



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



mr Vesna Despotović

FOTOLITIČKA I FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA ODABRANIH HERBICIDA U VODENOJ SREDINI

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2014.

Doktorska disertacija pod nazivom "**Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini**" je rađena na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Izuzetnu zahvalnost dugujem **dr Biljani Abramović**, redovnom profesoru, koja je kao mentor rukovodila izradom i pisanjem ove doktorske disertacije. Beskrajno joj se zahvaljujem na savetima, strpljenju i nesebičnoj podršci i pomoći.

Najtoplije se zahvaljujem **dr Ljiljani Jovanović**, redovnom profesoru, na interesovanju, podršci i korisnim savetima pri pisanju rada.

Najiskrenije veliku zahvalnost dugujem **dr Danieli Šojić**, docentu, na savetima i pomoći koju mi je pružala tokom izrade eksperimentalnog dela rada, kao i pri pisanju rada.

Koristim priliku da se zahvalim **dr Mirjani Čomor**, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na korisnim savetima tokom izrade eksperimentalnog dela rada, kao i pri pisanju rada.

Takođe se zahvaljujem **dr Dragani Četojević-Simin**, naučnom saradniku, Instituta za onkologiju Vojvodine, za izvedene eksperimente, kao i diskusiju rezultata vezano za toksičnost.

Zahvalnost dugujem i **dr Nadici Abazović**, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na pomoći tokom izrade eksperimentalnog dela rada.

Koristim priliku da se zahvalim **Milošu Bokorovu**, stručnom saradniku, za snimanje ispitivanih katalizatora SEM metodom.

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

Posebno i najdublje se zahvaljujem mojoj **porodici**, za neizmernu ljubav i podršku.

Disertacija je rađena u okviru projekata "Razvoj novih i poboljšanje postojećih postupaka praćenja i unapređenja kvaliteta životne sredine" (ON 142029) i "Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine" (ON 172042), koje su finansirali Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kao i međunarodnog IPA projekta "Optimization of Cost Effective and Environmentally Friendly Procedures for Treatment of Regional Water Resources" (HU-SRB/0901/121/116 OCEEFTRWR).

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem uspomeni na mog oca

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. Eliminacija pesticida iz prirodnih voda primenom viših procesa oksidacije	5
2.2. Mehanizam heterogene fotokatalize	11
2.3. Kinetika heterogene fotokatalize	19
2.4. Faktori koji utiču na kinetiku heterogene fotokatalize	21
2.4.1. Uticaj masene koncentracije i tipa fotokatalizatora	21
2.4.2. Uticaj početne koncentracije i tipa reaktanta	23
2.4.3. Uticaj pH-vrednosti rastvora	24
2.4.4. Uticaj temperature	26
2.4.5. Uticaj veličine čestica fotokatalizatora	27
2.4.6. Uticaj vrste rastvarača	28
2.4.7. Uticaj prisustva huminskih supstanci i neorganskih jona	29
2.5. Fotokatalitička svojstva i primena TiO ₂	33
2.6. Načini poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO ₂	41
2.7. Osobine proučavanih herbicida	48
3. EKSPERIMENTALNI DEO	63
3.1. Hemikalije, rastvori i katalizatori	63
3.2. Proces fotorazgradnje	65
3.3. Analitičke metode	67
4. REZULTATI I DISKUSIJA	82
4.1. Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ Degussa P25	82
4.1.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada	82
4.1.2. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja kvinmeraka	85
4.1.3. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja klomazona	100
4.2. Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ Wackherr	115

4.2.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada za praćenje fotorazgradnje piklorama	115
4.2.2. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja piklorama	116
4.2.3. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja klopivalida	132
4.3. Fotokatalitička aktivnost TiO ₂ nanocevi u razgradnji odabranih herbicida	146
5. IZVOD	152
6. SUMMARY	157
7. LITERATURA	163
BIOGRAFIJA	177
SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA	178
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	183
KEYWORDS DOCUMENTATION	185

1. UVOD

Povećanje broja stanovništva i ubrzan razvoj industrije, kao i česta pojava dugotrajnih suša, imaju za posledicu sve veću potrošnju čiste vode, što predstavlja ozbiljan problem širom sveta (Chong i dr., 2010). Glavne zagađujuće materije u vodi su jedinjenja teških metala, rastvarači, boje, pesticidi i dr. Ovi polutanti mogu dospeti u vodenu sredinu direktno iz industrijskih postrojenja i fabrika za tretman otpadnih voda ili indirektno poljoprivrednom proizvodnjom, tokom koje pesticidi i veštačka đubriva spiranjem sa zemljišta dospevaju u vodotokove (Oller i dr., 2011).

S obzirom na to da mnoge zagađujuće materije zbog svoje toksične i biorezistentne prirode imaju štetan uticaj na zdravlje ljudi, a neke od njih potencijalno utiču na razaranje endokrinog sistema (Eriksson i dr., 2007), za tretman otpadnih voda neophodne su “nove“ tehnologije sa visokim stepenom efikasnosti i niskom cenom (Chong i dr., 2010). Prečišćavanjem voda fizičkim metodama kao što su adsorpcija na aktivnom uglju, koagulacija, reverszna osmoza i dr. polutanati se prenose iz jedne faze u drugu, pri čemu kao nusproizvod nastaje mulj, što zahteva dodatne troškove recikliranja (Hincapié Pérez i dr., 2006). Iako se hlorisanje najčešće koristi za dezinfekciju vode, proizvodi nastali hlorisanjem mogu imati kancerogeno dejstvo na ljudsko zdravlje (Kim i dr., 2002; Lu i dr., 2009; US EPA, 2009).

Primena fotokatalitičke razgradnje u tretmanu zagađenih voda dovodi do mineralizacije velikog broja štetnih materija u netoksična jedinjenja, kao što su: voda, CO₂ i neorganski joni. Titan(IV)-oksid (TiO₂) je dominantan poluprovodnik u primeni fotokatalize pre svega zbog svoje niske cene, hemijske stabilnosti i otpornosti na fotokoroziju (Malato i dr., 2009). Heterogena fotokataliza u prisustvu TiO₂ se pokazala efikasna u razgradnji različitih polutanata u vodenoj sredini kao što su: pesticidi (Malato i dr., 2002; Hincapié Pérez i dr., 2006; Echavia i dr., 2009; Šojić i dr., 2009; Abramović i Šojić, 2010), boje (Akpan i Hameed, 2009; Ahmed i dr., 2011a), aktivne komponente farmaceutskih preparata (Abramović i dr., 2011a; Kanakaraju i dr., 2014), halogena aromatična jedinjenja (Watts i Cooper, 2008), polimeri (Worsley i Searle, 2002), cijanidi (Barakat i dr., 2004), teški metali (Tennakone i Wijayantha, 1998; Chong i dr., 2010) i

različite vrste površinski aktivnih materija (Du i dr., 2008; Eng i dr., 2010). Isto tako, fotokataliza je našla primenu i u razgradnji patogenih mikroorganizama kao što su: bakterije, plesni i virusi (Chen i dr., 2009; Foster i dr., 2011).

Primena fotokatalize u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda ima nekoliko prednosti:

1. Fotokatalitičke reakcije se odigravaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku,
2. Primenom fotokatalize najčešće dolazi do potpune mineralizacije zagađujućih materija,
3. TiO_2 je jeftin fotokatalizator (Chong i dr., 2010),
4. Kiseonik, potreban za reakciju, koristi se direktno iz atmosfere,
5. Kao izvor zračenja može se upotrebiti sunčeva svetlost (Malato i dr., 2009) i
6. TiO_2 se može nanositi na različite podloge kao što su: staklo, vlakna, nerđajući čelik, neorganski materijali i dr. čime je omogućena njegođa višestruka upotreba (Akpan i Hameed, 2009).

U cilju poboljšanja efikasnosti fotorazgradnje organskih jedinjenja, poslednjih nekoliko godina fotokataliza se koristi u kombinaciji sa različitim fizičkim i hemijskim metodama kao što su: ozonizacija, membranska filtracija i ultrazvučni tretmani (Ahmed i dr., 2011a).

Derivati hinolinkarboksilne kiseline su relativno nova klasa herbicida velike selektivnosti od kojih se kvinmerak (7-hlor-3-metilhinolin-8-karboksilna kiselina) komercijalno primenjuje u poslednjih desetak godina. Za razliku od drugih sintetičkih auksina, kvinmerak ispoljava selektivno dejstvo prema dikotiledonim korovima (Grossmann i Scheltrup, 1998). S obzirom da hinolinska jedinjenja pokazuju izrazitu toksičnost, prisustvo kvinmeraka u podzemnoj, površinskoj i pijaćoj vodi predstavlja ozbiljan ekološki problem (Zhang i dr., 2003; Franzén i dr., 2007). Klomazon (2-(2-hlorbenzil)-4,4-dimetil-1,2-oksazolidin-3-on) je selektivni herbicid koji se primenjuje za suzbijanje korova na poljima soje, kukuruza, duvana, pirinča, šećerne repe i različitog povrća (Zanella i dr., 2002). Budući da je klomazon dobro rastvorljiv u vodi, registrovano je njegovo prisustvo u rekama koje protiču u blizini polja zasađenih pamukom (Zanella i dr., 2008). Zbog toga je poželjno eliminisati mogućnost kontaminacije površinskih i podzemnih voda pomenutim herbicidima. Proces heterogene fotokatalize uz primenu UV/ TiO_2 Degussa P25 se pokazao kao veoma pogodan način za uklanjanje različitih herbicida iz vode (Abramović i Šojić, 2010). Pored toga, prema do sada objavljenim

rezultatima TiO₂ Wackherr se pokazao efikasniji od Degussa P25 kada je potrebna velika količina katalizatora da bi fotorazgradnja supstrata bila brža (Vione i dr., 2005). Poslednjih godina velika pažnja se posvećuje i sintezi čestica TiO₂ nano-dimenzija kao što su TiO₂ nanocevi, koje imaju bolje fizičke i hemijske osobine u poređenju sa drugim oblicima TiO₂ (Yu i dr., 2007; Wong i dr., 2011). Stoga je cilj ove doktorske disertacije bio ispitivanje kinetike fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje herbicida kvinmeraka i klomazona u prisustvu TiO₂ Degussa P25, odnosno piklorama (4-amino-3,5,6-trihlorpikolinska kiselina) i klopivalida (3,6-dihlorpiridin-2-karbonska kiselina) primenom TiO₂ Wackherr u vodenoj sredini. Fotokatalitička razgradnja klomazona, piklorama i mekopropa (*RS*-2-(4-hlor-*o*-toliloksi)propionska kiselina, MCPP) je ispitana i u prisustvu TiO₂ nanocevi.

Disertacija obuhvata sledeća poglavlja: UVOD, TEORIJSKI DEO, EKSPERIMENTALNI DEO, REZULTATI I DISKUSIJA I IZVOD (na srpskom i engleskom jeziku). U Teorijskom delu disertacije opisani su mehanizam i kinetika heterogene fotokatalize, kao i uticaj različitih faktora na kinetiku heterogene fotokatalize (masena koncentracija i tip fotokatalizatora, početna koncentracija i tip reaktanta, pH-vrednost rastvora, temperatura, veličina čestica fotokatalizatora, vrsta rastvarača, prisustvo huminskih supstanci i neorganskih jona). Posebni odeljci su posvećeni eliminaciji pesticida iz prirodnih voda primenom viših procesa oksidacije, a zatim i fotokatalitičkim svojstvima, primeni i poboljšanju fotoaktivnosti TiO₂. Eksperimentalni deo obuhvata tri odeljka: Hemikalije, rastvori i katalizatori, Proces fotorazgradnje i Analitičke metode. U poglavlju Rezultati i diskusija nakon ispitivanja optimalnih uslova rada, opisani su kinetika i mehanizam fotorazgradnje kvinmeraka i klomazona u prisustvu UV/TiO₂ Degussa P25, a potom i piklorama i klopivalida u prisustvu UV/TiO₂ Wackherr. Takođe je praćena i kinetika razgradnje odabranih herbicida direktnom fotolizom uz primenu sunčevog, UV i vidljivog zračenja, kao i u odsustvu svetlosti. Pored toga, upoređena je efikasnost UV/TiO₂ Degussa P25, odnosno UV/TiO₂ Wackherr sa vidljivim zračenjem, kao i direktnom fotolizom u prisustvu pomenutih izvora svetlosti. Zatim je fotokatalitička razgradnja klomazona, piklorama i mekopropa ispitana i u prisustvu UV/TiO₂ nanocevi. Aktivnost katalizatora TiO₂ Wackherr i TiO₂ nanocevi je upoređena sa TiO₂ Degussa P25. Nakon ispitivanja fotokatalitičke razgradnje odabranih herbicida u dvaput destilovanoj vodi, praćena je njihova razgradnja i u prirodnim vodama. Za proučavanje kinetike i mehanizma razgradnje odabranih herbicida korišćene su: tečna hromatografija visoke efikasnosti sa detektorom na bazi niza dioda (HPLC–DAD), spektrofotometrija, jonska hromatografija

(IC), tečna hromatografija sa masenim detektorom (LC–ESI–MS/MS), gasna hromatografija sa masenim detektorom (GC–MS) i nuklearna magnetna rezonantna spektrometrija (^1H NMR). Radi sticanja potpunijeg uvida u stepen mineralizacije odabrana je metoda određivanja ukupnog organskog ugljenika (TOC). Procena toksičnosti odabranih herbicida i njihovih intermedijera nastalih tokom fotorazgradnje je rađena metodom određivanja cititoksičnog efekta na rast ćelijskih linija: epitelni karcinom jetre pacova (H-4-II-E) i humani fetalni fibroblasti pluća (MRC-5).

