antibiotics*, 12, 298.
- Eckel, W.P., Ross, B., Isensee, R.K. (1993). Pentobarbital found in ground water. *Groundwater*, 31, 801–804.
- Ehsani, A., Bigdeloo, M., Alamgholiloo, H., Asgari, E., Sheikhmohammadi, A., Nazari, S., Hashemzadeh, B., Ghasemian, N. (2022). Ternary nanocomposite of TiO<sub>2</sub>-ZnO/MCM-41: synthesis and electrochemical performance in supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 50, 104633.
- Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. (2010a). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Desalination*, 252, 46–52.
- Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. (2010b). Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 445–449.
- Emeline, A.V., Kuznetsov, V.N., Ryabchuk, V.K., Serpone, N. (2013). Heterogeneous

- photocatalysis: Basic approaches and terminology. *New and future developments in catalysis, Solar photocatalysis*, Elsevier, 1–47.
- Enesca, A. (2021). The influence of photocatalytic reactors design and operating parameters on the wastewater organic pollutants removal – A mini-review. *Catalysts*, *11*, 556.
- Esteban, S., Moreno-Merino, L., Matellanes, R., Catalá, M., Gorga, M., Petrovic, M., De Alda, M.L., Barceló, D., Silva, A., Durán, J.J. (2016). Presence of endocrine disruptors in freshwater in the northern Antarctic Peninsula region. *Environmental Research*, *147*, 179–192.
- European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction. (2021). Impact of COVID-19 on drug markets, use, harms and drug services in the community and prisons: Results from an EMCDDA trendspotter study. *Publications Office of the European Union*.
- Faber, N., Klaas, M. (2008). The limit of detection is not the analyte level for deciding between “Detected” and “Not Detected.” *Accred Qual Assur*, *13*, 277–278.
- Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., Qiu, X., Cheng, W., Zhu, L. (2011). Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination*, *268*, 60–67.
- FAO/WHO Expert committee. (2017). *Ampicillin-Residue Monograph*.
- Fazilati, M. (2019). Photocatalytic degradation of amoxicillin, cephalexin, and tetracycline from aqueous solution: Comparison of efficiency in the usage of TiO<sub>2</sub>, ZnO, or GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, *169*, 222–231.
- Fenton, H.J.H. (1894). LXXIII.–Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, *65*, 899–910.
- Filipe, O.M.S., Santos, E.B.H., Otero, M., Gonçalves, E.A.C., Neves, M.G.P.M.S. (2020). Photodegradation of metoprolol in the presence of aquatic fulvic acids. Kinetic studies, degradation pathways and role of singlet oxygen, OH radicals and fulvic acids triplet states. *Journal of Hazardous Materials*, *385*, 121523.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, *57*, 385–471.
- Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D. (2010). TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, *99*, 398–406.
- Friesner, R.A. (2005). Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *102*, 6648–6653.

- Fujisawa, J. (2014). An unusual mechanism for HOMO–LUMO gap narrowing in a minimal near-IR dye generated by the deprotonation of bis (dicyanomethylene) indan. *Chemical Physics Letters*, 608, 355–359.
- Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37–38.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21.
- Fukahori, S., Fujiwara, T. (2014). Modeling of sulfonamide antibiotic removal by TiO<sub>2</sub>/high-silica zeolite HSZ-385 composite. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 1–9.
- Fukuzumi, S., Jung, J., Yamada, Y., Kojima, T., Nam, W. (2016). Homogeneous and heterogeneous photocatalytic water oxidation by persulfate. *Chemistry—An Asian Journal*, 11, 1138–1150.
- Gao, Y.-Q., Gao, N.Y., Yin, D.-Q., Tian, F.-X., Zheng, Q.-F. (2018). Oxidation of the  $\beta$ -blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation. *Chemosphere*, 201, 50–58.
- Ge, L., Chen, J., Qiao, X., Lin, J., Cai, X. (2009). Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: Mechanism and kinetics. *Environmental Science & Technology*, 43, 3101–3107.
- Getoff, N. (1996). Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art. *Radiation Physics and Chemistry*, 47, 581–593.
- Ghose, A.K., Viswanadhan, V.N., Wendoloski, J.J. (1998). Prediction of hydrophobic (lipophilic) properties of small organic molecules using fragmental methods: An analysis of ALOGP and CLOGP methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3762–3772.
- Giannakoudakis, D.A., Farahmand, N., Łomot, D., Sobczak, L., Bandosz, T.J., Colmenares, J.C. (2020). Ultrasound-activated TiO<sub>2</sub>/GO-based bifunctional photoreactive adsorbents for detoxification of chemical warfare agent surrogate vapors. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125099.
- Giordani, T., Dose, J., Kuskoski, Y., Schultz, J., Mangrich, A.S., de Mello, J.M.M., Silva, L.L., Zeferino, R.C.F., Zanetti, M., Fiori, M.A., Colpani, G.L. (2021). Photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride using Nd–TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV and visible light. *Journal of Materials Research*, 36, 1584–1599.
- Graham, N., Jiang, C.-C., Li, X.-Z., Jiang, J.-Q., Ma, J. (2004). The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere*, 56, 949–

956.

- Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32, 1456–1465.
- Gültekin, I., Ince, N.H. (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 85, 816–832.
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, 31, 1–26.
- Guo, W., Wu, Q.L., Zhou, X.J., Cao, H.O., Du, J.S., Yin, R.L., Ren, N.Q. (2015). Enhanced amoxicillin treatment using electro-peroxone process: Key factors and degradation mechanism. *RSC Advances*, 5, 52695–52702.
- Hama Aziz K.H., Rahman, K.O. (2022). Utilizing scrap printed circuit boards to fabricate efficient Fenton-like catalysts for the removal of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 109015.
- Hama Aziz K.H., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., Rashid, M.A.M. (2017). Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1033–1041.
- Han, M., Jafarikojour, M., Mohseni, M. (2021). The impact of chloride and chlorine radical on nitrite formation during vacuum UV photolysis of water. *Science of The Total Environment*, 760, 143325.
- Harder, E., Damm, W., Maple, J., Wu, C., Reboul, M., Xiang, J.Y., Wang, L., Lupyan, D., Dahlgren, M.K., Knight, J.L. (2016). OPLS3: A force field providing broad coverage of drug-like small molecules and proteins. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12, 281–296.
- Hariharan, P.C., Pople, J.A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica Chimica Acta*, 28, 213–222.
- Hassan, M., Zhao, Y., Xie, B. (2016). Employing TiO<sub>2</sub> photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal*, 285, 264–275.
- He, X., Mezyk, S.P., Michael, I., Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D.D. (2014). Degradation kinetics and mechanism of  $\beta$ -lactam antibiotics by the activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> under UV-254nm irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 375–383.
- Heel, R.C., Brogden, R.N., Pakes, G.E., Speight, T.M., Avery, G.S. (1980). Nadolol: A review of its pharmacological properties and therapeutic efficacy in hypertension and angina

- pectoris. *Drugs*, 20, 1–23.
- Hehre, W.J., Ditchfield, R., Pople, J.A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56, 2257–2261.
- Heidari, M., Kazemipour, M., Bina, B., Ebrahimi, A., Ansari, M., Ghasemian, M., Amin, M.M. (2013). A qualitative survey of five antibiotics in a water treatment plant in central plateau of Iran. *Journal of Environmental and Public Health*, 2013, 351528.
- Heipieper, H.J., Martínez, P.M. (2018). Toxicity of hydrocarbons to microorganisms. *Cellular Ecophysiology of Microbe: Hydrocarbon and Lipid Interactions*, Springer, 335.
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115–129.
- Herrmann, J.-M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461–468.
- Hey, G., Vega, S.R., Fick, J., Tysklind, M., Ledin, A., la Cour Jansen, J., Andersen, H.R. (2014). Removal of pharmaceuticals in WWTP effluents by ozone and hydrogen peroxide. *Water SA*, 40, 165–173.
- Hignite, C., Azarnoff, D.L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20, 337–341.
- Hirte, K., Seiwert, B., Schüürmann, G., Reemtsma, T. (2016). New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater. *Water Research*, 88, 880–888.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 332–340.
- Hollman, J., Albino Dominic, J., Jackson, L., Achari, G. (2021). Application-scale parametric evaluation of ultraviolet photolysis (UV) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the degradation of neutral pharmaceuticals in municipal wastewaters. *Journal of Environmental Engineering*, 147, 4021061.
- Holm, J.V., Ruegge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H. (1995). Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill. *Environmental Science & Technology*, 29, 1415–1420.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals

- during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 37, 1016–1024.
- Iancu, V.-I., Radu, G.-L., Scutariu, R. (2019). A new analytical method for the determination of beta-blockers and one metabolite in the influents and effluents of three urban wastewater treatment plants. *Analytical Methods*, 11, 4668–4680.
- Iancu, V.I., Puiu, D., Radu, G.L. (2020). Determination of some beta-blockers in surface water samples. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 82, 121–130.
- Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*, 3, 189–218.
- Ike, I.A., Linden, K.G., Orbell, J.D., Duke, M. (2018). Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 338, 651–669.
- Injac, R., Kočevar, N., Štrukelj, B. (2009). Optimized method for determination of amoxicillin, ampicillin, sulfamethoxazole, and sulfacetamide in animal feed by micellar electrokinetic capillary chromatography and comparison with high-performance liquid chromatography. *Croatica Chemica Acta*, 82, 685–694.
- Inscoc, M.N., Gould, J.H., Corning, M.E., Brode, W.R. (1958). Relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes: XXIX. Interaction of direct azo dyes in aqueous solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 60, 65–83.
- Ioannou, L.A., Hapeshi, E., Vasquez, M.I., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D. (2011). Solar/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of  $\beta$ -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. *Solar Energy*, 85, 1915–1926.
- Jacobs, G.P. (2022). Irradiation of pharmaceuticals: A literature review. *Radiation Physics and Chemistry*, 190, 109795.
- Jacobson, L.D., Bochevarov, A.D., Watson, M.A., Hughes, T.F., Rinaldo, D., Ehrlich, S., Steinbrecher, T.B., Vaitheeswaran, S., Philipp, D.M., Halls, M.D. (2017). Automated transition state search and its application to diverse types of organic reactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13, 5780–5797.
- Jaén-Gil, A., Buttiglieri, G., Benito, A., Mir-Tutusaus, J.A., Gonzalez-Olmos, R., Caminal, G., Barceló, D., Sarrà, M., Rodriguez-Mozaz, S. (2021). Combining biological processes with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126482.

- Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., Xue, Q. (2014). Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*, 236, 348–368.
- Jorgensen, W.L., Tirado-Rives, J. (1988). The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 1657–1666.
- Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S., Tirado-Rives, J. (1996). Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 11225–11236.
- Karthik, K.V., Raghu, A.V., Reddy, K.R., Ravishankar, R., Sangeeta, M., Shetti, N.P., Reddy, C.V. (2022). Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. *Chemosphere*, 287, 132081.
- Kasprzyk-Hordern, B. (2010). Pharmacologically active compounds in the environment and their chirality. *Chemical Society Reviews*, 39, 4466–4503.
- Keen, O.S., Linden, K.G. (2013). Degradation of antibiotic activity during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent. *Environmental Science and Technology*, 47, 13020–13030.
- Keong, K.G., Sha, W., Wu, X. (2011). 1-Introduction to electroless copper and nickel–phosphorus (Ni–P) depositions. *Electroless Copper and Nickel–Phosphorus Plating*, Woodhead, 1–12.
- Khadikar, P.V., Phadnis, A., Shrivastava, A. (2002). QSAR study on toxicity to aqueous organisms using the PI index. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10, 1181–1188.
- Khan, S.H., Pathak, B. (2020). Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 13, 100290.
- Khan, J.A., He, X., Khan, H.M., Shah, N.S., Dionysiou; D.D. (2013). Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> and UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 218, 367–383.
- Khan, J.A. He, X., Shah, N.S., Khan, H.M., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D.D. (2014a). Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>. *Chemical Engineering Journal*, 252, 393–403.
- Khan, J.A., Han, C., Shah, N.S., Khan, H.M., Nadagouda, M.N., Likodimos, V., Falaras, P.,

- O'Shea, K., Dionysiou, D.D. (2014b). Ultraviolet–visible light–sensitive high surface area phosphorous-fluorine–co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the degradation of atrazine in water. *Environmental Engineering Science*, 31, 435–446.
- Khan, M.M., Adil, S.F., Al-Mayouf, A. (2015a). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 462–464.
- Khan, J.A., Shah, N.S., Nawaz, S., Ismail, M., Rehman, F., Khan, H.M. (2015b). Role of e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, •OH and H• dot in radiolytic degradation of atrazine: A kinetic and mechanistic approach. *Journal of Hazardous Materials*, 288, 147–157.
- Khan, J.A., He, X., Shah, N.S., Sayed, M., Khan, H.M., Dionysiou, D.D. (2017). Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with •OH and SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> based-AOPs. *Chemical Engineering Journal*, 325, 485–494.
- Khan, J.A., Sayed, M., Shah, N.S., Khan, S., Zhang, Y., Boczkaj, G., Khan, H.M., Dionysiou, D.D. (2020). Synthesis of eosin modified TiO<sub>2</sub> film with co-exposed {001} and {101} facets for photocatalytic degradation of para-aminobenzoic acid and solar H<sub>2</sub> production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118557.
- Khan, S., Naushad, M., Govarthan, M., Iqbal, J., Alfadul, S.M. (2022). Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research*, 207, 112609.
- Khorsandi, H., Teymori, M., Aghapour, A.A., Jafari, S.J., Taghipour, S., Bargeshadi, R. (2019). Photodegradation of ceftriaxone in aqueous solution by using UVC and UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes. *Applied Water Science*, 9, 1–8.
- King, J.Y., Brandt, L.A., Adair, E.C. (2012). Shedding light on plant litter decomposition: Advances, implications and new directions in understanding the role of photodegradation. *Biogeochemistry*, 111, 57–81.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402–417.
- Kobwittaya, K., Sirivithayapakorn, S. (2014). Photocatalytic reduction of nitrate over TiO<sub>2</sub> and Ag-modified TiO<sub>2</sub>. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 291–298.
- Kolodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7, 2833–2881.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis*



*B: Environmental*, 49, 1–14.

- Kostich, M.S., Batt, A.L., Lazorchak, J.M. (2014). Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environmental Pollution*, 184, 354–359.
- Kudlek, E., Dudziak, M., Bohdziewicz, J. (2016). Influence of inorganic ions and organic substances on the degradation of pharmaceutical compound in water matrix. *Water*, 8, 532.
- Kulkarni, P., Olson, N.D., Raspanti, G.A., Goldstein, R.E.R., Gibbs, S.G., Sapkota, A., Sapkota, A.R. (2017). Antibiotic concentrations decrease during wastewater treatment but persist at low levels in reclaimed water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 1–13.
- Kumar, A., Rana, A., Sharma, G., Naushad, M., Dhiman, P., Kumari, A., Stadler, F.J. (2019). Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111177.
- Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90, 2354–2366.
- Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J.-M., Herrmann, J.-M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193, 193–203.
- Lamm, A., Gozlan, I., Rotstein, A., Avisar, D. (2009). Detection of amoxicillin-diketopiperazine-2', 5' in wastewater samples. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 44, 1512–1517.
- Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2, 1031–1045.
- Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W.G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics Condensed Matter*, 24, 195503.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Leach, A.R. (2001). *Molecular Modelling Principles and applications*. Pearson.
- Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–448.

- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M.J., Snyder, S.A., Van Dijk, H.C. (2012). Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Separation and Purification Technology*, 96, 33–43.
- Lester, Y., Avisar, D., Gozlan, I., Mamane, H. (2011). Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> advanced oxidation process. *Water Science and Technology*, 64, 2230–2238.
- Levy, M., Courtney, C.M., Chowdhury, P.P., Ding, Y., Grey, E.L., Goodman, S.M., Chatterjee, A., Nagpal, P. (2018). Assessing different reactive oxygen species as potential antibiotics: Selectivity of intracellular superoxide generation using quantum dots. *ACS Applied Bio Materials*, 1, 529–537.
- Li, W.-Q., Wang, Y.-X., Chen, J.-Q., Hou, N.-N., Li, Y.-M., Liu, X.-C., Ding, R.-R., Zhou, G.-N., Li, Q., Zhou, X.-G. (2022). Boosting photo-Fenton process enabled by ligand-to-cluster charge transfer excitations in iron-based metal organic framework. *Applied Catalysis B: Environmental*, 302, 120882.
- Li, X., Li, Y., Shi, Y., Gutman, I. (2013). Note on the HOMO-LUMO index of graphs. *Match*, 70, 85–96.
- Lin, A.Y., Reinhard, M. (2005). Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24, 1303–1309.
- Lin, Y., Guo, J., San Martin, J., Han, C., Martinez, R., Yan, Y. (2020). Photoredox organic synthesis employing heterogeneous photocatalysts with emphasis on halide perovskite. *Chemistry - A European Journal*, 26, 13118–13136.
- Liu, N., Sijak, S., Zheng, M., Tang, L., Xu, G., Wu, M. (2015). Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. *Chemical Engineering Journal*, 260, 826–834.
- Liu, Q.T., Williams, H.E. (2007). Kinetics and degradation products for direct photolysis of  $\beta$ -blockers in water. *Environmental Science and Technology*, 41, 803–810.
- Liu, Q.T., Williams, T.D., Cumming, R.I., Holm, G., Hetheridge, M.J., Murray-Smith, R. (2009). Comparative aquatic toxicity of propranolol and its photodegraded mixtures: Algae and rotifer screening. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 2622–2631.
- Logar, R.M., Vodovnik, M. (2007). The applications of microbes in environmental monitoring. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology*, Formatex, 577–585.

- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., Lettieri, T. (2018). Review of the 1<sup>st</sup> Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2<sup>nd</sup> Watch List.
- Lozano, I., Pérez-Guzmán, C.J., Mora, A., Mahlkecht, J., Aguilar, C.L., Cervantes-Avilés, P. (2022). Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment*, 827, 154348.
- Lutze, H.V., Kerlin, N., Schmidt, T.C. (2015). Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. *Water Research*, 72, 349–360.
- Luu, H.T., Minh, D.N., Lee, K. (2018). Effects of advanced oxidation of penicillin on biotoxicity, biodegradability and subsequent biological treatment. *Applied Chemistry for Engineering*, 29, 690–695.
- Lv, X., Lam, F.L.-Y., Hu, X. (2022). Developing SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanotube array for photocatalytic fuel cells with improved efficiency and elucidating the effects of organic substrates. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131602.
- Maculewicz, J., Kowalska, D., Świacka, K., Toński, M., Stepnowski, P., Biak-Bielińska, A., Dołzonek, J. (2022). Transformation products of pharmaceuticals in the environment: Their fate,(eco) toxicity and bioaccumulation potential. *Science of the Total Environment*, 802, 149916.
- Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990–1003.
- Mahmood, A.R., Al-Haideri, H.H., Hassan, F.M. (2019). Detection of antibiotics in drinking water treatment plants in Baghdad city, Iraq. *Advances in Public Health*, 2019, 1–10.
- Mahy, J.G., Wolfs, C., Vreuls, C., Drot, S., Dircks, S., Boergers, A., Tuerk, J., Hermans, S., Lambert, S.D. (2021). Advanced oxidation processes for waste water treatment: From laboratory-scale model water to on-site real waste water. *Environmental Technology*, 42, 3974–3986.
- 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. *Catalysis Today*, 147, 1–59.
- Malato, S., Maldonado, M.I., Fernandez-Ibanez, P., Oller, I., Polo, I., Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot

- plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 15–23.
- Mansfeldova, V., Zlamalova, M., Tarabkova, H., Janda, P., Vorokhta, M., Piliai, L., Kavan, L. (2021). Work function of TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile, and brookite) single crystals: Effects of the environment. *Journal of Physical Chemistry C*, 125, 1902–1912.
- Maszkowska, J., Stolte, S., Kumirska, J., Łukaszewicz, P., Mioduszevska, K., Puckowski, A., Caban, M., Wagil, M., Stepnowski, P., Białk-Bielińska, A. (2014a). Beta-blockers in the environment: Part I. Mobility and hydrolysis study. *Science of the Total Environment*, 493, 1112–1121.
- Maszkowska, J., Stolte, S., Kumirska, J., Łukaszewicz, P., Mioduszevska, K., Puckowski, A., Caban, M., Wagil, M., Stepnowski, P., Białk-Bielińska, A. (2014b). Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study. *Science of the Total Environment*, 493, 1122–1126.
- Maurer, M., Escher, B.I., Richle, P., Schaffner, C., Alder, A.C. (2007). Elimination of  $\beta$ -blockers in sewage treatment plants. *Water Research*, 41, 1614–1622.
- McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., Robertson, P.K.J. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1002–1017.
- Megharaj, M., Singleton, I., McClure, N.C., Naidu, R. (2000). Influence of petroleum hydrocarbon contamination on microalgae and microbial activities in a long-term contaminated soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38, 439–445.
- Mehmood, C.T., Zhong, Z., Zhou, H., Zhang, C., Xiao, Y. (2020). Immobilizing a visible light-responsive photocatalyst on a recyclable polymeric composite for floating and suspended applications in water treatment. *RSC Advances*, 10, 36349–36362.
- Method 410.4, (1993). Revision 2.0: The determination of chemical oxygen demand by semi-automated colorimetry. Environmental Protection Agency, USA.
- Migliore, L., Cozzolino, S., Fiori, M. (2003). Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere*, 52, 1233–1244.
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131.
- Mills, A., O'Rourke, C., Moore, K. (2015). Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. *Journal of Photochemistry*

- and Photobiology A: Chemistry*, 310, 66–105.
- Mohammadi, A.S., Sardar, M., Almasian, M. (2016). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of penicillin G by chestnut shell. *Environmental Engineering and Management Journal*, 15, 167–173.
- Mohammadi, R., Massoumi, B., Rabani, M. (2012). Photocatalytic decomposition of amoxicillin trihydrate antibiotic in aqueous solutions under UV irradiation using Sn/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 514856.
- Monteoliva-García, A., Martín-Pascual, J., del Muñío, M.M., Poyatos, J.M. (2020). Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor–Advanced oxidation process combined treatment. *Science of the Total Environment*, 708, 135104.
- Moreira, N.F.F., Orge, C.A., Ribeiro, A.R., Faria, J.L., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. (2015). Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. *Water Research*, 87, 87–96.
- Morrison, S.R. (1980). *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Springer.
- Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes–current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 50, 59–80.
- Nakahara, M. (2002). *The science of color*. Baifukan.
- Nawrocki, J., Kasprzyk-Hordern, B. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 27–42.
- Neil-Dwyer, G. (1981). The clinical importance of lipid solubility in beta blockers. *Aviation, Space, and Environmental Medicine*, 52, 19–22.
- Nickelsen, M.G., Cooper, W.J., Lin, K., Kurucz, C.N., Waite, T.D. (1994). High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers. *Water Research*, 28, 1227–1237.
- Niu, J., Li, Y., Wang, W. (2013). Light-source-dependent role of nitrate and humic acid in tetracycline photolysis: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 92, 1423–1429.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination–A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141–4166.
- Ollitrault, P.J., Miessen, A., Tavernelli, I. (2021). *Molecular quantum dynamics: A quantum*

- computing perspective. *Accounts of Chemical Research*, 54, 4229–4238.
- Ong, C.B., Ng, L.Y., Mohammad, A.W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551.
- Oturan, M.A., Aaron, J.J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 2577–2641.
- Özgür, Ü., Avrutin, V., Morkoç, H. (2018). Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy. *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier, 343–375.
- Page, M.I. (1987). The mechanisms of reactions of *p*-lactam antibiotics. *Advances in Physical Organic Chemistry*, 23, 165–270.
- Parr, R.G. (1990). On the genesis of a theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 37, 327–347.
- Parr, R.G., Craig D.P., Ross, I.G. (1950). Molecular orbital calculations of the lower excited electronic levels of benzene, configuration interaction included. *Journal of Chemical Physics* 18, 1561–1563.
- Parthasarathi, R., Padmanabhan, J., Subramanian, V., Sarkar, U., Maiti, B., Chattaraj, P. (2003). Toxicity analysis of benzidine through chemical reactivity and selectivity profiles: A DFT approach. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 2, 798–813.
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C.U., Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*, 119, 3510–3673.
- Patel, S., Mondal, S., Majumder, S.K., Das, P., Ghosh, P. (2020). Treatment of a pharmaceutical industrial effluent by a hybrid process of advanced oxidation and adsorption. *ACS Omega*, 5, 32305–32317.
- Paucar, N.E., Kim, I., Tanaka, H., Sato, C. (2019). Effect of O<sub>3</sub> dose on the O<sub>3</sub>/UV treatment process for the removal of pharmaceuticals and personal care products in secondary effluent. *ChemEngineering*, 3, 53.
- Pędziwiatr, P., Mikołajczyk, F., Zawadzki, D., Mikołajczyk, K., Bedka, A. (2018). Decomposition of hydrogen peroxide-kinetics and review of chosen catalysts. *Acta Innovations*, 26, 45–52.
- Peljo, P., Girault, H.H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception. *Energy and Environmental Science*, 11, 2306–2309.
- Pereira, J.H.O.S., Reis, A.C., Nunes, O.C., Borges, M.T., Vilar, V.J.P., Boaventura, R.A.R.

- (2014). Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 1292–1303.
- Pereira, V.J., Weinberg, H.S., Linden, K.G., Singer, P.C. (2007). UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environmental Science and Technology*, 41, 1682–1688.
- Pérez-Lucas, G., Aliste, M., Vela, N., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S. (2020). Decline of fluroxypyr and triclopyr residues from pure, drinking and leaching water by photo-assisted peroxonation. *Process Safety and Environmental Protection*, 137, 358–365.
- Peter, L.M. (2016). *Photoelectrochemistry: From basic principles to photocatalysis*. Royal Society of Chemistry, 3–28.
- 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. *Science of the Total Environment*, 468, 415–428.
- Piedra López, J.G., González Pichardo, O.H., Pinedo Escobar, J.A., de Haro del Río, D.A., Inchaurregui Méndez, H., González Rodríguez, L.M. (2021). Photocatalytic degradation of metoprolol in aqueous medium using a TiO<sub>2</sub>/natural zeolite composite. *Fuel*, 284, 119030.
- Pisarenko, A.N., Stanford, B.D., Yan, D., Gerrity, D., Snyder, S.A. (2012). Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications. *Water Research*, 46, 316–326.
- Pleskov, Y.V., Gurevich, Y.Y. (1986). *Semiconductor photoelectrochemistry*. Consultants Bureau.
- Pocostales, P., Álvarez, P., Beltrán, F.J. (2011). Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1289–1295.
- Ponkshe, A., Thakur, P. (2019). Significant mineralization of beta blockers propranolol and atenolol by TiO<sub>2</sub> induced photocatalysis. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1162–1175.
- Ponkshe, A., Thakur, P. (2022). Solar light–driven photocatalytic degradation and mineralization of beta blockers propranolol and atenolol by carbon dot/TiO<sub>2</sub> composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 15614–15630.
- Puddoo, H., Nithyanandam, R., Nguyenhuynh, T. (2017). Degradation of the antibiotic ceftriaxone by Fenton oxidation process and compound analysis. *Journal of Physical*

- Science*, 28, 95–114.
- Puma, G.L., Yue, P.L. (2001). A novel fountain photocatalytic reactor: Model development and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 56, 2733–2744.
- Qamar, M., Muneer, M. (2009). A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination*, 249, 535–540.
- Qiu, W., Liu, X., Yang, F., Li, R., Xiong, Y., Fu, C., Li, G., Liu, S., Zheng, C. (2020). Single and joint toxic effects of four antibiotics on some metabolic pathways of zebrafish (*Danio rerio*) larvae. *Science of the Total Environment*, 716, 137062.
- Radosavljević, K.D., Golubović, A.D., Radišić, M.M., Mladenović, A.R., Mijin, D.Ž., Petrović, S.D. (2017). Amoxicillin photodegradation by nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 23, 187–195.
- Rahmati, R., Nayebi, B., Ayati, B. (2021). Investigating the effect of hydrogen peroxide as an electron acceptor in increasing the capability of slurry photocatalytic process in dye removal. *Water Science and Technology*, 83, 2414–2423.
- Raizada, P., Kumari, J., Shandilya, P., Dhiman, R., Singh, V.P., Singh, P. (2017). Magnetically retrievable Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> immobilized on graphene sand composite for investigation of photocatalytic mineralization of oxytetracycline and ampicillin. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 104–116.
- 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 171–192.
- Raposo, F., Ibelli-Bianco, C. (2020). Performance parameters for analytical method validation: Controversies and discrepancies among numerous guidelines. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 129, 115913.
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., Iqbal, H.M.N. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment International*, 122, 52–66.
- Rastogi, A., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D. (2009). Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 171–179.
- Rašić Mišić, I., Miletić, G., Mitić, S., Mitić, M., Pecev-Marinković, E., A simple method for the ampicillin determination in pharmaceuticals and human urine. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 61, 913–919.