2. TEORIJSKI DEO

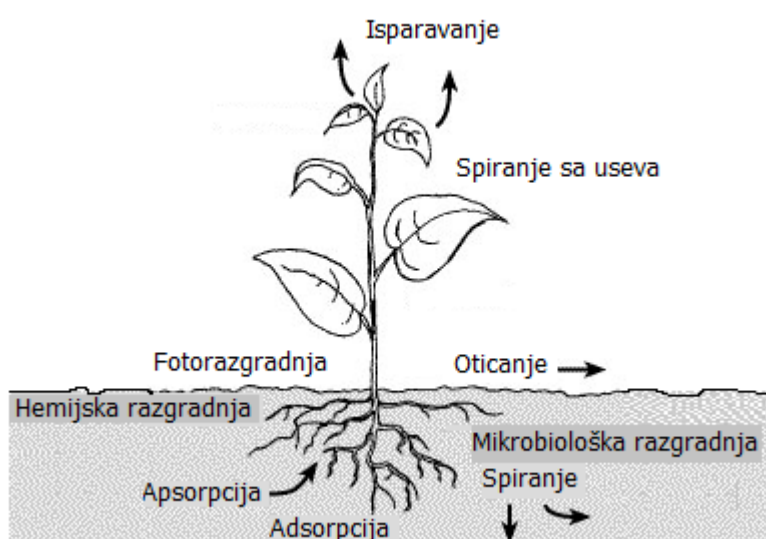
2.1. Eliminacija pesticida iz prirodnih voda primenom viših procesa oksidacije

Pod pesticidima se podrazumevaju hemijska jedinjenja koja se koriste za direktnu kontrolu štetočina ili za prevenciju ili redukciju oštećenja prouzrokovanih štetočinama (De Witt, 2002). Pesticidi se mogu klasifikovati prema hemijskoj strukturi, nameni, načinu prodiranja u organizam i mehanizmu delovanja (Gruzdyev, 1988; De Witt, 2002). Prema nameni (Gruzdyev, 1988; Ware, 1991) pesticidi se mogu podeliti na:

1. Akaricide – za suzbijanje štetnih grinja,
2. Algicide – za uništavanje algi,
3. Arboricide – za uništavanje drvenastih biljaka,
4. Avicide – za odbijanje ptica,
5. Baktericide – za uništavanje bakterija,
6. Fumigante – za suzbijanje insekata i drugih organizama,
7. Fungicide – za suzbijanje štetnih gljivica,
8. Herbicide – za suzbijanje korovskih biljaka,
9. Insekticide – za uništavanje štetnih insekata,
10. Larvicide – za suzbijanje larvi insekata ili grinja,
11. Moluscide – za suzbijanje puževa,
12. Nematocide – za suzbijanje valjkastih crva,
13. Ovicide – za uništavanje jaja opasnih insekata i grinja,
14. Pedikulicide – za uništavanje svih vrsta vaši,
15. Piscicide – za kontrolu riba,
16. Predicide – za uništavanje predatora,
17. Rodenticide – za suzbijanje glodara i
18. Termiticide – za uništavanje termita.

Iako upotreba pesticida značajno utiče na efikasnost poljoprivredne proizvodnje, manje od 0,1% upotrebjene količine pesticida dolazi do ciljnih organizama, dok se više od 99,9% izgubi u životnoj sredini (Pimentel, 1995). Česta pojava pesticida u otpadnim vodama zajedno sa drugim polutantima dovela je do povećane brige za zdravlje ljudi, usled njihove visoke toksičnosti, bioakumulacije, kancerogenosti, mutagenosti i endokrino-disruptorskog efekta (Eriksson i dr., 2007). Pesticidi kao što su: aldrin, hlordan, dihlordifeniltrihloretan (DDT), endrin, heksahlorbenzen, mireks, toksafen, heptahlor, dieldrin, hlordekon, α -heksahlorcikloheksan, β -heksahlorcikloheksan, lindan i pentahlorbenzen spadaju u grupu perzistentnih organskih polutanata (persistent organic pollutants, POPs) čija je upotreba ograničena i zabranjena prema Štokholmskoj konvenciji (Stockholm convention). Naime, pomenuti pesticidi imaju negativan uticaj na ekosistem zbog svoje izrazite toksičnosti, moguće akumulacije u lancu ishrane i činjenice da je za njihovu razgradnju u prirodnim uslovima potrebno nekoliko godina.

Zagađenje zemljišta i voda pesticidima može biti posledica njihove direktne upotrebe, zatim njihovog isparavanja i naknadnog taloženja, spiranja sa useva, oticanja sa površine zemljišta atmosferskim padavinama i/ili spiranja kroz slojeve zemljišta do vodotoka (Carter, 2000). S obzirom da primenom pesticida možemo direktno ili indirektno uticati na zagađenje životne sredine (slika 2.1), poslednjih decenija sve veća pažnja se poklanja proučavanju prisustva pesticida u površinskim i podzemnim vodama, kao i vodi za piće (Moore i dr., 2007; LeBlanc i Kuivila, 2008; Palma i dr., 2009; Šunjka, 2012).



Slika 2.1. Sudbina pesticida u životnoj sredini (Fishel, 1997)

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

Relativna stabilnost pesticida u životnoj sredini, kao i njihova spora razgradnja fotolizom, odnosno transformacija do toksičnijih produkata, doveli su do potrebe za razvojem novih tehnologija za prečišćavanje voda zagađenih pesticidima (Bavcon Kralj i dr., 2007). Kao glavne tehnike u prečišćavanju otpadnih voda koriste se biorazgradnja i fotorazgradnja (Oller i dr., 2011). Pod biorazgradnjom podrazumeva se razgradnja polutanata u prirodnim vodama i zemljištu u prisustvu mikroorganizama kao što su bakterije i gljivice (EC, 2003). Međutim, pomenuta metoda nema širu primenu u industriji pre svega zbog dugotrajnog procesa prečišćavanja i niske efikasnosti kada je koncentracija polutanata mala (Jing i dr., 2011). Isto tako, otpadne vode koje sadrže pesticide ne mogu se efikasno tretirati biološkim metodama, jer su pesticidi toksični za mikroorganizme i njihova biorazgradnja nije moguća (Hincapié i dr., 2005).

Na polju hemijskog tretmana voda došlo je do razvoja oksidativnih postupaka razgradnje poznatih kao viši procesi oksidacije (Advanced Oxidation Processes, AOPs,) (Chiron i dr., 2000; Gültekin i Ince, 2007). Razgradnja organskih jedinjenja primenom ovih procesa zasnovana je na oksidativnoj razgradnji i uklanjanju organskih polutanata pod dejstvom slobodnih radikala, naročito hidroksil-radikala ($\cdot\text{OH}$) (tabela 2.1). Prednost AOPs u odnosu na druge procese prečišćavanja voda je što u većini slučajeva dolazi do potpune mineralizacije zagađujućih materija (Malato i dr., 2003). AOPs metode koje se najčešće koriste u tretmanu prirodnih voda mogu se podeliti u dve glavne grupe: fotohemijske i hemijske procese oksidacije kao što je prikazano u tabeli 2.2 (Gültekin i Ince, 2007).

Poslednjih godina brojni istraživači sve veću pažnju poklanjaju ispitivanju efikasnosti različitih AOPs metoda u cilju eliminacije pesticida iz prirodnih voda. Tako na primer, autori Chelme-Ayala i dr. (2010) su ispitivali razgradnju pesticida bromoksinila i

trifluralina u ultračistoj i prirodnoj vodi u prisustvu UV zračenja i UV/H₂O₂. Nađeno je da je razgradnja pomenutih pesticida u prirodnoj vodi efikasnija u prisustvu UV zračenja uz dodatak H₂O₂ nego u slučaju direktne fotolize.

Tabela 2.1. Reakcije nastajanja •OH-radikala primenom različitih AOPs metoda (Malato i dr., 2003)

Metoda	Reakcija	Talasna dužina izvora zračenja
UV/H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\bullet\text{OH}$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/O ₃	$\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2 + \text{O} (^1\text{D})$ $\text{O} (^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\bullet\text{OH}$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2 + \bullet\text{OH} + \text{HO}_2\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/TiO ₂	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 (h^+) + \text{OH}^-_{(\text{ads.})} \rightarrow \bullet\text{OH}_{(\text{ads.})}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 (h^+) + \text{OH}^-_{(\text{ads.})} \rightarrow \bullet\text{OH}_{(\text{ads.})}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /TiO ₂	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 (h^+) + \text{OH}^-_{(\text{ads.})} \rightarrow \bullet\text{OH}_{(\text{ads.})}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fentonova reakcija)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$	
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (foto-Fentonova reakcija)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \bullet\text{OH}$	$\lambda < 580 \text{ nm}$

U radu autora Fenoll i dr. (2012) ispitivana je heterogena fotokataliza osam pesticida: etoprofosa, izoksabena, metalaksila, metribuzina, pensikurona, pendimetalina, propanila i tolklofos-metila u pijaćoj vodi, primenom sunčeve svetlosti. Kao poluprovodnici za heterogenu fotokatalizu korišćeni su: cink-oksidi (ZnO), volfram(VI)-oksidi (WO₃), TiO₂, cink-sulfid (ZnS) i kalaj(IV)-oksidi (SnO₂). Rezultati ispitivanja su pokazali da je razgradnja pesticida najefikasnija u prisustvu ZnO i da nakon 4 sata ozračivanja dolazi do skoro potpune njihove razgradnje.

Tabela 2.2. Podela AOPs metoda koje se najčešće koriste u tretmanu prirodnih i otpadnih voda (Gültekin i Ince, 2007)

Fotohemijske metode	Hemijske metode
Procesi oksidacije primenom UV	Ozonizacija
UV/H ₂ O ₂	Fentonova reakcija
UV/O ₃	Ultrazvučne metode (US)
UV/H ₂ O ₂ / O ₃	US/H ₂ O ₂
UV/ultrazvuk	US/O ₃
Foto-Fentonova reakcija	US/Fenton
Fotokataliza	Elektrohemijska oksidacija
Sonofotokataliza	Superkrična oksidacija vodom
Vakuum UV metoda (VUV)	Jonizujuće zračenje
Mikrotalasna metoda	Zračenje snopa elektrona
	Oksidacija mokrim i suvim putem
	Pulsirajuća plazma

Brillas i dr. (2000) su ispitivali efikasnost mineralizacije vodenog rastvora 2,4-dihlorfenoksisirćetne kiseline (2,4-D) primenom elektro-Fentonove i fotoelektro-Fentonove metode. Autori nalaze da fotoelektro-Fentonovom reakcijom dolazi do kompletne mineralizacije 2,4-D, dok se u slučaju elektro-Fentonove metode za isto vreme ozračivanja mineralizuje 87%. Prednost fotoelektro-Fentonove metode se ogleda u tome što u prisustvu UV zračenja dolazi i do direktne fotolize nekih intermedijera i supstrata, što ima za posledicu veću efikasnost mineralizacije. Razgradnja pesticida karbofurana (Benitez i dr., 2002) je ispitivana primenom ozonizacije, UV direktne fotolize, Fentonovog reagensa, kao i kombinovanjem UV zračenja sa O₃, H₂O₂ i Fentonovim reagensom (foto-Fentonov sistem). Nađeno je da je razgradnja karbofurana efikasnija u slučaju kombinovanih procesa razgradnje (UV/O₃, UV/H₂O₂ i foto-Fenton) nego u prisustvu samo jednog oksidacionog agensa, što se može tumačiti stvaranjem •OH-radikala. Autin i dr. (2012) su ispitivali razgradnju metaldehida u ultračistoj i prirodnoj površinskoj vodi primenom UV/H₂O₂ i UV/TiO₂. Nađeno je da je brzina razgradnje u površinskoj vodi primenom oba sistema manja od brzine razgradnje u ultračistoj vodi. Pored toga, proces razgradnje metaldehida u površinskoj vodi je u mnogo većoj meri usporen primenom UV/TiO₂ sistema nego UV/H₂O₂, što je prema autorima verovatna posledica vezivanja

prisutnih organskih materija u vodi za aktivna mesta na površini katalizatora. Zapata i dr. (2009) su ispitali uticaj temperature na foto-Fentonovu razgradnju smeše komercijalnih pesticida koji se koriste u staklenicima: Vydate[®] (10% oksamila), Metomur[®] (20% metomila), Couraze[®] (20% imidakloprida), Ditimur-40[®] (40% dimetoata) i Scala[®] (40% pirimetanil). Nađeno je da je za razgradnju smeše pomenutih pesticida foto-Fentonovom metodom optimalna temperatura od 42 °C. Dalje povećanje temperature dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje, što je, verovatno, posledica gubitka gvožđa taloženjem. Navedeni autori takođe nalaze da prisustvo Cl⁻ i SO₄²⁻ u koncentracijama u kojima su prisutni u otpadnim vodama, ne utiče na brzinu razgradnje pesticida. Autori Tizaoui i dr. (2011) su proučavali efikasnost razgradnje klopivalida u vodi primenom O₃, UV/H₂O₂ i UV/TiO₂. Nađeno je da je za prvih 10 min ozračivanja efikasnost razgradnje herbicida primenom UV/H₂O₂ bila skoro ista kao i u prisustvu O₃, dok se UV/TiO₂ sistem pokazao kao manje efikasan. Međutim, u drugoj fazi razgradnje do eliminacije klopivalida iz vode najpre dolazi heterogenom fotokatalitičkom razgradnjom nakon 60 min ozračivanja. Po mišljenju autora veća efikasnost UV/TiO₂ u drugoj fazi fotorazgradnje u poređenju sa UV/H₂O₂ i O₃ je posledica kombinovanog efekta oksidacije i adsorpcije na površini katalizatora. Naime, za O₃, UV/H₂O₂ i UV/TiO₂ zajedničko je nastajanje •OH-radikala, koji učestvuju u reakciji oksidacije klopivalida. Međutim, u slučaju heterogene fotokatalitičke razgradnje oksidaciji supstrata prethodi njegova adsorpcija na površini TiO₂. Zatim, desorpcija nastalih intermedijera se dešava brzo čime se smanjuje mogućnost kompeticije sa supstratom na površini katalizatora. Ovo ima za posledicu efikasniju razgradnju klopivalida u prisustvu UV/TiO₂. Prema mišljenju autora, za efikasniju eliminaciju klopivalida iz vode najbolje je koristiti kombinovan UV/TiO₂/H₂O₂ sistem. Senthilnathan i Philip (2012) su proučavali razgradnju metilparationa, dihlorvosa i lindana pojedinačno i u smeši u pijaćoj vodi primenom TiO₂ Degussa P25 i TiO₂ dopiranog azotom (nanetih na tankom filmu) u prisustvu UV, vidljive i sunčeve svetlosti. Pokazalo se da do kompletne eliminacije pesticida kako pojedinačno, tako i u smeši, dolazi samo u slučaju primene sunčeve svetlosti i N-dopiranog TiO₂ (u anataze-kristalnoj formi). Isto tako, u prisustvu vidljive svetlosti fotokatalitička aktivnost N-dopiranog TiO₂ je bila veća u poređenju sa TiO₂ Degussa P25. S druge strane, kada je kao izvor zračenja korišćena UV svetlost, TiO₂ Degussa P25 je imao veću efikasnost od N-dopiranog TiO₂. Interesantno je napomenuti da je brzina razgradnje pesticida u smeši sasvim drugačija od pojedinačne razgradnje pesticida.

Toksičnost prirodnih voda koje sadrže pesticide najviše zavisi od koncentracije i vrste pesticida, kao i od nastalih produkata razgradnje. Zbog toga se efikasnost primenjenih AOPs metoda za uklanjanje pesticida iz voda meri stepenom detoksikacije, odnosno testovima za kontrolu toksičnosti vode (Tothill i Turner, 1996; Šojić i dr., 2012). Tako Microtox-ov test koristi bioluminiscenciju morske bakterije *Vibrio fischeri* kao meru njene aktivnosti. Nivo toksičnosti se određuje praćenjem smanjenja bioluminiscencije nakon kontakta bakterije sa toksičnim jedinjenjima. Test sa *Daphnia magna* se zasniva na praćenju njihove pokretljivosti nakon 24 ili 48 sati od momenta njihovog izlaganja toksičnim jedinjenjima, zbog čega je ovaj test manje pogodan za *on-line* praćenje AOPs, u poređenju sa Microtox-ovim testom i sa esejom acetil-holinesterazom (AcChE) koji mogu dati informacije o toksičnosti uzoraka za nekoliko minuta (Tothill i Turner, 1996; Dzyadevych i Chovelon, 2002; Malato i dr., 2003).

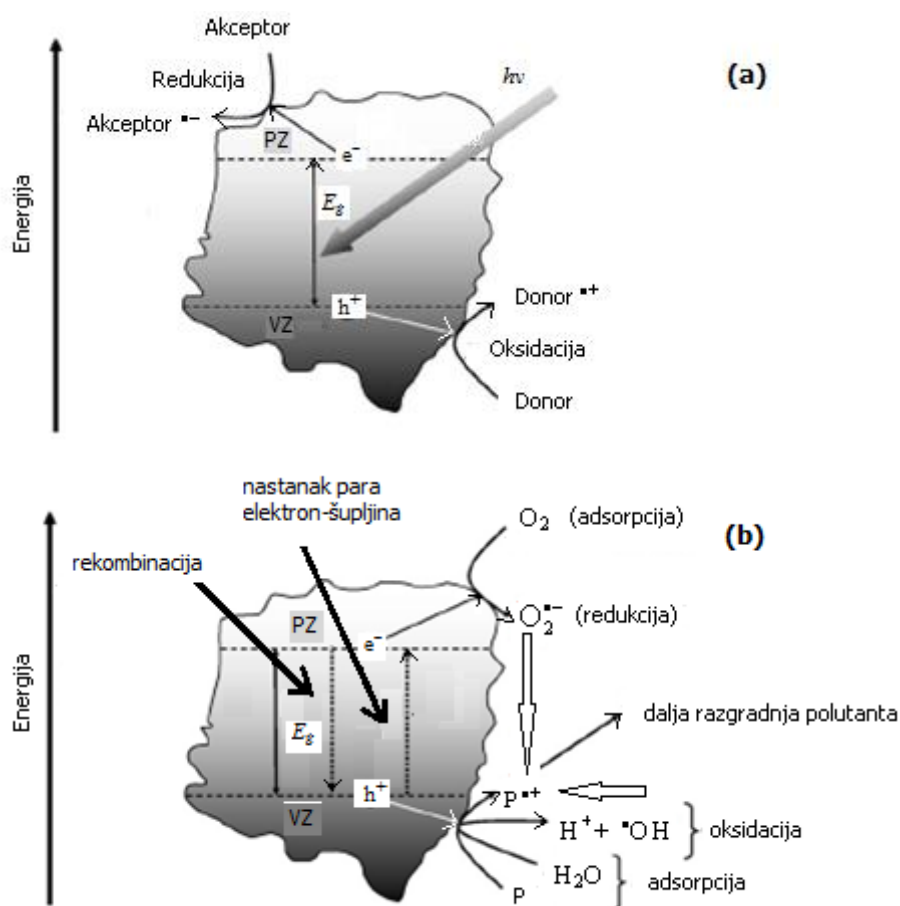
2.2. Mehanizam heterogene fotokatalize

Heterogene fotokatalitičke reakcije se odvijaju na površini poluprovodnika, tj. katalizatora. Prema Herrmann-u (1999) proces heterogene fotokatalize se odvija u pet stupnjeva:

1. Difuzija reaktanata iz rastvora na površinu katalizatora,
2. Adsorpcija najmanje jednog reaktanta na površini fotonom aktiviranog katalizatora (tj. aktivacija površine sa energijom fotona je simultana u ovom stupnju),
3. Fotokatalitička reakcija u adsorbovanoj fazi na površini katalizatora,
4. Desorpcija intermedijera sa površine katalizatora i
5. Uklanjanje intermedijera iz oblasti granice faza u rastvor.

Fotokatalitička reakcija na površini poluprovodnika je indukovana apsorpcijom fotona energije ($h\nu$) jednake ili veće od energetske procepa (E_g) poluprovodnika, što dovodi do nastajanja parova elektron–šupljina (e^-h^+). Jedan broj parova e^-h^+ može da se rekombinuje, oslobađajući apsorbovano zračenje kao toplotu, dok drugi deo difunduje na površinu poluprovodnika gde učestvuje u redoks-reakcijama sa adsorbovanim supstratom iz rastvora (slika 2.2a). Vrednosti potencijala šupljine valentne zone (VZ) i elektrona iz

provodne zone (PZ) su u intervalu od +1,0 do +3,5 V, odnosno od +0,5 do -1,5 V u zavisnosti od tipa katalizatora i uslova oksidacije (Chong i dr., 2010). Kada fotogenerisana šupljina dospe na površinu poluprovodnika može reagovati sa supstratom koji ima elektron-donorske osobine, pri čemu se supstrat oksiduje. Istovremeno, adsorbovani elektron-akceptor može biti redukovani u reakciji sa fotogenerisanim elektronom. U vodenim rastvorima u prisustvu kiseonika, šupljine na površini katalizatora reaguju sa hidroksil-jonima (OH^-) i molekulima vode adsorbovanim na površini poluprovodnika, pri čemu nastaju $\bullet\text{OH}$ -radikali, dok se adsorbovani molekuli kiseonika u reakciji sa elektronima iz PZ redukuju u visoko-reaktivne superoksidne radikale ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Malato i dr., 2009; Chong i dr., 2010) (slika 2.2b).



Slika 2.2. Mehanizam fotorazgradnje (a) na površini poluprovodnika u opštem slučaju; (b) u vodi koja sadrži polutant (P) i u prisustvu O_2 (Malato i dr., 2009)

Adsorpcija supstrata na površini katalizatora zavisi od osobina supstrata, karakteristika površine katalizatora, prirode rastvarača, jonske jačine i pH-vrednosti

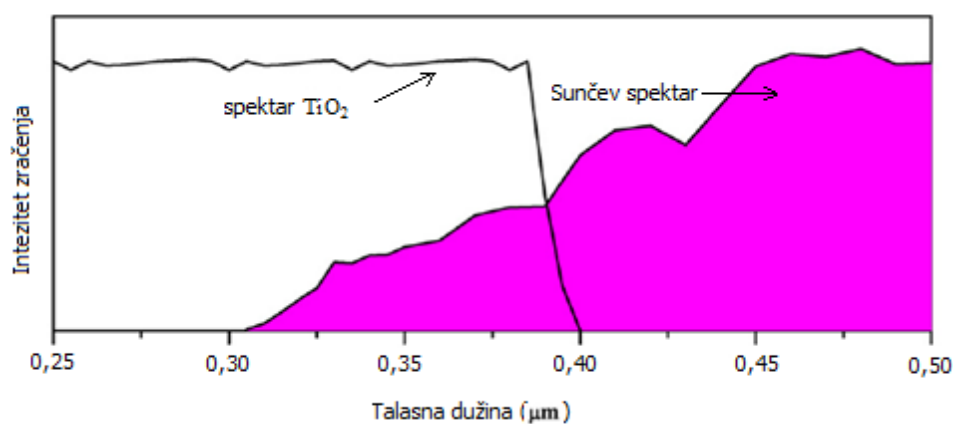
rastvora (Friedmann i dr., 2010). Prema autorima Carp i dr. (2004), adsorpcija organskog jedinjenja na površini katalizatora je bitan preduslov za proces fotorazgradnje. Međutim, po mišljenju drugih autora, radikalske reakcije se mogu odvijati i u unutrašnjosti rastvora, zbog mogućnosti difuzije slobodnih radikala od površine katalizatora (Turchi i Ollis, 1990). Međutim, s obzirom da su radikali veoma reaktivni, procesi fotoredukcije i fotooksidacije se uglavnom odvijaju na površini ili u okviru par monoslojeva oko površine poluprovodnika (Minero i dr., 1992).

Kao katalizatori u heterogenoj fotokatalizi primenjuju se različiti poluprovodnički materijali. Da bi se neki poluprovodnik koristio u fotokatalizi mora imati određene osobine, pre svega odgovarajući energetska procep, otpornost na fotokoroziju, hemijsku i biološku stabilnost, netoksičnost, ekonomsku povoljnost i dr. (Hoffmann i dr., 1995). U tabeli 2.3 prikazani su potencijali valentne i provodne zone, energetska procepi i talasne dužine koje odgovaraju energiji energetskog procepa (pri pH 1) za poluprovodnike koji se najčešće koriste u fotokatalizi (Malato i dr., 2009). Poluprovodnici CdS i GaP zbog malog energetskog procepa (2,5 eV, odnosno 2,3 eV) apsorbiraju zračenje u vidljivoj oblasti i njihovom fotoaktivnošću mogu nastati hemijski aktivni intermedijeri vezani za površinu katalizatora. Međutim, višestrukom upotrebom CdS i GaP u heterogenoj fotokatalizi ovi poluprovodnici se na kraju razgrađuju, što ima za posledicu nastanak toksičnih proizvoda (Malato i dr., 2009). Kada je u pitanju fotokatalitička razgradnja u prisustvu ZnO, glavni nedostatak pomenutog poluprovodnika je da pri ekstremnim pH-vrednostima rastvora podleže fotokoroziji (Han i dr., 2010). TiO₂ je najčešće ispitivan i primenjivan katalizator pre svega zbog njegove hemijske i biološke stabilnosti, niske cene, netoksičnosti, dostupnosti i izuzetne fotokatalitičke aktivnosti (Friedmann i dr., 2010). S obzirom na činjenicu da TiO₂ apsorbiruje deo zraka iz bliske UV oblasti sunčevog spektra (300–390 nm) (slika 2.3) pogodan je i za fotorazgradnju uz primenu sunčeve svetlosti kao izvora energije (Malato i dr., 2009).

Da bi došlo do oksidacije molekula vode na površini fotokatalizatora, redokspotencijal ove reakcije mora biti niži od potencijala valentne zone poluprovodnika. Pošto je potencijal oksidacije molekula vode adsorbovane na površini TiO₂ (+2,27 V) negativniji od potencijala valentne zone (+2,53 V), oksidacija vode do •OH-radikala je termodinamički moguća (Fujishima i dr., 2000) (slika 2.4).

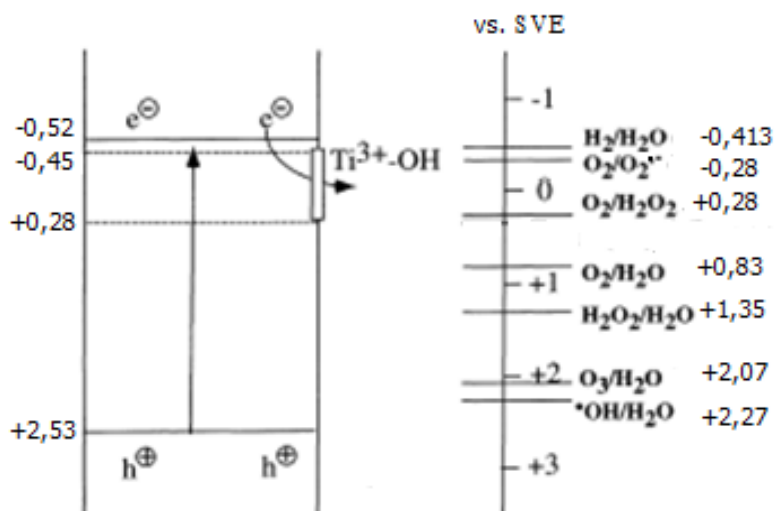
Tabela 2.3. Potencijali VZ i PZ (u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SVE) $\pm 0,1$ V) energetski procepi i talasne dužine, koje odgovaraju energiji energetskog procepa poluprovodnika pri pH 1 (Malato i dr., 2009)

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



Slika 2.3. Sunčev spektar i apsorpcioni spektar TiO₂ (Malato i dr., 2009)

Naime, fotogenerisane šupljine zarobljene na površini katalizatora reaguju sa adsorbovanim molekulima i jonima kao što su H₂O i OH⁻-joni i njihova reaktivnost je uporediva sa slobodnim šupljinama. Međutim, šupljine zarobljene u unutrašnjosti su dugoživeće, ali neaktivne (Bahnemann i dr., 1997; Monllor-Satoca i dr., 2007).

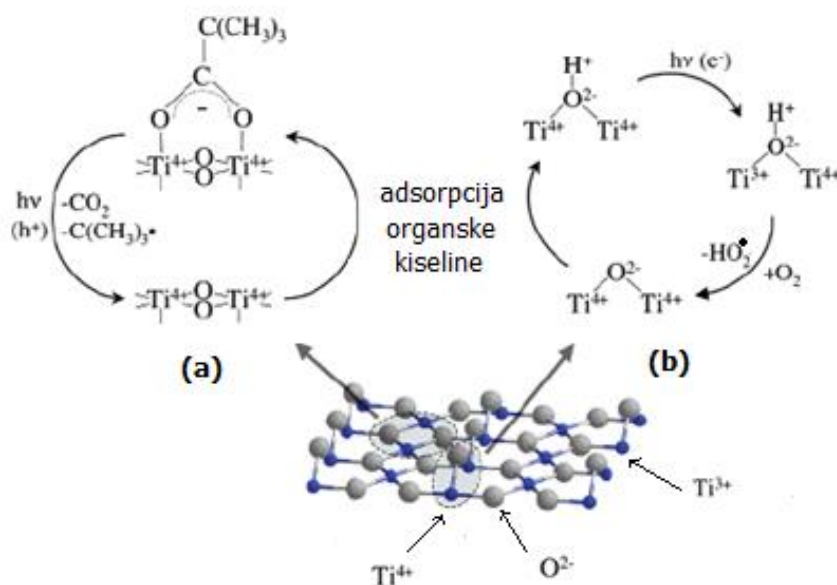


Slika 2.4. Šematski prikaz hemijskih potencijala različitih redoks-sistema na površini TiO_2 pri pH 7 (Fujishima i dr., 2000)

Takođe, moguća je i direktna oksidacija organskih jedinjenja šupljinama iz VZ, s obzirom da su potencijali oksidacije mnogih organskih jedinjenja niži od potencijala valentne zone TiO_2 (Monllor-Satoca i dr., 2007; Friedmann i dr., 2010). Mada su reakcioni putevi oksidacije sa šupljinama i $^{\bullet}\text{OH}$ -radikalima različiti, oba vode do nastanka istih proizvoda slične zastupljenosti, zbog čega je teško razlikovati ova dva procesa (Monllor-Satoca i dr., 2007).