- Reiss, G., Hütten, A. (2005). Applications beyond data storage. *Nature Materials*, 4, 725–726.
- Rezka, P., Wojciech, B. (2015). Beta-adrenergic drugs ( $\beta$ -blockers) in the environment – new methods of removal. *Czasopismo Techniczne*, 2015, 95–102.
- Ricardo, I.A., Paiva, V.A.B., Paniagua, C.E.S., Trovó, A.G. (2018). Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. *Chemical Engineering Journal*, 347, 763–770.
- Richardson, M.L., Bowron, J.M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37, 1–12.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93, 1268–1287.
- Robert, D., Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification. *Science of the Total Environment*, 291, 85–97.
- Robinson-Fuentes, V.A., Jefferies, T.M., Branch, S.K. (1997). Degradation pathways of ampicillin in alkaline solutions. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 49, 843–851.
- Rodriguez-Mozaz, S., Vaz-Moreira, I., Della Giustina, S.V., Llorca, M., Barceló, D., Schubert, S., Berendonk, T.U., Michael-Kordatou, I., Fatta-Kassinos, D., Martinez, J.L., Elpers, C., Henriques, I., Jaeger, T., Schwartz, T., Paulshus, E., O’Sullivan, K., Pärnänen, K.M.M., Virta, M., Do, T.T., Walsh, F., Manaia, C.M. (2020). Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment International*, 140, 105733.
- Rogers, I.H., Birtwell, I.K., Kruzynski, G.M. (1986). Organic extractables in municipal wastewater Vancouver, British Columbia. *Water Quality Research Journal*, 21, 187–204.
- Romero, V., Marco, P., Giménez, J., Esplugas, S. (2013). Adsorption and photocatalytic decomposition of the  $\beta$ -blocker metoprolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates, and degradation pathways. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 138918.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Mezcuca, M., Hernando, M.D., Letón, P., García-Calvo, E., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R. (2008). Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by  $O_3/H_2O_2$  in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*, 42, 3719–3728.
- Rossetti, G.H., Albizzati, E.D., Alfano, O.M. (1998). Modeling and experimental verification of a flat-plate solar photoreactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37,

3592–3601.

- Rubirola, A., Llorca, M., Rodriguez-Mozaz, S., Casas, N., Rodriguez-Roda, I., Barceló, D., Buttiglieri, G. (2014). Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. *Water Research*, 63, 21–32.
- Rurainski, R.D., Theiss, H.J., Zimmermann, W. (1977). Occurrence of natural and synthetic estrogens in drinking water. *Gas-Wasserfach. Wasser-Abwasser*, 118, 288–291.
- Ryan, C.C., Tan, D.T., Arnold, W.A. (2011). Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, 45, 1280–1286.
- Sabouni, R., Gomaa, H. (2019). Photocatalytic degradation of pharmaceutical micro-pollutants using ZnO. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5372–5380.
- Saeid, S., Tolvanen, P., Kumar, N., Eränen, K., Peltonen, J., Peurla, M., Mikkola, J.P., Franz, A., Salmi, T. (2018). Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: A non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 77–90.
- Saha, D., Desipio, M.M., Hoinkis, T.J., Smeltz, E.J., Thorpe, R., Hensley, D.K., Fischer-Drowos, S.G., Chen, J. (2018). Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light: An insight into reaction intermediates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4927–4936.
- Salari, M., Rakhshandehroo, G.R., Nikoo, M.R. (2018). Degradation of ciprofloxacin antibiotic by homogeneous Fenton oxidation: Hybrid AHP-PROMETHEE method, optimization, biodegradability improvement and identification of oxidized by-products. *Chemosphere*, 206, 157–167.
- Sanches, S., Leitão, C., Penetra, A., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoiel, M.J., Crespo, M.T.B., Pereira, V.J. (2011). Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1458–1465.
- Santiago-Morales, J., Agüera, A., del Gómez, M.M., Fernández-Alba, A.R., Giménez, J., Esplugas, S., Rosal, R. (2013). Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 13–29.
- Saravanan, R., Gracia, F., Stephen, A. (2017). Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis. *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*, Springer, 19–40.
- Sarkar, U., Padmanabhan, J., Parthasarathi, R., Subramanian, V., Chattaraj, P.K. (2006).

- Toxicity analysis of polychlorinated dibenzofurans through global and local electrophilicities. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 758, 119–125.
- Sayed, M., Khan, J.A., Shah, L.A., Shah, N.S., Shah, F., Khan, H.M., Zhang, P., Arandiyani, H. (2018). Solar light responsive poly(vinyl alcohol)-assisted hydrothermal synthesis of immobilized TiO<sub>2</sub>/Ti film with the addition of peroxymonosulfate for photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: A mechanistic approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 406–421.
- Scheurer, M., Ramil, M., Metcalfe, C.D., Groh, S., Ternes, T.A. (2010). The challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 845–856.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114, 9919–9986.
- Schrödinger Release 2021-4: Jaguar, Schrödinger (2021). LLC, New York.
- Sehonova, P., Svobodova, Z., Dolezelova, P., Vosmerova, P., Faggio, C. (2018). Effects of waterborne antidepressants on non-target animals living in the aquatic environment: A review. *Science of the Total Environment*, 631–632, 789–794.
- Selvam, K., Swaminathan, M. (2017). Photocatalytic synthesis of 2-methylquinolines with TiO<sub>2</sub> Wackherr and home prepared TiO<sub>2</sub> – A comparative study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 28–34.
- Serna-Galvis, E.A., Botero-Coy, A.M., Martínez-Pachón, D., Moncayo-Lasso, A., Ibáñez, M., Hernández, F., Torres-Palma, R.A. (2019). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 154, 349–360.
- Serpone, N., Emeline, A.V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4, 91–131.
- Shama, G., Peppiatt, C., Biguzzi, M. (1996). A novel thin film photoreactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 65, 56–64.
- Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S.J.S. (2018a). Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research*, 167, 223–233.
- Sharma, D.K., Singh, J., Raj, P. (2018b). Spectrophotometric determination of propranolol hydrochloride and metoprolol tartrate in pharmaceutical dosage forms, spiked water and biological fluid. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 10, 107–115.

- Sharma, G., Gupta, V.K., Agarwal, S., Bhogal, S., Naushad, M., Kumar, A., Stadler, F.J. (2018c). Fabrication and characterization of trimetallic nano-photocatalyst for remediation of ampicillin antibiotic. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 342–350.
- Shaykhi Mehrabadi, Z. (2016). Performance of advanced oxidation process (UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) degrading amoxicillin wastewater: A comparative study. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 5, 222–231.
- Sheikhmohammadi, A., Asgari, E., Nourmoradi, H., Fazli, M.M., Yeganeh, M. (2021). Ultrasound-assisted decomposition of metronidazole by synthesized TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst: Influencing factors and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105844.
- Shen, L., Yang, W. (2018). Molecular dynamics simulations with quantum mechanics/molecular mechanics and adaptive neural networks. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 14, 1442–1455.
- Shivakumar, D., Williams, J., Wu, Y., Damm, W., Shelley, J., Sherman, W. (2010). Prediction of absolute solvation free energies using molecular dynamics free energy perturbation and the OPLS force field. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6, 1509–1519.
- Shokri, M., Isapour, G., Shamsvand, S., Kavousi, B. (2016). Photocatalytic degradation of ceftriaxone in aqueous solutions by immobilized TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles: Investigating operational parameters. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7, 2843–2851.
- Siampiringue, M., Chung, P.W.W., Koriko, M., Tchangbedji, G., Sarakha, M. (2014). Clay and soil photolysis of the pesticides mesotrione and metsulfuron methyl. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014, 1–8.
- Sievers, R.E., Barkley, R.M., Eiceman, G.A., Shapiro, R.H., Walton, H.F., Kolonko, K.J., Field, L.R. (1977). Environmental trace analysis of organics in water by glass capillary column chromatography and ancillary techniques: Products of ozonolysis. *Journal of Chromatography A*, 142, 745–754.
- Sirés, I., Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, 40, 212–229.
- Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., Warren, J.T., Bokesch, H., Kenney, S., Boyd, M.R. (1990). New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. *Journal of the National Cancer Institute*, 82, 1107–1112.
- Slegers, C., Maquille, A., Deridder, V., Sonveaux, E., Jiwan, J.-L.H., Tilquin, B. (2006). LC–

- MS analysis in the e-beam and gamma radiolysis of metoprolol tartrate in aqueous solution: Structure elucidation and formation mechanism of radiolytic products. *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 977–989.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 156–181.
- Song, Z., Wang, M., Wang, Z., Wang, Y., Li, R., Zhang, Y., Liu, C., Liu, Y., Xu, B., Qi, F. (2019). Insights into heteroatom-doped graphene for catalytic ozonation: Active centers, reactive oxygen species evolution, and catalytic mechanism, *Environmental Science and Technology*, 53, 5337–5348.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170, 90–123.
- Speight, J.G. (2016). Environmental organic chemistry for engineers. Butterworth-Heinemann.
- Stewart, J.J.P. (1991). Optimization of parameters for semiempirical methods. III extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi. *Journal of Computational Chemistry*, 12, 320–341.
- Stewart, J.J.P. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, 13, 1173–1213.
- Stewart, J.J.P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19, 1–32.
- Stewart, J.J.P. (2016). Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
- Sun, Y., Cho, D.-W., Graham, N.J.D., Hou, D., Yip, A.C.K., Khan, E., Song, H., Li, Y., Tsang, D.C.W. (2019). Degradation of antibiotics by modified vacuum-UV based processes: Mechanistic consequences of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in the presence of halide ions. *Science of The Total Environment*, 664, 312–321.
- Sundar, K.P., Kanmani, S. (2020). Progression of photocatalytic reactors and it's comparison: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 135–150.
- Takács, E., Wang, J., Chu, L., Tóth, T., Kovács, K., Bezsenyi, A., Szabó, L., Homlok, R., Wojnárovits, L. (2022). Elimination of oxacillin, its toxicity and antibacterial activity by using ionizing radiation. *Chemosphere*, 286, 131467.
- Tallarida, R.J. (2011). Quantitative methods for assessing drug synergism. *Genes and Cancer*,