Redoks-potencijal elektrona u provodnoj zoni TiO_2 ($-0,52$ V) je u principu negativniji od potencijala redoks-sistema $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$ ($-0,28$ V) i $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ($+0,28$ V). Shodno tome, redukcijom adsorbovanog molekula O_2 fotogenerisanim elektronom nastaje $\text{O}_2^{\bullet -}$ -radikal ili H_2O_2 (Fujishima i dr., 2000). Autori Byrne i Eggins (1998) nalaze da u slučaju jednostavnijih jona kao što je oksalat dolazi do mineralizacije elektrohemijom oksidacijom, gde se umesto molekula O_2 kao elektron-akceptor koristi Fe^{3+} -jon. Hederson i dr. (2003) nalaze da se u slučaju razgradnje trimetil-sirćetne kiseline, na površini TiO_2 , odvijaju dva odvojena procesa oksidacije (slika 2.5). Naime, tokom razgradnje kiseline, molekul supstrata se vezuje za površinu katalizatora preko karboksilne grupe, pri čemu direktnom oksidacijom šupljinama dolazi do dekarboksilacije jedinjenja (slika 2.5a). S druge strane, fotogenerisani elektroni bivaju zarobljeni na lokalizovanim Ti^{4+} -mestima, pri čemu nastaju Ti^{3+} -joni u unutrašnjosti materijala. Reakcijom sa O_2 dolazi do nastajanja hidroperoksil-radikala (HO_2^{\bullet}) koji takođe učestvuje u mehanizmu fotokatalitičke razgradnje (slika 2.5b). Iz svega prethodno izloženog autori izvode zaključak da do

razgradnje trimetil-sirćetne kiseline može doći kako u prisustvu, tako i u odsustvu O_2 , direktnom oksidacijom jedinjenja pomoću šupljina.



Slika 2.5. Fotokatalitička razgradnja trimetil-sirćetne kiseline, na površini TiO_2 (a) direktnom oksidacijom pomoću šupljina; (b) oksidacijom sa $HO_2\cdot$ -radikalima (Henderson i dr., 2003)

Međutim, rezultati istraživanja su pokazali da je u većini slučajeva fotokatalitička aktivnost gotovo u potpunosti suzbijena u odsustvu vode i kiseonika (Malato i dr., 2009). Naime, kao što je već rečeno, tokom fotorazgradnje u prisustvu H_2O i O_2 nastaju visoko-reaktivni $\cdot OH$, O_2^- i $HO_2\cdot$ -radikali, pri čemu njihove reakcije predstavljaju dominantne procese u mehanizmu razgradnje organskih molekula (Byrne i Eggins, 1998; Konstantinou i Albanis, 2003; Carp i dr., 2004; Chen i Mao, 2007; Sin i dr., 2012).

Za razliku od drugih oksidanasa, $\cdot OH$ -radikali su veoma jaka oksidaciona sredstva (Pelaez i dr., 2012) i praktično mogu oksidovati sva organska jedinjenja do mineralnih produkata (Konstantinou i Albanis, 2003). U zavisnosti od hemijske strukture i prirode supstrata poznata su dva osnovna načina razgradnje organskih jedinjenja u prisustvu $\cdot OH$ -radikala. U slučaju fotorazgradnje alkana i alkohola, dolazi do napada $\cdot OH$ -radikala pri čemu se iz molekula izdvaja H-atom. Kod aromatičnih jedinjenja fragmentacija polaznog jedinjenja praćena je sukcesivnom zamenom H-atoma na aromatičnom prstenu sa OH-grupom, što dalje dovodi do otvaranja prstena i nastanka aldehida i karboksilnih kiselina.

Daljom dekarboksilacijom kao krajnji proizvodi fotorazgradnje nastaju CO₂ i H₂O (Pera-Titus i dr., 2004; Malato i dr., 2009).

Iako detaljan mehanizam fotokatalitičkog procesa još u potpunosti nije poznat, pretpostavlja se da je razgradnja jedinjenja na površini TiO₂ bazirana na reakcijama u kojima učestvuju •OH-radikali (Turchi i Ollis, 1990; Chong i dr., 2010; Foo i Hameed, 2010; Sin i dr., 2012) i da se odvija u pet faza:

Fotoekscitacija. Pobuđivanje katalizatora fotonima energije veće od energetskog procepa uz nastanak elektrona i šupljina u provodnoj, odnosno valentnoj zoni:



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

Difuzija. Difuzija molekula H₂O i supstrata i njihova adsorpcija na površini katalizatora:



gde R₁ predstavlja organski molekul, a R_{1ads} adsorbovani organski molekul;

Zarobljavanje šupljina i elektrona na površini katalizatora:

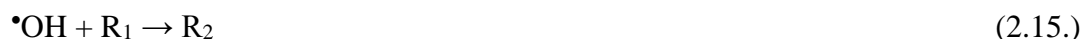


Rekombinacija. Rekombinacija parova $e^- - h^+$ može se odvijati na površini ili u unutrašnjosti TiO_2 uz oslobađanje toplote ili emitovanje fotona-fotoluminiscenca:



Oksidacija

Reakcije oksidacije adsorbovnih ili slobodnih organskih vrsta sa slobodnim ili vezanim $\bullet OH$ -radikalima:



Reakcije HO_2^\bullet -radikala i H_2O_2 na površini TiO_2 :



Neproduktivne radikalske reakcije:



U cilju procene stepena mineralizacije pesticida tokom procesa fotorazgradnje prati se nastanak CO_2 i neorganskih jona (Konstantinou i Albanis, 2003). Tako, fotokatalizom 2-hlorfenola i 3-hlorfenola u prisustvu TiO_2 izdvajaju se Cl^- , pri čemu je za potpunu mineralizaciju jedinjenja potrebno duže vreme ozračivanja nego za dehlorinaciju i dearomatizaciju (D'Oliveira i dr., 1990). Pesticidi koji sadrže atome sumpora mineralizuju se do sulfatnih jona (Low i dr., 1991; Konstantinou i dr., 2001), a kompletnom mineralizacijom organofosfornih pesticida izdvajaju se fosfatni joni, koji u zavisnosti od pH-vrednosti sredine mogu biti različito adsorbovani na površini TiO_2 , usled čega dolazi do delimičnog smanjenja brzine fotorazgradnje (Konstantinou i Albanis, 2003). U toku fotorazgradnje jedinjenja koja sadrže organski azot uglavnom se izdvaja amonijum-jon i/ili nitrat. Odnos amonijum i nitratnih jona zavisi od hemijske strukture supstrata i reakcionih uslova (Low i dr., 1991; Šojić i dr., 2009). Proučavanjem fotokatalitičke oksidacije nekoliko herbicida iz klase tiokarbamata u prisustvu TiO_2 , zaključeno je da se ovi herbicidi na kraju mineralizuju do CO_2 , H_2O , NO_3^- i SO_4^{2-} . Što se tiče razgradnje herbicida iz klase anilida i amida, njihova kompletna mineralizacija dovodi do izdvajanja Cl^- , CO_2 i NO_3^- nakon dužeg vremena ozračivanja zbog prisustva velikog broja aromatičnih intermedijera koji sadrže azot (Konstantinou i Albanis, 2003). Da bi se postigla kompletna mineralizacija pesticida u prirodnim i sintetičkim otpadnim vodama, poslednjih godina se sve veća pažnja posvećuje kombinovanju procesa fotokatalize sa biološkim metodama (Parra i dr., 2002).

2.3. Kinetika heterogene fotokatalize

Za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke razgradnje organskih jedinjenja u prisustvu TiO_2 kao fotokatalizatora najčešće se koristi Langmuir–Hinshelwood-ov kinetički model (L–H model) (Frank i Bard, 1977; Herrmann i Gulliard, 2000). Ovaj model je razvijen za opis reakcija koje se odigravaju između čvrstih supstanci i gasova. Da bi se uspešno primenio za reakcije koje se odigravaju između čvrste i tečne faze neophodne su određene modifikacije. Uslov koji mora biti zadovoljen kada je u pitanju primena L–H modela je da je koncentracija $\bullet\text{OH}$ -radikala, koji nastaju na površini poluprovodnika, konstantna i da su $\bullet\text{OH}$ -radikali primarni oksidansi u fotokatalitičkom sistemu. To je moguće samo u slučaju ako su masena koncentracija TiO_2 i intenzitet zračenja konstantni.

Prema L–H modelu brzina reakcije (R) je proporcionalna stepenu prekrivenosti površine katalizatora organskim supstratom:

$$R = -dc/dt = k\theta = kKc_o/(1 + Kc_o) \quad (2.26.)$$

gde su: k - konstanta brzine reakcije,

K - ravnotežna konstanta adsorpcije,

c_o - početna koncentracija supstrata i

θ - stepen prekrivenosti površine katalizatora supstratom.

Transformacijom izraza 2.26 dobija se jednačina koja daje linearnu zavisnost između recipročne vrednosti početne brzine reakcije i recipročne vrednosti početne koncentracije supstrata:

$$1/R = -dt/dc = 1/k + 1/kKc_o \quad (2.27.)$$

Integracijom jednačine 2.26 od c_o do c u vremenskom intervalu od 0 do t dobija se izraz:

$$\ln(c_o/c) + K(c_o - c) = kKt \quad (2.28.)$$

Jednačina 2.28 predstavlja zbir kinetičkih jednačina reakcije prvog i nultog reda. Njihov doprinos ukupnoj brzini reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanata. Pri nižim početnim koncentracijama supstrata drugi član postaje zanemarljivo mali u odnosu na prvi i tada je:

$$\ln(c_o/c) = k't \quad (2.29.)$$

gde je $k' = kK$, odnosno prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (Turchi i Ollis, 1990). Ovaj izraz daje linearnu zavisnost između $\ln c$ i vremena ozračivanja t .

Pri višim početnim koncentracijama reaktanta, pri kojima se postiže zasićenje površine katalizatora (kada je $Kc_0 \gg 1$), izraz 2.26 se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda:

$$-dc/dt = k \quad (2.30.)$$

2.4. Faktori koji utiču na kinetiku heterogene fotokatalize

Rezultati dosadašnjih istraživanja ukazuju na to da na kinetiku heterogene fotokatalize najviše utiču sledeći faktori: masena koncentracija i tip fotokatalizatora, početna koncentracija i tip reaktanta, pH-vrednost rastvora, temperatura, veličina čestica katalizatora, vrsta rastvarača, prisustvo huminskih supstanci i neorganskih jona, tip elektron-akceptora i njegova koncentracija, konfiguracija reaktora, intenzitet UV svetlosti, jonska sila i dr. Budući da se TiO₂ katalizator u dosadašnjim istraživanjima pokazao kao najefikasniji pri fotokatalitičkoj razgradnji, neki od navedenih faktora koji su bili predmet ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji, biće detaljnije opisani u daljem tekstu.

2.4.1. Uticaj masene koncentracije i tipa fotokatalizatora

Dosadašnje brojne studije navode da je brzina reakcije direktno proporcionalna koncentraciji katalizatora, što je karakteristično za heterogenu fotokatalizu (Bahnmann i dr., 2007; Evgenidou i dr., 2007a; Malato i dr., 2009; Abramović i Šojić, 2010; Michael i dr., 2010; Ahmed i dr., 2011b). Sa povećanjem masene koncentracije katalizatora raste broj aktivnih mesta na površini poluprovodnika, a samim tim i brzina razgradnje (Ahmed i dr., 2011b). Međutim, sa porastom koncentracije katalizatora dolazi do povećanja zamućenosti rastvora, a time i do rasipanja svetlosti od strane čestica. Ovo ima za posledicu smanjenu efikasnost fotokatalize usled nastanka manjeg broja parova e^-h^+ (Toor i dr., 2006; Méndez-Arriaga i dr., 2008). Isto tako, visoka koncentracija katalizatora može dovesti i do agregacije čestica TiO₂, a samim tim i do smanjenja površine katalizatora dostupne za apsorpciju svetlosti (Abramović i dr., 2011a; Ahmed i dr., 2011b; Šćepanović i dr., 2012). Prema autorima Carp i dr. (2004) pri koncentraciji katalizatora većoj od optimalne nastaje

veći broj HO_2^\bullet -radikala koji su slabiji oksidansi od $^\bullet\text{OH}$ -radikala, što dovodi do smanjenja brzine razgradnje.

Na osnovu literaturnih podataka nađeno je da optimalna koncentracija katalizatora varira u širokom opsegu ($0,1$ do $10,0 \text{ g/dm}^3$) u zavisnosti od tipa katalizatora i polutanta (Alhakimi i dr., 2003; Evgenidou i dr., 2007a; Méndez-Arriaga i dr., 2008; Chu i dr., 2009a; Abramović i Šojić, 2010; Michael i dr., 2010; Banić i dr., 2011). Prema Herrmannu (1999) optimalna količina katalizatora zavisi i od geometrije fotoreaktora i eksperimentalnih uslova rada. Tako, kada su u pitanju reaktori gde se TiO_2 koristi kao suspenzija, odnosno ako se nanosi u vidu tankog filma, optimalna koncentracija katalizatora iznosi $2,5 \text{ g/dm}^3$, odnosno $1,3 \text{ g/dm}^3$. U slučaju TiO_2 Degussa P25 optimalna koncentracija katalizatora za fotorazgradnju različitih organskih jedinjenja varira u intervalu od $0,15$ do $2,5 \text{ g/dm}^3$ (Chen i Ray, 1999; Ishiki i dr., 2005; Abramović i dr., 2011a). Autori Wu i dr. (2010) navode da se sa povećanjem koncentracije TiO_2 Degussa P25 (80% anataze i 20% rutil-oblika) povećava i efikasnost razgradnje pesticida forata sve dok se ne dostigne optimum u intervalu od $0,1$ – $0,5 \text{ g/dm}^3$. Nakon toga, sa daljim povećanjem masene koncentracije katalizatora do $1,0 \text{ g/dm}^3$ brzina razgradnje opada. Michael i dr. (2010) su ispitivali uticaj koncentracije TiO_2 Degussa P25 (75% anataze i 25% rutil-oblika) na brzinu fotorazgradnje ofloksacina, pri čemu je nađeno da je optimum 3 g/dm^3 . Autori Evgenidou i dr. (2007a) su pratili uticaj koncentracije katalizatora TiO_2 i ZnO na fotokatalitičku razgradnju metilparationa. U ovom slučaju nakon dostignute maksimalne brzine razgradnje pomenutog insekticida pri koncentraciji $0,2 \text{ g/dm}^3 \text{ TiO}_2$, odnosno $0,5 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnO}$, brzina reakcije ostaje konstantna. Singh i dr. (2007a) su ispitivali uticaj masene koncentracije tri tipa TiO_2 katalizatora: Degussa P25 (80% anataze i 20% rutil-oblika), Hombikat UV–100 i Millennium PC–500 na fotorazgradnju fenoksisirćetne kiseline (PAA) i 2,4,5-trihlorfenoksisirćetne kiseline (2,4,5-TCPAA). Eksperimenti su pokazali da je razgradnja PAA i 2,4,5-TCPAA najefikasnija u prisustvu TiO_2 Degussa P25. Isti autori nalaze da je optimalna koncentracija TiO_2 Degussa P25 u slučaju razgradnje PAA i 2,4,5-TCPAA iznosila $1,0 \text{ g/dm}^3$, odnosno $3,0 \text{ g/dm}^3$. Dalje povećanje količine katalizatora dovodi do smanjenja efikasnosti fotokatalize. Vione i dr. (2005) su ispitivali kinetiku razgradnje fenola primenom katalizatora TiO_2 Wackherr i Degussa P25. Eksperimenti su pokazali da se brzina razgradnje fenola povećava sa povećanjem koncentracije TiO_2 Wackherr do $2,0 \text{ g/dm}^3$, dok se u slučaju TiO_2 Degussa P25 brzina

razgradnje povećava samo do $0,5 \text{ g/dm}^3$, da bi zatim ostala nepromenjena, pri čemu je maksimalna efikasnost TiO_2 Degussa P25 znatno manja od TiO_2 Wackherr.

2.4.2. Uticaj početne koncentracije i tipa reaktanta

Početna koncentracija reaktanta ima značajan uticaj na kinetiku fotokatalitičkog procesa (Abramović i Šojić, 2010). Kao što je rečeno, zavisnost brzine reakcije od početne koncentracije reaktanta može se dobro opisati L–H modelom. Pri nižim koncentracijama (do oko $1,0 \text{ mmol/dm}^3$, $K_{C0} \ll 1$) brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji supstrata što je u skladu sa reakcijom pseudo-prvog reda (jednačina 2.29). Međutim, pri koncentracijama supstrata $> 5,0 \text{ mmol/dm}^3$ postiže se zasićenje površine katalizatora ($K_{C0} \gg 1$). Pošto brzina reakcije u tom slučaju ne zavisi od koncentracije supstrata, jednačina 2.29 se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda (jednačina 2.30) (Nezamzadeh-Ejhih i Moeinirad, 2011). Iako se pojednostavljen oblik L–H jednačine koristi za tumačenje velikog broja rezultata, pojedini autori smatraju da je za utvrđivanje reda reakcije potrebno uzeti u obzir i druge faktore, kao što su: intenzitet svetlosti, koncentracija katalizatora, koncentracija kiseonika, itd. (Turchi i Ollis, 1990; Mills i Moris, 1993). Prema nekim autorima, kinetika fotorazgradnje pesticida se može opisati poluredom reakcije (Marinas i dr., 2001; Aramendía i dr., 2005).

Sa povećanjem početne koncentracije supstrata na površini katalizatora povećava se i broj molekula/jona koji reaguju sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima, a samim tim i brzina razgradnje. Međutim, povećanje početne koncentracije supstrata iznad optimalne, dovodi do smanjenja efikasnosti fotokatalitičkog procesa. Ova pojava može biti posledica adsorpcije molekula supstrata na površini katalizatora umesto OH^- -jona i molekula vode, pri čemu nastaje manji broj $\bullet\text{OH}$ -radikala. Isto tako, molekuli organske supstance mogu apsorbovati svetlost kao i čestice katalizatora, što ima za posledicu smanjenu fotoaktivnost poluprovodnika (Nezamzadeh-Ejhih i Moeinirad, 2011). Nadalje, zbog spore difuzije intermedijera sa površine katalizatora tokom procesa razgradnje smanjuje se broj slobodnih aktivnih mesta, a samim tim i efikasnost fotokatalize (Ahmed i dr., 2010). Autori Abramović i dr. (2003) ispitali su uticaj početne koncentracije 2-amino-5-hlorpiridina na brzinu fotorazgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25 katalizatora praćenjem kako reakcije nastajanja hlorigida, tako i reakcije razgradnje piridinskog prstena. Nađeno je da konstanta brzine razgradnje opada sa povećanjem početne koncentracije supstrata u intervalu od $1,0$ do $2,9 \text{ mmol/dm}^3$. Chiou i

dr. (2008) nalaze da brzina razgradnje fenola i *m*-nitrofenola opada sa povećanjem koncentracije reaktanta od 0,13 do 0,71 mmol/dm³ u prisustvu TiO₂ Degussa P25. U slučaju fotorazgradnje 4-nitroanilina (Gautam i dr., 2005) efikasnost razgradnje opada sa povećanjem koncentracije supstrata od 0,05 do 0,16 kg/m³. U radu autora Kusvuran i dr. (2005) proučavan je uticaj početne koncentracije reaktanta (od 0,1 do 0,5 mmol/dm³) na brzinu razgradnje di- i tri-supstituisanih fenola u prisustvu TiO₂ (Aldrich) i UV zračenja. U slučaju razgradnje tri-supstituisanih fenola, nađeno je da konstanta brzine razgradnje opada od 0,0372 do 0,0136 1/min za 2,4,6-trihlorfenol (THP), zatim od 0,0252 do 0,0071 1/min za 2,4,6-tribromfenol (TBP) i od 0,0153 do 0,0034 1/min za 2,4,6-trimetilfenol (TMP) sa povećanjem koncentracije supstrata. Takođe, uočeno je da se u prisustvu TiO₂ najbrže razgrađuje molekul THP koji na aromatičnom prstenu ima vezane atome hlora. Isto tako, autori nalaze da je kod ispitivanih jedinjenja konstanta brzine razgradnje obrnuto proporcionalna njihovoj konstanti adsorpcije. Ovu pojavu autori tumače polarnošću molekula ispitivanih jedinjenja. Naime, polarnija jedinjenja imaju manji afinitet da se adsorbuju na površini TiO₂, ali zato reaguju sa •OH-radikalima što dovodi do povećanja brzine razgradnje. Nasuprot tome, manje polarna jedinjenja se lakše adsorbuju, pri čemu utiču na smanjenje broja aktivnih centara na površini katalizatora, a samim tim i na efikasnost razgradnje. Slični rezultati su dobijeni i u slučaju razgradnje di-supstituisanih fenola.

2.4.3. Uticaj pH-vrednosti rastvora

pH-vrednost predstavlja važan parametar u fotokatalitičkim reakcijama (Malato i dr., 2009; Abramović i Šojić, 2010). Tumačenje uticaja pH-vrednosti na fotokatalitičku razgradnju je veoma složen proces zbog uticaja brojnih faktora, kao što su elektrostatičke interakcije između površine poluprovodnika i rastvarača, zatim supstrata kao i nastalih radikala (Muneer i Bahnemann, 2002; Ahmed i dr., 2010). Naime, pH-vrednost rastvora značajno utiče na položaj provodne i valentne zone, naelektrisanje i stepen agregacije čestica fotokatalizatora (Malato i dr., 2009).

pH-vrednost na kojoj je naelektrisanje površine TiO₂ jednako nuli se kreće u intervalu od 4,5 do ~ 7 (pH izoelektrične tačke, p_HIE_T) (Malato i dr., 2009). Tako u zavisnosti od toga da li je sredina kisela ili bazna, površina TiO₂ u vodenom rastvoru može biti protonovana ili deprotonovana (Houas i dr., 2001) (jednačine 2.31 i 2.32).



U slučaju TiO_2 Degussa P25 pH_{IET} se kreće u intervalu od 6,25 do 6,60. Prema tome, površina TiO_2 Degussa P25 je pozitivno naelektrisana u kiselj sredini ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{IET}}$) i negativno naelektrisana u alkalnoj sredini ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{IET}}$) (Wang i dr., 1999; Qamar i dr., 2006). S druge strane, u zavisnosti od pH-vrednosti rastvora i $\text{p}K_a$ jedinjenja u rastvoru može biti primarno zastupljen molekulski ili disosovan oblik supstrata (Ahmed i dr., 2010). Može se reći da su interakcije katalizatora sa katjonskim elektron-donorima i elektron-akceptorima zastupljenije pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IET}}$, dok su interakcije sa anjonskim elektron-donorima i elektron-akceptorima zastupljene pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IET}}$ (Hoffmann i dr., 1995).

Takođe, pH-vrednost rastvora može uticati na količinu formiranih $\bullet\text{OH}$ -radikala (Chen i dr., 2001). Naime, u kiselj sredini katalitička razgradnja polivinil-alkohola je verovatno posledica nastajanja $\bullet\text{OH}$ -radikala saglasno sledećim reakcijama:



Nasuprot tome, veću brzinu fotorazgradnje glifosfata u baznoj sredini Chen i Liu (2007) pripisuju nastanku veće koncentracije $\bullet\text{OH}$ -radikala u reakciji šupljina sa molekulima vode i OH^- -jonima na površini TiO_2 . Međutim, iznad određene koncentracije OH^- -jona u rastvoru se stvaraju nepovoljne električne sile, tj. dolazi do odbijanja između negativno naelektrisane površine katalizatora i OH^- -jona. Prema tome, uspešnost razgradnje se smanjuje pri višim pH-vrednostima (Qamar i dr., 2006).

U radu autora Chu i dr. (2007) opisano je da je smanjenje brzine fotorazgradnje 2-hloranilina u kiselj sredini posledica elektrostatičkog odbijanja između pozitivno naelektrisane površine TiO_2 Degussa P25 i katjonskog oblika molekula. Drugi razlog za smanjenje efikasnosti razgradnje u kiselj sredini prema autorima je izdvajanje Cl^- tokom reakcije. Naime, Cl^- se adsorbuje na površini fotokatalizatora umesto supstrata što dodatno smanjuje brzinu fotorazgradnje. Nasuprot tome, veću brzinu fotorazgradnje 2-

hloranilina u baznoj sredini autori tumače većom koncentracijom OH^- -jona što dovodi do nastanka većeg broja $\bullet\text{OH}$ -radikala. Prema Venkatachalam i dr. (2007) fotorazgradnja 4-hlorfenola teče brže u kiseloj nego u baznoj sredini. Ovakvo ponašanje je prema autorima posledica adsorpcije supstrata na pozitivno naelektrisanju površini TiO_2 Degussa P25 pri $\text{pH} < 5$. Isto tako, autori navode da spora rekombinacija parova $e^- - h^+$ u kiselju sredini doprinosi većoj fotoaktivnosti TiO_2 Degussa P25. Pri višim pH-vrednostima ($\text{pH} > 9$) dolazi do elektrostatičkog odbijanja između supstrata i negativno naelektrisane površine TiO_2 Degussa P25, a samim tim i do smanjenja brzine razgradnje. Efikasniju fotorazgradnju bromfenolplavog u kiselju i neutralnoj sredini Bouanimba i dr. (2011) objašnjavaju nastankom veze između H-atoma na površini TiO_2 i SO_3^- -grupe u molekulu supstrata. Međutim, u baznoj sredini veza nije moguća zbog elektrostatičkog odbijanja između supstrata u anjonskom obliku i negativno naelektrisane površine TiO_2 , što ima za posledicu smanjenje efikasnosti razgradnje.

2.4.4. Uticaj temperature

Ukupni proces fotokatalitičke razgradnje obično ne zavisi u većoj meri od temperature (Chen i Ray, 1999; Abramović i Šojić, 2010). Ova pojava je posledica niske toplotne energije ($kT = 0,026$ eV na sobnoj temperaturi) koja gotovo da ne doprinosi aktivaciji TiO_2 koji ima visok energetska procep (3,2 eV) (Carp i dr., 2004; Habibi i dr., 2005). Shodno tome, fotokatalitički procesi su veoma atraktivni za prečišćavanje voda jer se ne troši dodatna energija na zagrevanje sistema (Chen i Ray, 1999). Zavisnost brzine fotorazgradnje od temperature se u većini slučajeva može prikazati Arenijusovom jednačinom. Obično su niske vrednosti za prividnu energiju aktivacije (nekoliko kJ/mol) karakteristične za temperaturni interval od 20 do 80 °C (Malato i dr., 2009). U slučaju kada se TiO_2 koristi u vidu debelog filma, vrednost prividne energije aktivacije za fotokatalitički proces iznosi samo 2,5 kJ/mol (Mills i dr., 2003). Međutim, pri vrlo niskim temperaturama (< 0 °C) vrednost energije aktivacije postaje pozitivna. Naime, opadanje temperature uslovljava spontanu egzotermnu adsorpciju na površini katalizatora. Pored toga, opadanje temperature poboljšava adsorpciju konačnog reakcionog proizvoda, dok njegova desorpcija dovodi do suzbijanja reakcije. Međutim, porast temperature iznad 80 °C utiče na smanjenje adsorpcije reaktanata što onemogućava odvijanje fotokatalitičke reakcije, dok prividna energija aktivacije postaje negativna (Hermman, 1999; Malato i dr., 2009).

Takođe, sa povećanjem temperature opada i rastvorljivost kiseonika, koji je neophodan za potpunu mineralizaciju jedinjenja tokom fotokatalitičkog procesa (Malato i dr., 2009). Prema autorima Gaya i Abdullah (2008) porast temperature dovodi do veće mogućnosti za rekombinacije parova e^-h^+ , što ima za posledicu smanjenu fotoaktivnost katalizatora. U radu autora Ishiki i dr. (2005) ispitivana je fotorazgradnja imazetapira u intervalu temperatura od 20 do 40 °C. Utvrđeno je da sa povećanjem temperature opada konstanta brzine razgradnje pomenutog pesticida. Autori ovu pojavu tumače fizisorpcijom molekula supstrata na površini katalizatora. Primenom fotokatalize za inaktivaciju ćelije *Escherichia coli* (*E. coli*) u radu autora Rincón i Pulgarin (2003), nađeno je da je za potpunu razgradnju *E. coli* na temperaturi od 23 °C potrebno 120 min ozračivanja. Povećanjem temperature na 45 °C do inaktivacije bakterije dolazi nakon 35 min fotorazgradnje.