- 2, 1003–1008.
- Tamirat, A.G., Rick, J., Dubale, A.A., Su, W.N., Hwang, B.J. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons*, 1, 243–267.
- Tatarchuk, T., Peter, A., Al-Najar, B., Vijaya, J., Bououdina, M. (2018). Photocatalysis: Activity of nanomaterials. *Nanotechnology in Environmental Science*, Wiley, 209–292.
- Tavakkoli, E., Rengasamy, P., McDonald, G.K. (2010). High concentrations of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions in soil solution have simultaneous detrimental effects on growth of faba bean under salinity stress. *Journal of Experimental Botany*, 61, 4449–4459.
- Teel, A.L., Watts, R.J. (2002). Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 94, 179–189.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, S. (2008). A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 64–72.
- Thomas, R., Hossain, M., Mary, Y.S., Resmi, K.S., Armaković, S., Armaković, S.J., Nanda, A.K., Ranjan, V.K., Vijayakumar, G., Van Alsenoy, C. (2018). Spectroscopic analysis and molecular docking of imidazole derivatives and investigation of its reactive properties by DFT and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Structure*, 1158, 156–175.
- Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Madzivire, G., Petrik, L.F. (2014). A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225, 2102.
- Timm, A., Borowska, E., Majewsky, M., Merel, S., Zwiener, C., Bräse, S., Horna, H. (2019). Photolysis of four  $\beta$ -lactam antibiotics under simulated environmental conditions: Degradation, transformation products and antibacterial activity. *Science of the Total Environment*, 651, 1605–1612.
- Tong, A., Tang, X., Zhang, F., Wang, B. (2020). Study on the shift of ultraviolet spectra in aqueous solution with variations of the solution concentration. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 234, 118259.
- Tran, H.N., You, S.-J., Chao, H.-P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2671–2682.
- Tran, M.L., Fu, C.-C., Juang, R.-S. (2019). Effects of water matrix components on degradation efficiency and pathways of antibiotic metronidazole by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 32–38.

- Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., Speliotis, T., Dimotikali, D., Yu, J. (2016). TiO<sub>2</sub>/graphene composite photocatalysts for NO<sub>x</sub> removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 637–647.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122, 178–192.
- Uzelac, M.M., Armaković, S.J., Armaković, S., Četojević-Simin, D.D., Agbaba, J., Banić, N.D. (2022). The role of environmental waters ionic composition and UV–LED radiation on photodegradation, mineralization and toxicity of commonly used  $\beta$ -blockers. *Journal of Molecular Structure*, 1249, 131579.
- Uzelac, M.M., Srđenović Čonić, B., Kladar, N., Armaković, S., Armaković, S.J. (2023). Removal of hydrochlorothiazide from drinking and environmental water: Hydrolysis, direct and indirect photolysis, *Energy and Environment*, Article in Press, <https://doi.org/10.1177/0958305X221084035>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 430, 109–118.
- Vincent, G., Marquaire, P.M., Zahraa, O. (2008). Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 197, 177–189.
- Voigt, M., Bartels, I., Schmiemann, D., Votel, L., Hoffmann-Jacobsen, K., Jaeger, M. (2021). Metoprolol and its degradation and transformation products using aops-assessment of aquatic ecotoxicity using qsar. *Molecules*, 26, 3102.
- Wang, P., Lim, T.-T. (2012). Membrane vis-LED photoreactor for simultaneous penicillin G degradation and TiO<sub>2</sub> separation. *Water Research*, 46, 1825–1837.
- Wang, D., Ning, Q., Dong, J., Brooks, B.W., You, J. (2020). Predicting mixture toxicity and antibiotic resistance of fluoroquinolones and their photodegradation products in *Escherichia coli*. *Environmental Pollution*, 262, 114275.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 762–787.
- Wang, Y., Roddick, F.A., Fan, L. (2017a). Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. *Chemosphere*, 185, 297–308.

- Wang, X., Ahmad, M., Sun, H. (2017b). Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: Solution phase synthesis and applications. *Materials*, *10*, 1–19.
- Wang, G., Wu, T., Li, Y., Sun, D., Wang, Y., Huang, X., Zhanga, G., Liua, R. (2011a) Removal of ampicillin sodium in solution using activated carbon adsorption integrated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *87*, 623–628.
- Wang, Z., Yuan, R., Guo, Y., Xu, L., Liu, J. (2011b). Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co<sup>2+</sup>/oxone reagent: Kinetic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, *190*, 1083–1087.
- Wardman, P. (1989). Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *18*, 1637–1755.
- Waterston, K., Wang, J.W., Bejan, D., Bunce, N.J. (2006). Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *Journal of Applied Electrochemistry*, *36*, 227–232.
- Weinhold, F. (2012). *Discovering chemistry with natural bond orbitals*. John Wiley & Sons.
- Werner, J.J., Arnold, W.A., Mcneill, K. (2006). Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH. *Environmental Science and Technology*, *40*, 7236–7241.
- Whitehead, T.L. (2006). *Book & Media Reviews*. *83*, 72205.
- WHO (2012). Library cataloguing in publication data. Pharmaceuticals in drinking-water. (NLM classification: WA 30.5).
- WHO (2023). Pharmaceuticals, *NEWSLETTER*, *2*.
- Xu, Y.-J. (2021). Promises and challenges in photocatalysis. *Frontiers in Catalysis*, *1*, 708319.
- Yang, C.-C., Huang, C.-L., Cheng, T.-C., Lai, H.-T. (2015). Inhibitory effect of salinity on the photocatalytic degradation of three sulfonamide antibiotics. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *102*, 116–125.
- Yang, H., Li, G., An, T., Gao, Y., Fu, J. (2010a). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of sulfa drugs. *Catalysis Today*, *153*, 200–207.
- Yang, H., An, T., Li, G., Song, W., Cooper, W.J., Luo, H., Guo, X. (2010b). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of  $\beta$ -blockers. *Journal of Hazardous Materials*, *179*, 834–839.
- Yang, L., Liya, E.Y., Ray, M.B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, *42*, 3480–3488.
- Yi, Q., Ji, J., Shen, B., Dong, C., Liu, J., Zhang, J., Xing, M. (2019). Singlet oxygen triggered



- by superoxide radicals in a molybdenum cocatalytic Fenton reaction with enhanced redox activity in the environment, *Environmental Science and Technology*, 53, 9725–9733.
- Yin, L., Ma, R., Wang, B., Yuan, H., Yu, G. (2017). The degradation and persistence of five pharmaceuticals in an artificial climate incubator during a one year period. *RSC Advances*, 7, 8280–8287.
- Yunus, N.N., Hamzah, F., So'aib, M.S., Krishnan, J. (2017). Effect of catalyst loading on photocatalytic degradation of phenol by using N, S Co-doped TiO<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering*, 206, 012092.
- Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Malato, S. (2009). Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144, 94–99.
- Zeghioud, H., Khellaf, N., Djelal, H., Amrane, A., Bouhelassa, M. (2016). Photocatalytic reactors dedicated to the degradation of hazardous organic pollutants: Kinetics, mechanistic aspects, and design – A review. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1415–1431.
- Zhang, H., Song, X., Liu, J., Hao, C. (2019a). Photophysical and photochemical insights of the photodegradation of norfloxacin: The rate-limiting step and the influence of Ca<sup>2+</sup> ion. *Chemosphere*, 219, 236–242.
- Zhang, Y., Xiao, Y., Zhong, Y., Lim, T.T. (2019b). Comparison of amoxicillin photodegradation in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: Reaction kinetics, degradation pathways, and antibacterial activity. *Chemical Engineering Journal*, 372, 420–428.
- Zhang, R., Yang, Y., Huang, C.H., Zhao, L., Sun, P. (2016). Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS. *Water Research*, 103, 283–292.
- Zhao, J., Meng, X. (2023). Experimental analysis of a slant perforated mesh-plate photoreactor for water detoxification. *Chemosphere*, 315, 137782.
- Zhao, C., Pelaez, M., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., Byrne, J.A., Shea, K.E.O. (2014). UV and visible light activated TiO<sub>2</sub> photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catalysis Today*, 224, 70–76.
- Zhao, Y., Truhlar, D.G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215–241.

Ziental, D., Czarczynska-Goslinska, B., Mlynarczyk, D.T., Glowacka-Sobotta, A., Stanisz, B., Goslinski, T., Sobotta, L. (2020). Titanium dioxide nanoparticles: Prospects and applications in medicine. *Nanomaterials*, 10, 387.