2.4.5. Uticaj veličine čestica fotokatalizatora

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje organskih jedinjenja u velikoj meri zavisi od osobina katalizatora. Poslednjih godina se od strane velikog broja istraživača posvećuje značajna pažnja ispitivanju hemijskih karakteristika površine, kristalne strukture, električnih, termodinamičkih i optičkih osobina TiO_2 (Chen i Mao, 2007; Henderson, 2011; Macwan i dr., 2011, Šćepanović i dr, 2012; Radoičić i dr., 2013). Od svih pomenutih osobina najveća pažnja se posvećuje veličini čestica fotokatalizatora s obzirom da direktno utiče na specifičnu površinu katalizatora a samim tim i na fotoaktivnost. Naime, smanjenje veličine čestica fotokatalizatora dovodi do povećanja specifične površine, a nadalje i do povećanja broja aktivnih mesta na površini poluprovodnika (Jing i dr., 2011). Takođe, u česticama nano-dimenzija rekombinacija fotogenerisanih parova e^-h^+ je znatno sporija u odnosu na difuziju slobodnih nosilaca naelektrisanja iz unutrašnjosti čestice do površine, što doprinosi većoj fotokatalitičkoj efikasnosti (Ollis i dr., 1989). U slučaju kada katalizator ima veliku specifičnu površinu, može doći do defekta kristalne rešetke na površini TiO_2 , što ima za posledicu veću mogućnost rekombinacije para e^-h^+ (Chen i Mao, 2007; Radoičić i dr., 2013). Male promene u veličini čestica katalizatora mogu značajno uticati na hemijske i fizičke osobine TiO_2 (Jing i dr., 2011). Iz tog razloga poželjno je odrediti optimalnu veličinu čestica katalizatora u cilju efikasnije fotokatalize (Maira i dr., 2000; Almquist i Biswas, 2002). Tako, na primer, nađeno je da je optimalna veličina čestica katalizatora za fotorazgradnju fenola u intervalu od 25 do 40 nm u

zavisnosti od tipa TiO₂ (Almquist i Biswas, 2002). Naime, ako je veličina čestica katalizatora manja od optimalne, efikasnost fotorazgradnje pre svega zavisi od optičkih i električnih osobina TiO₂. Nasuprot tome, kada je veličina čestica veća od optimalne, brzina fotorazgradnje najviše zavisi od specifične površine katalizatora.

2.4.6. Uticaj vrste rastvarača

Kao što je poznato, u industrijskim otpadnim vodama prisutni su različiti organski rastvarači. Iz tih razloga poželjno je ispitati njihov uticaj na efikasnost fotokatalize. Tako na primer, autori Lin i Lin (2007) su ispitivali uticaj prisustva acetonitrila i 2-propanola u reakcionoj smeši sa vodom na efikasnost fotokatalitičke oksidacije 4-hlorfenola. Nađeno je da sa povećanjem udela acetonitrila u reakcionoj smeši konstanta brzine fotorazgradnje supstrata opada od 1,7074 1/h (bez acetonitrila) do 0,1411 1/h (sa jednakim udelom acetonitrila i vode). Autori ovu pojavu tumače manjom adsorpcijom 4-hlorfenola na površini katalizatora. Pored toga, smanjenje efikasnosti razgradnje je verovatno posledica i rekombinacije slobodnih elektrona sa šupljinama, jer su elektroni manje solvatisani zbog većeg udela acetonitrila u reakcionoj smeši. Isto tako, dodatak 5% 2-propanola u reakcionu smešu acetonitril : voda (1:1), dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje. Autori Sohrabi i dr. (2009) su ispitivali uticaj različitih rastvarača na efikasnost fotokatalitičke razgradnje benzidenžutog (Y12). Utvrđeno je da efikasnost razgradnje supstrata opada sa dodatkom ispitivanih rastvarača prema sledećem redosledu: *N*-heksan < acetonitril < 2-propanol < *n*-butanol < 2-metil-2-propanol. Dobijeni rezultati potvrđuju činjenicu da su alkoholi dobri hvatači •OH-radikala, što ima za posledicu nastanak slabijih oksidanasa (alkoksi-radikala), koji zatim reaguju sa supstratom. U slučaju 2-metil-2-propanola sterna efekat otežava reakciju nastalog alkoksi-radikala sa bojom, što dodatno smanjuje efikasnost fotorazgradnje supstrata u prisustvu ispitivanog alkohola. Autori Abramović i dr. (2007a) su proučavali kinetiku fotorazgradnje MCP u prisustvu TiO₂ Degussa P25 uz dodatak 2-metil-2-propanola primenom zračenja u vidljivoj oblasti. Nađeno je da prisustvo alkohola ne utiče na brzinu fotokatalitičke razgradnje MCP u vidljivoj oblasti, tj. da se mehanizam razgradnje pomenutog jedinjenja ne odvija posredstvom •OH-radikala, za razliku od slučaja primene UV zračenja (Topalov i dr., 2000). Autori Šojić i dr. (2009) su ispitivali efikasnost fotorazgradnje klopivalida primenom TiO₂ Degussa P25 u prisustvu UV zračenja kada je u reakcionu smešu dodato 400 µl etanola. Dobijeni rezultati su pokazali da

je reakcija šest puta sporija u odnosu na istu reakciju u odsustvu etanola, što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje klopivalida odvija uglavnom preko $\bullet\text{OH}$ -radikala (Daneshvar i dr., 2004). U radu autora Aarhi i dr. (2007) proučavana je fotorazgradnja boje Sudan III u reakcionoj smeši etanola i metanola. Nađeno je da sa povećanjem udela etanola u smeši opada efikasnost razgradnje. Smanjenje efikasnosti se može objasniti različitim polarnošću dva pomenuta rastvarača, pri čemu je efikasnost razgradnje veća u prisustvu polarnijeg rastvarača, u ovom slučaju metanola (dielektrična konstanta za metanol i etanol iznosi 32,6 odnosno 24,3). Isto tako, nastanak $\bullet\text{OH}$ -radikala je više verovatan u prisustvu protičnog rastvarača, kao što je metanol, u poređenju sa etanolom, što ima za posledicu veću brzinu razgradnje.

2.4.7. Uticaj prisustva huminskih supstanci i neorganskih jona

Prisustvo huminskih supstanci i neorganskih jona u prirodnim vodama je takođe bio predmet brojnih istraživanja pre svega zbog njihove adsorpcije na površini fotokatalizatora, što dovodi do smanjenja efikasnosti fotorazgradnje (Chong i dr., 2010; Zhang i dr., 2012; Wang i dr., 2012).

Huminske supstance (HS) predstavljaju najveće disosovane organske molekule (DOM) prisutne u prirodnim vodenim sistemima. HS nastaju iz materijala biljnog i životinjskog porekla abiotičkim i mikrobiološkim procesima. Zbog prisustva aromatičnih hromofora i/ili drugih grupa, HS jako apsorbuju svetlost u UV–vis oblasti (Chen i dr., 2002). Nastali $\text{HS}^{\bullet-}$ -radikali reaguju sa O_2 , indirektno dajući $\bullet\text{OH}$ -radikale, koji dalje oksiduju polutante u procesu fotorazgradnje (Chowdhury i dr., 2011) (jednačine 2.37–2.41).



Prema rastvorljivosti u vodi HS se mogu podeliti na huminske kiseline (humic acid, HA), fulvinske kiseline (fulvic acid, FA) i humin (Chowdhury i dr., 2010; Martínez-Zapata i dr., 2013).

HA su makromolekuli, čija srednja molarna masa iznosi od 2000 do 5000 g/mol (Chowdhury i dr., 2011). U molekulskoj strukturi pomenutih kiselina preovlađuju hidroksilne, karbonilne i karboksilne funkcionalne grupe (Chowdhury i dr., 2011; Prados-Joya i dr., 2011). U vodi se HA ponašaju kao slabe kiseline. Pri koncentraciji HA od 2 mg/dm³ pH rastvora iznosi 6,7. Dalje povećanje koncentracije HA do 10 mg/dm³ ne utiče značajno na pH-vrednost sredine (pH 6,2) (Chowdhury i dr., 2010). Pri višim koncentracijama u rastvoru, HA mogu biti u funkciji hvatača •OH-radikala (Ma i Graham, 1999), što dovodi do smanjenja brzine fotorazgradnje. Tako na primer, u radu autora Chowdhury i dr. (2011) praćena je fotorazgradnja steroida 17 β-estradiol (E2) u prisustvu različitih koncentracija HA (2–10 mg/dm³). Nađeno je da se sa porastom koncentracije HA do 8 mg/dm³ povećava i koncentracija •OH-radikala u rastvoru (jednačine 2.37–2.41) a samim tim i efikasnost fotorazgradnje. Međutim, brzina fotorazgradnje ostaje skoro nepromenjena kada je koncentracija HA iznad 8 mg/dm³. Autori ovu pojavu objašnjavaju činjenicom da se pri višim koncentracijama HA ponašaju kao hvatači •OH-radikala (Ma i Graham, 1999) što ima za posledicu smanjenje efikasnosti procesa razgradnje. Wang i dr. (2012) nalaze da se u slučaju fotorazgradnje bisfenola A (BPA) primenom simuliranog sunčevog zračenja zapaža blagi porast brzine razgradnje dodatkom 1 mg/dm³ HA. Međutim, dalje povećanje koncentracije HA od 5 do 20 mg/dm³ dovodi do smanjenja brzine fotorazgradnje. Ovu pojavu autori tumače kompeticijom molekula HA sa molekulima supstrata za aktivna mesta na površini katalizatora Bi₂WO₆. Kao drugi razlog, autori navode činjenicu da se pri višim koncentracijama molekuli HA ponašaju kao optički filteri, odnosno da apsorbuju svetlost u UV–vis oblasti, što ima za posledicu smanjenu efikasnost razgradnje supstrata.

Prisustvo neorganskih jona u prirodnim vodama može značajno uticati na efikasnost fotorazgradnje, zbog čega je predmet brojnih istraživanja (Habibi i dr., 2005; Chong i dr., 2010; Zahng i dr., 2012; Wang i dr., 2012). Poznato je da se u prisustvu oksidanasa kao što su: ClO₂⁻, ClO₃⁻, IO₄⁻, S₂O₈²⁻ i BrO₃⁻ povećava brzina fotorazgradnje, jer se pomenuti anjoni ponašaju kao elektron-akceptori, odnosno sprečavaju rekombinaciju para e⁻–h⁺ (Martin i dr., 1995). Kao što je već pomenuto, proces razgradnje u velikoj meri zavisi od adsorpcije molekula supstrata na površini katalizatora, a zatim i od reakcije

adsorbovanog molekula sa fotogenerisanim šupljinama i $\bullet\text{OH}$ -radikalima (Guo i dr., 2010; Zhang i dr., 2012). S druge strane, neorganski anjoni (H_2PO_4^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) inhibiraju proces razgradnje tako što ulaze u kompeticiju sa supstratom za aktivna mesta na površini fotokatalizatora u zavisnosti od pH-vrednosti rastvora. Takođe, anjoni mogu da reaguju sa šupljinama i $\bullet\text{OH}$ -radikalima pri čemu nastaju radikal-joni (Cl^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$). Međutim, redoks-potencijali nastalih radikal-jona su niži u poređenju sa potencijalom $\bullet\text{OH}$ -radikala, što dovodi do smanjenja efikasnosti procesa razgradnje (Wang i dr., 2004; Wu i dr., 2010). Pri razgradnji metilenplavog (Guillard i dr., 2005) u kiseloj sredini prisustvo H_2PO_4^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^- inhibira fotokatalitičku razgradnju, što može biti posledica pre svega adsorpcije anjona na pozitivno naelektrisanju površini TiO_2 . U slučaju HCO_3^- -jona njegov uticaj u kiseloj sredini se eliminiše tako što on prelazi u CO_2 . Autori Zhang i dr. (2012) su proučavali uticaj različitih jona na efikasnost fotokatalitičke razgradnje smeše estrogenih jedinjenja: E1, E2, E3, EE2, oktilfenol, NP i BPA, koja utiču na razaranje endokrinog sistema (EDCs) (pH rastvora $>$ pH_{IET} TiO_2 Degussa P25). Pre početka ozračivanja (u mraku) nađeno je da se ispitivani joni adsorbuju na površini TiO_2 Degussa P25 prema sledećem redosledu: $\text{NH}_4^+ > \text{HPO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Naime, rezultati istraživanja su pokazali da se na površini katalizatora adsorbovalo 73,4% NH_4^+ , 62,5% HPO_4^{2-} i 49,6% HCO_3^- , dok je koncentracija SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^- u rastvoru ostala skoro nepromenjena. S obzirom na to da je površina TiO_2 Degussa P25 bila negativno naelektrisana, bilo je očekivano da adsorpcija NH_4^+ bude najveća u poređenju sa drugim jonima. S druge strane, veća adsorpcija HPO_4^{2-} -jona na površini katalizatora je posledica građenja bidentatnog kompleksa između pomenutog anjona i adsorbovanih OH^- -jona na površini TiO_2 (Gong, 2001). Tokom fotorazgradnje EDCs inhibitorski efekat ispitivanih jona opadao je prema sledećem redosledu: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Na kraju, rezultati istraživanja su pokazali da se kompletna razgradnja jedinjenja, kako u odsustvu, tako i u prisustvu Cl^- , SO_4^{2-} i NO_3^- dešava nakon 50 min ozračivanja. S druge strane, za isti period razgradnje u prisustvu NH_4^+ , HPO_4^{2-} i HCO_3^- uklonjeno je samo 48,2%, 39,5%, odnosno 78,3% EDCs. U radu autora Wang i dr. (2004) ispitan je uticaj različitih anjona na efekat adsorpcije i brzinu razgradnje azo boje AO7 u prisustvu TiO_2 . Rezultati ispitivanja su pokazali da povećanje