## BIOGRAFIJA



Maria Savanović (rođena Uzelac) je rođena 30. 8. 1992. godine u Vrbasu od majke Slavice i oca Marinka. Osnovnu školu „Petar Petrović Njegoš” je završila u Vrbasu 2007. godine sa odličnim uspehom. Gimnaziju „Žarko Zrenjanin”, opšti smer, u Vrbasu završila je 2011. godine sa odličnim uspehom. Nosilac je Vukove diplome u Osnovnoj i Srednjoj školi. Osnovne akademske studije hemije završila je prva u generaciji 2015. sa prosečnom ocenom 9,94 a master akademske studije hemije 2016. godine sa prosečnom ocenom 10,0 na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. 2016. godine upisala je doktorske akademske studije hemije pod mentorstvom prof. dr Biljane Abramović, da bi nakon četiri godine promenila mentora i temu disertacije. Ispite predviđene nastavnim planom i programom položila je sa prosečnom ocenom 10,0. Tokom celokupnog studiranja bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (2011–2014.) a tokom 2015–2016. bila je stipendista Fonda za mlade talente „Dositeja”. Tokom 2017–2018. bila je stipendista doktorskih studija Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Dobitnik je specijalne nagrade za nadarene studente opštine Vrbas, 2012. godine. Više puta je dobila Univerzitetsku i Fakultetsku nagradu za postignut uspeh u toku studija (2012, 2013, 2014.) kao i nagradu za završene studije na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu (2015). Takođe, dobitnik je Specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za 2015. godinu za izuzetan uspeh tokom studija. Jedan je od koautora nagrađene poster prezentacije naučnih rezultata na „*Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection*”, XXI YuCorr, Tara, Srbija (2019), najboljeg rada nagrađenog na međunarodnoj konferenciji „*International Conference on Energy, Water & Environment*”, ICEWE-21, Lahore, Pakistan (2021) kao i autor nagrađenog rada za najbolje usmeno izlaganje na međunarodnoj konferenciji „*Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists*”, XIV CCTERS, Banja Luka, Bosna i Hercegovina (2022) kao i nagrađene poster prezentacije na međunarodnoj konferenciji „*38<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry*”, Beograd, Srbija (2023). Bila je lider tima MAM game time koji je osvojio treću nagradu na „*International Student Conference on Environment and Sustainability*” ISCES 2022, Shanghai, Kina; lider BioBlanket tima koji je osvojio treću nagradu na „*International Student Conference on Environment and Sustainability*” ISCES 2023, Shanghai, Kina. Bila je predstavnik Danube River 2022 programa u okviru događaja Danube School 2022, održanog u Novom Sadu, Srbija (2022). Učesnik je prvog održanog naučnog foruma „*Open Science Communication*” u Beogradu, Srbija, 2022. Učestvovala je kao moderator sekcija na konferencijama „*The 17<sup>th</sup> Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering*” i „*5th Edition of Nanotechnology and Nanomaterials Virtual-2022*”.

Bila je član organizacionog odbora 55. Savetovanja Srpskog hemijskog društva održanog u Novom Sadu 2018. godine i 5<sup>th</sup> Edition of Nanotechnology and Nanomaterials Virtual-2022, 2022. godine. Učesnik je simpozijuma CONNECT 2.0 održanog u Tuzli i Neumu 2018. godine, stipendiranog od strane DAAD. Usavršavala se na sledećim kursevima i obukama: (I) Preduzetničke veštine (2016); (II) Seminar o korišćenju Kobson servisa (2017); (III) Metodologija istraživanja, naučno pisanje i prezentacija rezultata-prirodne i tehničke nauke (2017); (IV) Seminar o recenziranju za istraživače (2018); (V) Computational Materials Science, modul: *Application of Schrödinger's virtual workstation platform* (2021) i (VI) Computational Materials Science, modul: *Computational modeling of molecules and periodic structures* (2022). Član je Select Science i Kluba mladih hemičara Srbije.

2014. godine je radila kao hemijski tehničar u kompaniji Carnex, Vrbas. Od 2018. godine je zaposlena na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu. U zvanje istraživača-pripravnika za užu naučnu oblast Analitička hemija izabrana je 2017. Godine a u zvanje istraživača saradnika 2020. godine, na istom fakultetu. Od 2022. godine angažovana je kao Cambridge Science teacher u Osnovnoj i Srednjoj školi „*Clever Junior School*” kao deo međunarodnog obrazovanja Cambridge University. Autor i koautor je 15 radova u časopisima međunarodnog značaja (kategorije M21a, M21 i M22), jednog rada u nacionalnom časopisu (kategorije M51), jednog rada u načnom časopisu (kategorije M53) i preko i 40 saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama. Takođe, koautor je poglavlja u knjizi „*Opinions on Gender Equality in (Higher) Education and Science*” i poglavlja u enciklopediji „*Titanium dioxide for water purification*”.

Angažovana je na jednom republičkom projektu u periodu od 2017–2019. godine (današnji *Program*, 2020–2022.), tri kratkoročna APV projekta (2017., 2022. i 2023. godine), kao i na međunarodnom DAAD projektu (2018).

Pored naučnog rada, bila je uključena i u realizaciju praktične nastave na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, na predmetima Osnovi instrumentalne analize, Statistička obrada rezultata u hemiji, Tehnike razdvajanja, Informacije u hemiji, Hemijska analiza materijala, Analitička spektrometrija i Hemometrika. Učestvovala je u izradi više od 35 diplomskih i master radova. Koautor je udžbenika „*Praktikum iz analitičke spektrometrije sa elementima teorije*”, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2020. i „*Statistička obrada rezultata u hemiji: zadaci sa elementima teorije*”, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2021. Takođe, učestvovala je u promociji i predstavljanju studijskih planova i programa Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu u okviru radionica „Hemičar u umetnosti” i „Hemičar u prehrambenoj industriji” u okviru manifestacije Hemijski vikend. Učestvovala je na 11. Međunarodnom festivalu nauke i obrazovanja u Novom Sadu (2019). Član je Tima za uređivanje website-a i kontakt sa članovima Alumni kluba Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine.

Udata je za supruga Nikolu.

Novi Sad, 25. 7. 2023.

---

Maria Savanović

## SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

### Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a)

Abramović, B.F., Uzelac, M.M., Armaković, S.J., Gašić, U., Četojević-Simin, D.D., Armaković, S., Experimental and computational study of hydrolysis and photolysis of antibiotic ceftriaxone: Degradation kinetics, pathways, and toxicity. *Science of the Total Environment*, **768** (2021) 144991.

### Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

Bilić, A., Savanović, M.M., Armaković, S., Četojević-Simin, D.D., Srđenović Čonić, B., Kladar, N., Armaković, S.J., Exploring the influence of free radicals on photolytic removal of nadolol from water: Mechanism of degradation and toxicity of intermediates. *Frontiers in Environmental Science*, **11** (2023) 1119944.

Jovanoski Kostić, A., Kanas, N., Rajić, V., Sharma, A., Bhattacharya, S.S., Armaković, S., Savanović, M.M., Armaković, S.J., Evaluation of photocatalytic performance of nano-sized  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  and  $\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{TiO}_3$  ceramic powders for water purification, *Nanomaterials*, **12** (2022) 4193.

Finčur, N., Sfirloagă, P., Putnik, P., Despotović, V., Lazarević, M., Uzelac, M., Abramović, B., Vlazan, P., Ianăși, C., Alapi, T., Náfrádi, M., Maksimović, I., Putnik-Delić, M., Šojić Merkulov, D., Removal of emerging pollutants from water using environmentally friendly processes: Photocatalysts preparation, characterization, intermediates identification and toxicity assessment. *Nanomaterials*, **11** (2021) 215.

### Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

Savanović, M.M., Armaković, S.J., Bilić, A., Kalajdžić, M., Kalajdžić, J., Ivanišević, D., Srđenović Čonić, B., Kladar, N., Savić, I., Gajo, T., Armaković, S., Exploring the influence of structural characteristics on the stability of bioregulators in natural environmental conditions, *Journal of Molecular Structure*, **1289** (2023) 135908.

Armaković, S.J., Bilić, A., Savanović, M.M., Četojević-Simin, D.D., Srđenović Čonić, B., Kladar, N., Armaković, S., Experimental and theoretical insights into the photoinduced degradation of nadolol in the Danube River through catalytic oxidation with radical species, *Catalysis Communications*, **181** (2023) 106729.

Armaković, S.J., Jovanoski Kostić, A., Bilić, A., Savanović, M.M., Tomić, N., Kremenović, A., Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Ćirković, J., Armaković, S., Photocatalytic activity of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst toward selected pharmaceuticals and their mixture: Influence of the molecular structure on the efficiency of the process, *Molecules*, **28** (2023) 655.

Armaković, S.J., Savanović, M.M., Armaković, S., Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: An overview, *Catalysts*, **13** (2023) 26

Uzelac, M.M., Srđenović Čonić, B., Kladar, N., Armaković, S., Armaković, S.J., Removal of hydrochlorothiazide from drinking and environmental water: Hydrolysis, direct and indirect photolysis, *Energy and Environment*, **34** (2023) 1243–1257.

Jagodić, I.D., Uzelac, M.M., Guth, I.O., Lukić-Petrović, S.R., Banić, N.D., Removal of methylene blue using tungsten(VI)-oxide immobilized on commercial PVC in the presence of simulated solar radiation. *International Journal of Environmental Science and Technology* **20** (2023) 8303–8318.

Rakanović, M., Vukojević, A., Savanović, M.M., Armaković, S., Pelemiš, S., Živić, F., Sladojević, S., Armaković, S., Zeolites as adsorbents and photocatalysts for removal of dyes from the aqueous environment. *Molecules*, **27** (2022) 6582.

Uzelac, M.M., Armaković, S.J., Armaković, S., Četojević-Simin, D.D., Agbaba, J., Banić, N.D., The role of environmental waters ionic composition and UV–LED radiation on photodegradation, mineralization and toxicity of commonly used  $\beta$ -blockers, *Journal of Molecular Structure*, **1249** (2022) 131579.

Banić, N.D., Krstić, J.B. Uzelac, M.M., Removal of methyl orange using combined ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-Zn composite coated to the aluminium foil in the presence of simulated solar radiation. *Environmental Science and Pollution Research*, **29** (2022) 51521–51536.

Jevtić, I., Jakšić, S., Četojević-Simin, D., Uzelac, M., Abramović, B., UV-induction of photolytic and photocatalytic degradation of fumonisins in water: reaction kinetics and toxicity. *Environmental Science and Pollution Research*, **28** (2021) 53917–53925.

Ivetić T., Finčur, N., Šojić-Merkulov, D., Despotović, V., Četojević-Simin, D., Armaković, S., Uzelac, M., Bogнар, S., Zec, N., Lukić-Petrović, S., Abramović, B., Water-active titanium/molybdenum/mixed-oxides: Removal efficiency of organic water pollutants by adsorption and photocatalysis and toxicity assessment, *Catalysts*, **11** (2021) 1054.

### **Poglavlje u knjizi ili rad u tematskom zborniku međunarodnog značaja (M14)**

Armaković, S.J., Savanović, M.M., Armaković, S. Titanium dioxide for water purification. Encyclopedia. Available online: <https://encyclopedia.pub/entry/40114> (accessed on 12 January 2023).

Uzelac M.M., Armaković, S.J., Opinions on Gender Equality in (Higher) Education and Science, *SDG-5 Gender Equality & Female Empowerment Policy for Sustainable Development*, Crescent Publishing Corporation, New Delhi, (2021) 9–20.

**Radovi saopšteni u vrhunskim časopisima nacionalnog značaja (M51)**

Abramović, B.F., Uzelac, M.M., Finčur, N.L., Photocatalytic degradation of thiotriazinone, stable hydrolysis product of antibiotic ceftriaxone, *Acta Periodica Technologica*, **50** (2019) 1–11.

**Radovi saopšteni u naučnim časopisima (M53)**

Kudus, M., Jovanoski Kostić, A., Savanović, M.M., Armaković, S.J., Comparison of photocatalytic performance of  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  and  $\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{TiO}_3$  toward metoprolol and pindolol photodegradation. *Metallurgical and Materials Data*, **1** (2023) 13–17.

**Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33)**

Bilić, A., Savanović, M.M., Armaković, S., Pelemiš, S., Armaković, S.J. Advancing environmental sustainability: Enhanced photocatalytic degradation of cefoperazone using ZnO and  $\text{H}_2\text{O}_2$  under different radiation sources. *Contemporary Materials 2023*, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, 7–8. Septembar (2023) 77.

Savanović, M.M., Jovanoski Kostić, A., Vukojević, A., Armaković, S., Kalajdžić, J., Milić, B., Kalajdžić, M., Pelemiš, S., Armaković, S.J., Solar stability of commercial pesticides that contribute to the quality of grapes and fruits, „XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska”, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, 21–22. Oktobar (2022) 211–216.

Vukojević, A., Savanović, M.M., Armaković, S., Pelemiš, S., Armaković, S.J., Photolysis of nadolol in the aquatic environment: Insights into the effect of bicarbonates, „XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska”, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, 21–22. Oktobar (2022) 15–20.

Savanović, M.M., Vukojević, A., Marković, D., Armaković, S., Pelemiš, S., Armaković, S.J., Photocatalytic activity of ZnO and  $\text{TiO}_2$  towards effective degradation of cefoperazone, *Contemporary Materials*, Vol 13, No 2 (2022) 133–139.

Vukojević, A., Savanović, M.M., Tomić, N., Armaković, S., Pelemiš, S., Armaković, S.J., Removal of nadolol using coupled nanomaterials based on titanium and carbon, *Contemporary Materials*, Vol 13, No 2 (2022) 127–132.

Uzelac, M., Armaković, S., Banić, N., The influence of environmental water ionic composition on photodegradation of commonly used  $\beta$ -blockers in the presence of UV–LED radiation, *VII International Congress „Engineering, Environment and Materials in Process Industry”*, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 17–19. Mart (2021) 520–533.

Banić, N., Uzelac, M., Gergelj, L., Štrbac, D., Djordjevic, A., Application of noble metals modified WO<sub>3</sub> for hydrogen generation and ceftriaxone removal under the influence of simulated solar radiation, *VII International Congress „Engineering, Environment and Materials in Process Industry”*, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 17–19. Mart (2021) 485–494.

Jagodić, I., Uzelac, M., Banić, N., Study of methylene blue removal using tungsten(IV)-oxide immobilized on commercial polyvinyl chloride support in presence simulated solar radiation, *VII International Congress „Engineering, Environment and Materials in Process Industry”*, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 17–19. Mart (2021) 508–519.

Uzelac, M., Modić, K., Banić, N., Method development and removal study of amoxicillin by RP-HPLC, *Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, XXII YuCorr*, Tara, Srbija, 13–16. Septembar (2021) 199–210.

Banić, N., Krstić, J., Uzelac, M., Removal of methyl orange using combined ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-Zn composite coated to the aluminium foil in the presence of simulated solar radiation, *Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, XXII YuCorr*, Tara, Srbija, 13–16. Septembar (2021) 211–222.

Čomor, M., Abazović, N., Savić, T., Šojić Merkulov, D., Despotović, V., Armaković, S., Finčur, N., Lazarević, M., Uzelac, M., Abramović, B., Zirconia based photocatalysts in degradation of selected herbicides, *International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Beograd, Srbija (2021), str. 37.

Šojić Merkulov, D., Despotović, V., Armaković, S., Finčur, N., Lazarević, M., Uzelac, M., Abazović, N., Savić, T., Čomor, M., Abramović, B., Efficacy of zirconia based nanopowders in removal of pharmaceuticals using solar irradiation, *International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Beograd, Srbija (2021), str. 36.

### **Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34)**

Savanović, M.M., Bilić, A., Armaković, S., Perić, M., Pelemiš, S., Armaković, S.J. Photocatalytic degradation od metoprolol commercial formulation: Validation of the RP-HPLC method. *Contemporary Materials 2023*, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, 7–8. Septembar (2023) 54.

Bilić, A., Savanović, M., Armaković, S. Nitrate-induced photodegradation of nadolol in water solution, *38<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry*, Beograd, Srbija, 9–14. Jul (2023) 125–126.

Malinović, N., Savanović, M.M., Vojnović, Đ., Ilin, Ž.M., Armaković, S., Savić, I., Gajo, T., Armaković, S.J., The effect of selected biostimulators on the stability of the active components of fungicides based on mancozeb and metalaxyl, *28<sup>th</sup> Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, YISAC 2023, Beograd, Srbija, 25–28. Jun (2023) str. 50.

Tomić, J., Savanović, M.M., Vojnović, Đ., Ilin, Ž.M., Bilić, A., Armaković, S., Armaković, S.J., Influence of the selected biostimulators on the prolonged action and stability of



imidacloprid, *28<sup>th</sup> Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry, YISAC 2023*, Beograd, Srbija, 25–28. Jun (2023) str. 51.

Bilić, A., Armaković, S., Savanović, M.M., Armaković, S.J., Understanding the interactions between nadolol and hydroxyl radical: A computational study, *28<sup>th</sup> Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry, YISAC 2023*, Beograd, Srbija, 25–28. Jun (2023) str. 63.

Armaković, S., Savanović, M., Bilić, A., Kalajdžić, M., Kalajdžić, J., Ivanišević, D., Savić, I., Gajo, T., Armaković, S., Application of grape biostimulators and their stability under solar light in rainwater, *VIII International Congress „Engineering, Environment and Materials in Process Industry”*, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 20–23. Mart (2023) str. 184.

Vojnović, Đ., Savanović, M., Bilić, A., Adamović, B., Ilin, Ž., Armaković, S., Savić, I., Gajo, T., Armaković, S., Pelemiš, S., Influence of humic and fulvic acids on stability of Lobo<sup>®</sup> and its prolonged activity in onion production, *VIII International Congress „Engineering, Environment and Materials in Process Industry”*, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 20–23. Mart (2023) str. 56.

Savanović, M.M., Bilić, A., Kostić, A.J., Armaković, S., Tomić, N., Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Kremenović, A., Armaković, S.J., Application of single-crystal V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in photodegradation of selected pharmaceutical products, *5<sup>th</sup> Edition of Nanotechnology and Nanomaterials Virtual-2022*. Indija, New Delhi, 9–10. Decembar (2022), str. 1.

Vojnović, Đ., Savanović, M.M., Armaković, S.J., Armaković, S., Ilin, Ž.M., Multidisciplinary approach to science communication, *Open Science Communication 2022*, Beograd, Srbija, 24–25. Septembar (2022), str. 1.

Kanas, N., Jovanoski, A., Rajić, V., Sharma, A., Bhattacharya, S.S., Armaković, S., Savanović, M., Armaković, S.J., Evaluation of photocatalytic activity of Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> and Sr<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>Pr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> nano-sized ceramic powders for water treatment, *YUCOMAT 2022*, Herceg Novi, Crna Gora, 29. Avgust – 2. Septembar (2022), str. 142.

Jevtić, I., Abramović, B., Savanović, M., Jakšić, S., Direct and indirect photolysis of fumonisins in aquatic environment under simulated solar irradiation, *The 7<sup>th</sup> International Scientific Meeting: Mycology, Mycotoxicology, and Mycoses*, Novi Sad, Srbija, 2–3. Jun (2022) str. 22.

Kudus, M., Sharma, A., Kanas, N., Bhattacharya, S., Uzelac, M., Armaković, S., Armaković, S.J., Photocatalytic properties of Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> and Sr<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>Na<sub>0.25</sub>Pr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> nano-sized powders, *65<sup>th</sup> International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, OPEN READINGS 2022*, Vilnius, Litvanija 15–18. Mart (2022) str. 439.

Uzelac, M.M., Armaković, S.J., Armaković, S., Gašić, U., Četojević-Simin, D.D., Banić, N.D., Using experimental and computational tools to map degradation mechanisms associated with toxicity of selected  $\beta$ -blockers, *14<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics, 14 CYSC*, Novi Sad, Srbija, 20–23. Oktobar, (2021) str.104.