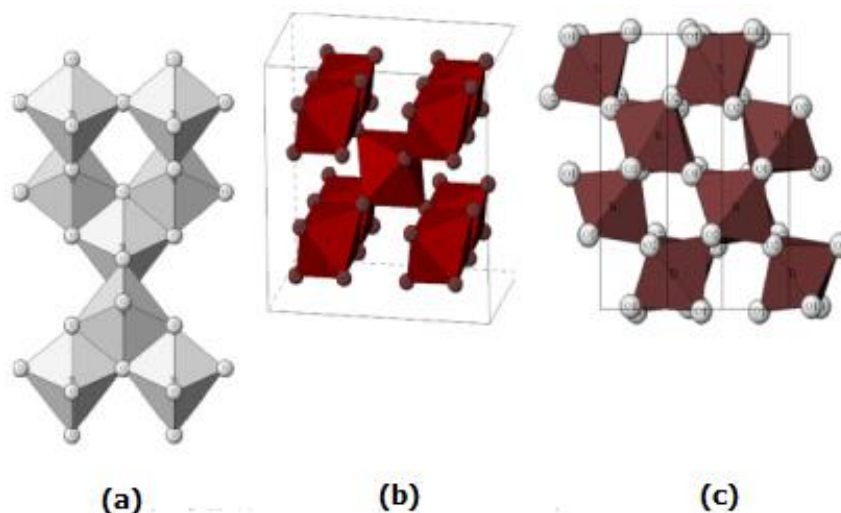
koncentracije NO_3^- do 10 mmol/dm^3 ne utiče na adsorpciju i brzinu fotorazgradnje AO7 u prisustvu UV, odnosno vidljivog zračenja. S druge strane, isti autori navode da adsorpcija AO7 i efikasnost razgradnje u prisustvu Cl^- opadaju sa povećanjem njegove koncentracije u prisustvu UV i vidljive svetlosti. Naime, u prisustvu UV zračenja Cl^- -jon se adsorbuje na površini katalizatora i pri tom reaguje sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima, dok se u prisustvu vidljivog zračenja smanjenje brzine razgradnje dešava pre svega zbog kompeticije Cl^- sa molekulima supstrata za aktivna mesta na površini poluprovodnika. Rezultati ispitivanja uticaja SO_4^{2-} i HCO_3^- pokazuju da u prisustvu UV zračenja povećanje koncentracije anjona značajno utiče na smanjenje adsorpcije AO7 na površini katalizatora, dok brzina fotorazgradnje ostaje skoro nepromenjena, na osnovu čega autori zaključuju da se fotokatalitička reakcija pretežno odigrava u rastvoru. S druge strane, primenom vidljivog zračenja, dodatak istih anjona dovodi do smanjenja kako adsorpcije tako i brzine fotorazgradnje supstrata, što ukazuje da se fotokatalitička reakcija u ovom slučaju dešava na površini TiO_2 . Autori Wang i dr. (2012) nalaze da prisustvo malih koncentracija NO_3^- -jona ($< 0,1 \text{ mmol/dm}^3$) dovodi do blagog ubrzanja fotokatalitičke razgradnje BPA u prisustvu Bi_2WO_6 . Ovu pojavu autori tumače fotolizom NO_3^- -jona prilikom koje nastaju $\bullet\text{OH}$ -radikali. Međutim, pri koncentracijama NO_3^- u intervalu od 0,1 do $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ efikasnost fotorazgradnje BPA neznatno opada, što autori tumače njegovom adsorpcijom na površini katalizatora. U slučaju fotorazgradnje naftalena Lair i dr. (2008) zaključuju da je neznatno povećanje efikasnosti razgradnje supstrata u prisustvu HCO_3^- ($< 0,1 \text{ mol/dm}^3$) verovatno posledica uticaja povećanja pH-vrednosti rastvora (od pH 6 do 8). Međutim, povećanje koncentracije HCO_3^- iznad $0,1 \text{ mol/dm}^3$ dovodi do smanjenja efikasnosti fotorazgradnje, usled nastanka većeg broja $\text{CO}_3^{\bullet-}$ -radikal-jona koji su manje reaktivni od $\bullet\text{OH}$ -radikala (Buxton i dr., 1988). Naime, HCO_3^- -jon kao što je bilo već pomenuto, se ponaša kao hvatač $\bullet\text{OH}$ -radikala. U prirodnim vodama gde je pH u intervalu od 6,5 do 8,5, HCO_3^- su u većoj meri prisutni u poređenju sa CO_3^{2-} ($\text{p}K_a \text{ HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 10,2$) i njihova koncentracija je u malom broju slučajeva veća od $0,05 \text{ mol/dm}^3$, pri čemu autori nisu zapazili uticaj ovog jona.

Dodatak metalnog jona (M^{n+}) može dovesti do ubrzanja ali i do smanjenja brzine fotokatalitičke oksidacije supstrata (Yang i dr., 2004). Autori Wang i dr. (2012) nalaze da u intervalu koncentracija Cu^{2+} -jona od 0,001 do 1 mmol/dm^3 dolazi do smanjenja brzine

razgradnje BPA u prisustvu Bi_2WO_6 , što se objašnjava reakcijom Cu^{2+} -jona sa šupljinama na površini katalizatora. Povećanje efikasnosti fotorazgradnje u prisustvu metalnog jona, prema autorima Yang i dr. (2004), posledica je vezivanja fotogenerisanog elektrona u reakciji redukcije M^{n+} čime se sprečava rekombinacija para $e^- - h^+$. Na osnovu dosadašnjih ispitivanja nađeno je da kada su koncentracije Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} -jona veće od optimalnih dolazi do smanjenja efikasnosti fotokatalize (Hu i dr., 2003; Wang i dr., 2012). S druge strane, u mnogim slučajevima se pokazalo da prisustvo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} ne utiče na brzinu fotorazgradnje. Ovo se objašnjava činjenicom da se pomenuti joni nalaze u najvišem stabilnom oksidacionom stanju, pri čemu ne pokazuju afinitet za vezivanje fotogenerisanih elektrona i šupljina (Wang i dr., 2012).

2.5. Fotokatalitička svojstva i primena TiO_2

Kao što je rečeno, titan(IV)-oksid je dobro poznat poluprovodnik koji zaokuplja pažnju mnogih istraživača, zahvaljujući hemijskoj stabilnosti, biokompatibilnosti, fizičkim, optičkim i električnim osobinama (Li Puma i dr., 2008). TiO_2 se industrijski dobija sulfatnim i hloridnim postupkom iz minerala ilmenita (FeTiO_3), odnosno rutila (Reck i Richards, 1999). Postoje tri standardna kristalna polimorfna oblika TiO_2 : anataze, rutil i brukit (slika 2.6). Anataze (slika 2.6a) i rutil (slika 2.6b) modifikacije imaju tetragonalnu, dok brukit (slika 2.6c) ima ortorombičnu kristalnu formu (Li Puma i dr., 2008; Pelaez i dr., 2012). Rutil je termodinamički najstabilnija modifikacija (oko 1,2–2,8 kcal/mol stabilniji nego anataze) (Sin i dr., 2012). Veća gustina rutil-oblika ($4,13 \text{ g/cm}^3$) u odnosu na anataze ($3,79 \text{ g/cm}^3$) (Pelaez i dr., 2012) uslovljava razlike u mnogim fizičkim osobinama. Zbog dobrih termodinamičkih i fizičkih osobina, anataze i rutil-oblik imaju široku tehnološku primenu (Baldassari i dr., 2005). Anataze-oblik se najčešće koristi kao fotokatalizator, zatim za proizvodnju vodonika i električne energije u solarnim ćelijama, kao senzor za kiseonik, kao optička obloga za zaštitu od korozije i u proizvodnji elektronskih uređaja, dok se rutil-oblik koristi kao bela boja u slikarstvu i u proizvodnji kozmetike (Diebold, 2003; Baldassari i dr., 2005).

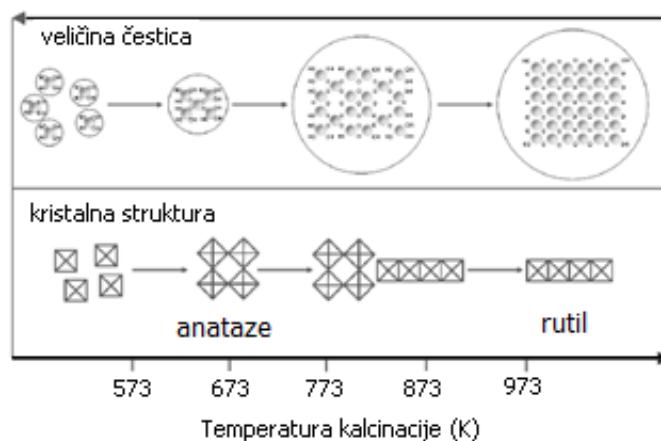


Slika 2.6. Kristalni polimorfni oblici TiO₂: (a) anataze; (b) rutil i (c) brukit
(Crystal Structure Gallery)

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje u velikoj meri zavisi od strukturnih i površinskih karakteristika TiO₂ kao što su: sastav kristalne rešetke, površina katalizatora, poroznost, veličina čestica, energetski procep i broj adsorbovanih hidroksilnih grupa na površini katalizatora (Ahmed i dr., 2011b).

Kristalna struktura i veličina čestica TiO₂ značajno zavise od temperature kalcinacije fotokatalizatora tokom njegove sinteze. Naime, termičkom obradom TiO₂ gela na povišenoj temperaturi, dolazi do fazne transformacije iz termodinamički metastabilne anataze u stabilniji rutil-oblik (Gomes da Silva, 2008) (slika 2.7). Isto tako, dehidratacijom na povišenoj temperaturi dolazi do povećanja dimenzija kristala u odnosu na prvobitnu veličinu. U radu autora Górska i dr. (2008) ispitan je uticaj temperature kalcinacije TiO₂ (u intervalu od 350 do 750 °C) na njegovu fotoaktivnost pri razgradnji fenola. Kao izvor svetlosti korišćeno je UV (250 < λ < 400 nm) i vidljivo (λ > 400 nm) zračenje. Vodena suspenzija Ti(IV)-izopropioksida je bila na temperaturi od 80 °C u trajanju od 12 sati, nakon čega je talog odvojen od rastvora. Talog je sušen na 80 °C. Suvi prah je zatim kalcinisan na odgovarajućim temperaturama na vazduhu u trajanju od 2 sata.

Specifična površina/Energetski procep/Sadržaj anataze

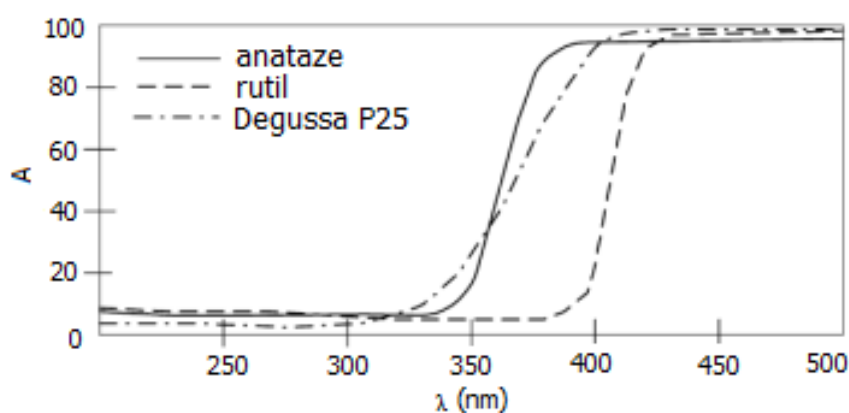


Slika 2.7. Zavisnost kristalne strukture i veličine čestica TiO_2 od temperature kalcinacije (Gomes da Silva, 2008)

Na osnovu rezultata fotoemisione spektroskopske analize sa rentgenskim zracima (XPS) autori su detektovali ugljenične vrste na površini TiO_2 . Pikovi C–C, C–OH, C=O i COOH se javljaju u intervalu od 284 do 289 eV, među kojima je površinska C–C struktura najzastupljenija. S obzirom da stepen fotosenzitizacije katalizatora u vidljivoj oblasti spektra zavisi od sadržaja ugljenika, ispitano je kada je njegov sadržaj najveći i utvrđeno je da je udeo ugljenika u TiO_2 najveći na temperaturi kalcinacije od 350 °C. Daljim ispitivanjima nađeno je da sa povećanjem temperature kalcinacije opada BET površina katalizatora. Tako na temperaturi od 350 °C, odnosno 750 °C BET površina za TiO_2 je iznosila 205,8 m²/g, odnosno 8,3 m²/g. Isto tako, metodom difrakcije rentgenskih zraka (XRD) je potvrđeno da se sa povećanjem temperature kalcinacije u kristalnoj strukturi katalizatora smanjuje udeo anataze-oblika. Rezultati ispitivanja su pokazali da kalcinacijom katalizatora do 750 °C u kristalnom sastavu TiO_2 preovlađuje rutil-oblik. Transformacija anataze u rutil-oblik dovodi i do smanjenja energetskog procepa za TiO_2 (vrednost E_g na 350 °C, odnosno 750 °C iznosi 3,41 eV, odnosno 3,04 eV). Na kraju, rezultati istraživanja su pokazali da je primenom vidljivog zračenja razgradnja fenola bila najefikasnija u prisustvu TiO_2 koji je kalcinisan na temperaturi od 350 °C. S druge strane, u prisustvu UV zračenja najveću efikasnost pokazao je katalizator kalcinisan na 450 °C (za 60 min ozračivanja razložilo se 80% fenola).

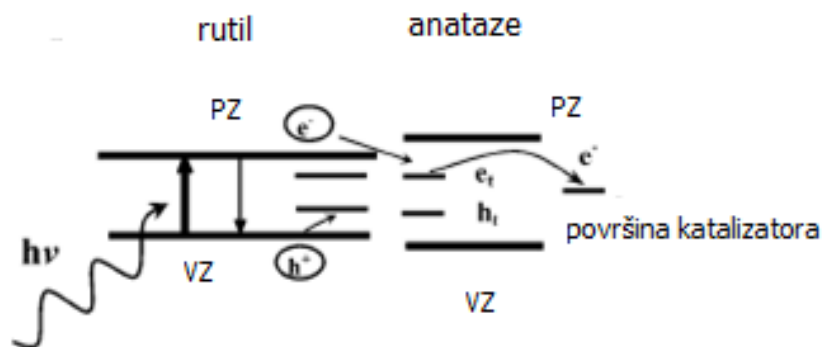
Energetski procep anataze-oblika je 3,2 eV, dok je rutil-oblika 3,0 eV (Chen i dr., 2008), pa shodno tome rutil u većoj meri apsorbuje u bliskoj UV oblasti (350–400 nm) u odnosu na anataze-oblik (Ljubas, 2005) (slika 2.8). Kako rutil-oblik može da apsorbuje

svetlost veće talasne dužine, moglo bi se pretpostaviti da je mnogo pogodniji kao fotokatalizator. Međutim, pokazalo se da anataze-oblik ima veću fotokatalitičku aktivnost. Jedan od razloga je razlika u energiji struktura između ova dva oblika. U oba slučaja položaj energetskog nivoa valentne zone je širok i nastale pozitivne šupljine pokazuju dovoljno veliku oksidacionu moć. Međutim, provodna zona se nalazi u blizini oksido-redukcionog potencijala vodonika, što upućuje na to da su oba oblika slaba redukciona sredstva. Poznato je da energetski položaj PZ anataze-oblika ima negativniju vrednost nego što je to slučaj kod rutil-oblika. Stoga je anataze-oblik jače redukciono sredstvo u odnosu na rutil-oblik (Fujishima i dr., 2008).