Uzelac, M., Uzelac, M.M., Filipović, G., Kecić, V., Treatment of psoriasis: Biologic versus systemic drugs, *UNIFood Conference*, Beograd, Srbija, 24–25. Septembar (2021) str. 77.

Uzelac, M.M., Srđenović Čonić, B., Kladar, N., Armaković, S., Armaković, S.J., Influence of water quality on stability of hydrochlorothiazide detected in drinking and environmental water: Experimental and computational analysis, „*International Conference on Energy, Water & Environment ICEWE-2021*”, Lahore, Pakistan, 31. Mart (2021) str. 269–270.

Armaković, S.J., Uzelac, M.M., Armaković, S., Application of TiO<sub>2</sub> nanomaterials for water purification based on photocatalysis, „*International Conference on Energy, Water & Environment ICEWE-2021*”, Lahore, Pakistan, 31. Mart (2021) str. 7–9.

Zukić, A.R., Uzelac, M.M., Armaković, S.J., Photocatalytic removal of active component of presolol drug and optimization of UFLC method for its analysis in water samples, „*International Conference on Energy, Water & Environment ICEWE-2021*”, Lahore, Pakistan, 31. Mart (2021) str. 273–274.

Eror, Lj.P., Perić, M.Ž., Armaković, S.J., Uzelac, M.M., Removal of metoprolol and propranolol from environmental waters by advanced oxidation processes, „*International Conference on Energy, Water & Environment ICEWE-2021*”, Lahore, Pakistan, 31. Mart (2021) str. 424–425.

Perić, M.Ž., Eror, Lj.P., Uzelac, M.M., Armaković, S.J., Influence of water composition from the cities Loznica and Vrbas on the efficiency of photocatalytic degradation of selected  $\beta$ -blockers in mixture, „*International Conference on Energy, Water & Environment ICEWE-2021*”, Lahore, Pakistan, 31. Mart (2021) str. 426–427.

Uzelac, M., Banić, N., Comparison of the batch and the slurry reactor effectiveness for photocatalytic degradation: A case of metoprolol and propranolol in environmental waters, *VII International Congress „Engineering, Environment and Materials in Process Industry”*, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 17–19. Mart (2021).

Uzelac, M.M., Banić, N.D., Jelušić, M.D., Kesavan, L., Kvarnström, C., Abramović, B.F., Noble metals modified ZnO and TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of ceftriaxone using UV and solar radiation, *18<sup>th</sup> Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering*, Beograd, Srbija, 4–6 Decembar (2019) str. 36.

Uzelac, M.M., Šoškić, A.G., Abramović, B.F., Optimization of the photocatalytic degradation of thiotriazinone stable hydrolysis product of antibiotic ceftriaxone, *13<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics, 13 CYSC*, Novi Sad, Srbija, 16–19. Oktobar (2019) str. 94.

Banić, N., Brnović, A., Uzelac, M., Tošić, M., Kesavan, L., Kvarnström, C., Abramović, B., Efficiency of ceftriaxone removal and hydrogen production using noble metals modified ZnO under UV and solar radiation, *Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, XXI YuCorr*, Tara, Srbija, 17–20. Septembar (2019) str. 249.

Abramović, B.F., Uzelac, M.M., Effects of electron acceptors and radical scavengers on the kinetics of photodegradation of ceftriaxone under simulated solar irradiation, *The 17<sup>th</sup> Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering*, Beograd, Srbija, 5–7. Decembar (2018) str. 65.

Abramović, B., Uzelac, M., Banić, N., Removal of ceftriaxone from water using different types of commercial TiO<sub>2</sub> and newly synthesized ZrO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowder, *The 16<sup>th</sup> Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering*, Beograd, Srbija, 6–8. Decembar (2017) str. 23.

Uzelac, M., Finčur, N., Šćepanović, M., Abramović, B., The kinetics of photocatalytic degradation of amitriptyline and alprazolam using TiO<sub>2</sub> nanopowders doped with tungsten, *23<sup>th</sup> Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry, YISAC 2016*, Novi Sad, Srbija, 28. Jun– 1. Jul (2016) str. 52.

### **Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu (M64)**

Bilić, A., Četojević-Simin, D.D., Savanović, M.M., Armaković, S.J., Toxicity assesment of nadolol photodegradation mixtures using mammalian cell lines, *Eight Conference of the Young Chemists of Serbia*, Beograd, Srbija, 5. Novembar (2019) str. 29.

Uzelac, M.M., Sfirloagă, P., Šojić Merkulov, D.V., Abramović, B.F., Photocatalysis of third generation cephalosporin antibiotics ceftriaxone as model compound using newly synthesized TiO<sub>2</sub>, ZnO and MgO nanopowders, *Seventh Conference of the Young Chemists of Serbia*, Beograd, Srbija, 2. Novembar (2019) str. 136.

Jevtić, I., Jakšić, S., Uzelac, M., Abramović, B., Indirect photolysis of fumonisin B<sub>1</sub> in aqueous medium, *Seventh Conference of the Young Chemists of Serbia*, Beograd, Srbija, 2. Novembar (2019) str. 39.

Uzelac, M., Četojević-Simin, D., Abramović, B., Toxicity assessment of ceftriaxone, thiotriazinone and their mixture formed during photocatalytic degradation using TiO<sub>2</sub> and ZnO, *25<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISAEP*, Segedin, Mađarska, 7–8. Oktobar (2019) str. 256.

Jevtić, I., Jakšić, S., Uzelac, M., Abramović, B., Direct photolysis of fumonisin B<sub>1</sub> in aqueous medium, *25<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISAEP*, Segedin, Mađarska, 7–8. Oktobar (2019) str. 159.

Abramović, B.F., Uzelac, M.M., Comparative study of degradation efficiency of ceftriaxone in ultrapure and natural water using different types of irradiation, *Sixth Conference of the Young Chemists of Serbia*, Beograd, Srbija, 27. Oktobar (2018) str. 103.

Abramović, B.F., Uzelac, M.M., Banić, N.D., Indirektna fotoliza i fotokatalitička efikasnost novosintetisanih ZrO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoprahova u razgradnji ceftriaksona primenom simuliranog sunčevog zračenja, *LVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad, Srbija, 8–9. jun (2018) str. 58.

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

<b>Назив пројекта/истраживања</b>
Докторска дисертација: Проучавање ефикасности фоторазградње активних компонената лекова применом различитих типова фотореактора: идентификација и процена токсичности насталих интермедијера
<b>Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање</b>
а) Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду б) Институт за онкологију Војводине, Сремска Каменица
<b>Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање</b>
Развој метода праћења и уклањања биолошки активних супстанци у циљу унапређења квалитета животне средине, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ОН 172042 као и у оквиру Програма научноистраживачког рада Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије (број 451-03-47/2023-01/200125).
<b>1. Опис података</b>
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p><u>Докторска дисертација</u></p> <p>1.2 Врсте података</p> <p><input checked="" type="radio"/> а) квантитативни</p> <p><input type="radio"/> б) квалитативни</p> <p>1.3. Начин прикупљања података</p> <p>а) анкете, упитници, тестови</p> <p>б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи</p> <p>в) генотипови: навести врсту _____</p> <p>г) административни подаци: навести врсту _____</p>

д) узорци ткива: навести врсту \_\_\_\_\_

ђ) снимци, фотографије: навести врсту \_\_\_\_\_

е) текст, навести врсту научни радови

ж) мапа, навести врсту \_\_\_\_\_

з) остало: описати лабораторијски експерименти

### 1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

#### 1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx

б) SPSS фајл, датотека \_\_\_\_\_

в) PDF фајл, датотека .pdf

г) Текст фајл, датотека .doc

д) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff

е) Остало, датотека .orj, .csv

#### 1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли: Фотореактора 4, Једињења 4, Катализатора 5

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) велики број

#### 1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је неколико минута или неколико дана

б) варијабле које се више пута мере односе се на поновљене експерименте у којима се мери концентрација испитиване супстанце, поновљене експерименте у току различитог времена озрачивања и поновљена мерења приликом одређивања токсичности једињења

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као назив експеримента са додатим арапским бројевима

Напомене: \_\_\_\_\_

*Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?*

а) Да

б) Не

*Ако је одговор не, образложити* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

#### 2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип лабораторијски експеримент

б) корелационо истраживање, навести тип корелациона анализа између промене концентрације испитиваног једињења пре и након озрачивања

ц) анализа текста, навести тип преглед доступне научне литературе

д) остало, навести шта \_\_\_\_\_

#### 2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

HPLC–DAD, UHPLC–LTQ OrbiTrap MS, UV/Vis спектрофотометар, ТОС анализатор, јонски хроматограф, фотометар, 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 помоћу статистичке обраде података и поређењем експериментално добијених резултата и теоријских резултата

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Статистичком контролом добијеног резултата као и поређењем са подацима из научне литературе

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Заједнички портал свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS).

3.1.2. URL адреса <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- а) Да  
б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_  
в) Не

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

Докторска дисертација ће бити депонована у Заједнички портал свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS)

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

---

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

---

---

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

---

---

---

---

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? Неограничено

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да  Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да  Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да  Не

Образложити

---

---

#### 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података



Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности ([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

---

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да  Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
  - b) Подаци су анонимизирани
  - c) Остало, навести шта
- 
- 

## 5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

b) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

c) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз захтев и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство- некомерцијално-без прераде

## 6. Улоге и одговорност

*6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података*

Марија Савановић (maria.savanovic@dh.uns.ac.rs)

*6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима*

Марија Савановић (maria.savanovic@dh.uns.ac.rs)

*6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима*

Марија Савановић (maria.savanovic@dh.uns.ac.rs)