Slika 2.8. Difuziono-refleksioni UV-vis spektri TiO_2 : anataze, rutil i Degussa P25 (70–75% anataze i 25–30% rutil) (Ljubas, 2005)

Zanimljivo je napomenuti da je TiO_2 Degussa P25 (mešana kristalna struktura rutil i anataze) pokazala mnogo veću fotokatalitičku aktivnost nego čiste pojedinačne kristalne strukture TiO_2 . Ovo se objašnjava činjenicom da u slučaju TiO_2 Degussa P25 prvo biva ekscitovana rutil-kristalna struktura, koja apsorbuje zračenje niže energije nakon čega fotogenerisani elektron prelazi u anataze-kristalnu strukturu. Na ovaj način anataze-oblik biva ekscitovan indirektno, zračenjem niže energije (Bickley i dr., 1991; Hurum i dr., 2003) (slika 2.9). Autori Hurum i dr. (2003) veću fotokatalitičku aktivnost mešane faze rutil i anataze-oblika objašnjavaju posledicom tri efekta: a) manji energetski procep rutil-oblika omogućava fotokatalitičku aktivnost u vidljivoj oblasti, b) prelazak fotogenerisanog elektrona sa rutil na anataze-kristalnu strukturu smanjuje mogućnost rekombinacije i c) mala veličina čestica fotokatalizatora (rutil-kristalne strukture) olakšava ovaj transfer čineći katalitički “vruću” tačku na rutil-anataze granici kristalnih faza.



Slika 2.9. Šema nastanka elektrona (e^-) i šupljina (h^+) ozračivanjem površine TiO_2 Degussa P25 (Hurum i dr., 2003)

Daneshvar i dr. (2006) su u svom radu ispitivali efikasnost katalizatora TiO_2 Degussa P25 (80% anataze i 20% rutil-oblika) i TiO_2 rutil na primeru razgradnje herbicida erioglaucina primenom UV zračenja. Rezultati fotokatalitičke oksidacije pokazuju da nakon 25 min ozračivanja, koliko je potrebno da se supstrat potpuno razgradi u prisustvu TiO_2 Degussa P25, primenom TiO_2 rutil katalizatora se ukloni samo 10% polaznog jedinjenja. Veća efikasnost TiO_2 Degussa P25 u poređenju sa rutil formom, može biti posledica razlike u veličini čestica, kristalnom sastavu, specifičnoj površini i broju adsorbovanih hidroksilnih grupa na površini ispitivanih katalizatora. XRD metodom je određena veličina čestica, koja je u slučaju TiO_2 Degussa P25 i čistog rutila iznosila 21 nm, odnosno 30 nm. Manja veličina čestica dovodi do povećanja broja aktivnih mesta na površini poluprovodnika, što ima za posledicu veću fotoaktivnost TiO_2 Degussa P25 u odnosu na TiO_2 rutil. Rezultati FTIR analize ukazuju na to da se kod oba katalizatora uočava široka traka na 3350 cm^{-1} koja odgovara hidroksilnoj grupi, dok traka na 1635 cm^{-1} potiče od adsorbovanih molekula vode. Nakon poređenja intenziteta traka na 3350 i 1635 cm^{-1} zaključeno je da se na površini TiO_2 Degussa P25 adsorbuje veći broj hidroksilnih grupa i molekula vode nego u slučaju TiO_2 rutil, što doprinosi većoj efikasnosti TiO_2 Degussa P25. Ispitujući aktivnost TiO_2 Degussa P25 (75% anataze i 25% rutil-oblika) kao fotokatalizatora u prisustvu vidljivog zračenja u radu autora Abramović i dr. (2007a) nađeno je da se mehanizam razgradnje MCPP odvija preko nastajanja prelaznog kompleksa između supstrata i katalizatora. Naime, na osnovu snimljenih refleksionih spektara je zapaženo da u slučaju tretiranja TiO_2 Degussa P25 pomoću MCPP dolazi do pomeranja oblasti apsorpcije ka vidljivom delu spektra (400–500 nm) u poređenju sa spektrom TiO_2 Degussa P25, što ukazuje na formiranje pomenutog prelaznog kompleksa, a ujedno i na mogućnost fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 Degussa P25 u vidljivom delu spektra. Autori su ovu pojavu

pripisali prisustvu rutil-oblika u kristalnom sastavu TiO₂ Degussa P25. Dobijeni rezultati su potvrđeni FTIR merenjima pri čemu je zaključeno da kompleks nastaje vezivanjem za površinu katalizatora preko karboksilne grupe iz MCPP.

Za fotorazgradnju organskih jedinjenja koriste se različiti komercijalni tipovi TiO₂ koji se međusobno razlikuju po kristalnom sastavu, specifičnoj površini i veličini čestica (tabela 2.4).

Tabela 2.4. Poređenje karakteristika komercijalnih tipova TiO₂ katalizatora

Tip TiO ₂	Fazni sastav	Veličina čestica (nm)	Specifična površina (m ² /g)	Literatura
Wackherr	100% anataze	300	8,5 ± 1,0	Vione i dr., 2005
Degussa P25	80% anataze, 20% rutil	30	50	Guillard i dr., 2005
Degussa P25	70% anataze, 30% rutil	30	55 ± 15	Rachel i dr., 2002
Degussa P25	65% anataze, 35% rutil	30	56	Evgenidou i dr., 2007b
Millennium PC-10	100% anataze	85	10	Guillard i dr., 2005
Millennium PC-50	100% anataze	20-30	50	Guillard i dr., 2005
Millennium PC-500	100% anataze	5-10	340	Guillard i dr., 2005
Hombikat UV-100	100% anataze	10	186	Evgenidou i dr., 2007b

Evgenidou i dr. (2007b) su ispitivali razgradnju herbicida prometrina u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (65% anataze i 35% rutil-oblika) i Hombikat UV-100 katalizatora. Nađeno je da je razgradnja pomenutog herbicida efikasnija u prisustvu TiO₂ Degussa P25 katalizatora. Veću efikasnost katalizatora TiO₂ Degussa P25 u odnosu na Hombikat UV-100 autori su pripisali njegovom kristalnom sastavu, koji predstavlja mešanu kristalnu strukturu rutil i anataze-forme. Takođe, autori nalaze da toksičnost rastvora tokom razgradnje prometrina u prisustvu TiO₂ Degussa P25 opada, dok do potpune detoksikacije dolazi u prisustvu oksidanasa H₂O₂ i K₂S₂O₈.

Heterogena fotokatalitička razgradnja dva selektivna pesticida indol-3-sirćetne kiseline i indol-3-buterne kiseline ispitivana je u prisustvu različitih tipova TiO₂ katalizatora: Degussa P25 (80% anataze i 20% rutil-oblika), Hombikat UV-100, Millennium PC-500 i TTP (Travancore Titanium Products, 100% anataze) (Qamar i Muneer, 2005). Rezultati istraživanja su pokazali da pri razgradnji oba pesticida aktivnost katalizatora opada prema sledećem redosledu Degussa P25 > Hombikat UV-100 > Millennium PC-500 > TTP. Dobijene rezultate autori tumače prelaskom fotogenerisanog

elektrona iz provodne zone rutil-oblika u anataze kristalnu strukturu, čime se smanjuje mogućnost rekombinacije kod TiO₂ Degussa P25, što nije slučaj i kod drugih ispitivanih katalizatora. Isti rezultati su dobijeni i u slučaju razgradnje bromacila (Singh i dr., 2003), 2,4-D (Singh i Muneer, 2004), 4-hlorfenoksi-sirćetne kiseline (Singh i dr., 2007b) i dikambe (Atiqur Rahman i Muneer, 2005) primenom istih katalizatora. Međutim, u slučaju fotorazgradnje piklorama, TiO₂ Hombikat UV-100 se pokazao kao efikasniji od TiO₂ Degussa P25, dok je pri razgradnji fluometurona efikasnost katalizatora opadala prema sledećem redosledu: Degussa P25 > Millennium PC-500 > Hombikat UV-100 > TTP (Atiqur Rahman i Muneer, 2005).

U radu autora Swarnalatha i Anjaneyulu (2004) proučavana je razgradnja 2,6-dinitrofenola u prisustvu TiO₂ Degussa P25, TiO₂ (Merck), ZnO, CdS i WO₃. Pokazalo se da nakon 3 sata ozračivanja dolazi do potpune mineralizacije 2,6-dinitrofenola u prisustvu TiO₂ Degussa P25. Za isti period razgradnje u prisustvu CdS, TiO₂ (Merck), WO₃, odnosno ZnO mineralizuje se oko 65, 74, 53, odnosno 79% polaznog jedinjenja. Nadalje, TiO₂ katalizatori Degussa P25, Millennium PC-10, Millennium PC-25 i Millennium PC-50 su primenjeni za fotokatalitičku razgradnju 4-hlorfenola kako bi se ispitala i uporedila njihova efikasnost (Herrmann i dr., 2002). Početne prividne konstante brzine razgradnje 4-hlorfenola u prisustvu svih navedenih katalizatora su imale veću vrednost u odnosu na vrednost dobijenu primenom TiO₂ Degussa P25 kao katalizatora. Međutim, ako se posmatra brzina mineralizacije, Millennium PC-10 i PC-25 su pokazali manju efikasnost od Degussa P25. Prednost TiO₂ Millennium-PC katalizatora u poređenju sa Degussa P25 se ogleda u njihovom efikasnijem odvajanju od vodene faze iz prečišćene vode.

Fotokatalitička aktivnost TiO₂ katalizatora Degussa P25, Millennium PC-50, Millennium PC-100, Millennium PC-105 i Millennium PC-500 je ispitivana na primeru razgradnje 3-nitrobenzensulfonske kiseline (3-NBSA) i 2,5-anilindisulfonske kiseline (2,5-ADSA) (Rachel i dr., 2002). U slučaju fotorazgradnje 3-NBSA sva četiri tipa TiO₂ Millennium katalizatora su pokazala manju efikasnost u poređenju sa TiO₂ Degussa P25, dok se kod razgradnje 2,5-ADSA Millennium PC-500 pokazao kao efikasniji od Degussa P25, na osnovu čega autori zaključuju da fotokatalitička efikasnost zavisi od tipa supstrata.

TiO₂ Wackherr "oxyde de titane standard" pokazuje interesantne karakteristike pri fotokatalitičkoj primeni i efikasniji je od TiO₂ Degussa P25 pri većim količinama katalizatora (Vione i dr., 2005). Glavna prednost ovog fotokatalizatora, kada se uporedi sa katalizatorom TiO₂ Degussa P25, je manje rasejanje zračenja u UV oblasti, što je najverovatnije posledica veće veličine čestica. Veća veličina čestica TiO₂ Wackherr u

poređenju sa TiO₂ Degussa P25 rezultuje manjom specifičnom površinom (tabela 2.4). Čestice sa manjom specifičnom površinom obično pokazuju manju fotokatalitičku aktivnost, međutim, mogu se pokazati kao efikasnije u fotokatalizi, gde su optička svojstva veoma bitna i slabo rasejanje zračenja igra ključnu ulogu.

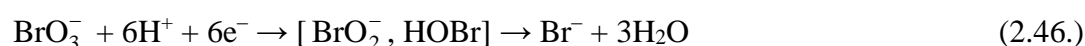
TiO₂ se može sintetisati u vidu praha, kristala ili tankog filma. Poslednjih godina velika pažnja se posvećuje sintezi čestica TiO₂ nano-dimenzija (Chen i Mao, 2007). Na osnovu dosadašnjih istraživanja pokazalo se da TiO₂ nanocevi (TiO₂ nanotube, TNT) imaju bolje fizičke i hemijske osobine u poređenju sa drugim oblicima TiO₂, pre svega zbog svoje veće specifične površine (~ 400 m²/g), kao i zapremine pora (Kasuga i dr., 1998; Yu i dr., 2007; Chen i dr., 2010; Wong i dr., 2011). U radu autora Chen i dr. (2010) nađeno je da TNT sintetisane hidrotermalnom-mikrotalasnom metodom imaju visok kapacitet adsorpcije, zbog čega se mogu uspešno koristiti za uklanjanje teških metala iz vode. Ovu pojavu autori objašnjavaju velikom specifičnom površinom TNT (140 m²/g) u poređenju sa katalizatorom TiO₂ Degussa P25 (50 m²/g). Isto tako, efikasnija adsorpcija perfluoroktanske kiseline unutar i na površini TNT (Chen i dr., 2011) posledica je difuzije malog molekula supstrata unutar pora katalizatora (prečnik pora je iznosio 9 nm). Rezultatima XPS i FTIR analize pokazalo se da se interakcija između perfluoroktanske kiseline i površine TNT uglavnom dešava na površini katalizatora.

Veća specifična površina ima za posledicu efikasnije razdvajanje naelektrisanja e⁻–h⁺, usled čega se ona mogu slobodno kretati po površini katalizatora, što doprinosi smanjenju rekombinacije, a samim tim i povećanju fotokatalitičke aktivnosti TNT (Tachikawa i dr., 2007; Wong i dr., 2011). Wong i dr. (2011) nalaze da se fotokatalitička efikasnost TNT sintetisanih hidrotermalnom metodom može poboljšati imobilizacijom na silika gelu. Naime, primenom imobilisanih TiO₂ nanocevi na silika gelu (optimalan odnos mase TNT : silika gel : koloidni silicijum je 3 : 2 : 20) dolazi do potpune razgradnje fenola, za razliku od TiO₂ nanocevi gde se pod istim uslovima razgradi 87% supstrata. Isto tako, nađeno je da se nakon tri ciklusa upotrebe imobilisanih TNT, efikasnost katalizatora skoro ne menja.

2.6. Načini poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO₂

Iako se na osnovu prethodno izloženog može zaključiti da TiO₂ predstavlja pogodan fotokatalizator zbog njegovih brojnih prednosti u odnosu na druge poluprovodnike, i dalje se izvode istraživanja u cilju povećanja njegove efikasnosti. S obzirom na energetski procep od oko 3,2 eV za anataze-oblik, odnosno 3,0 eV za rutil-oblik, pomenuti fotokatalizator je pokazao veliku fotoaktivnost u UV oblasti i hemijsku stabilnost. Međutim, svega 5% sunčeve svetlosti može biti iskorišćeno u procesu fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO₂. S druge strane, jedan od praktičnih problema pri korišćenju TiO₂ kao fotokatalizatora je nepoželjna rekombinacija parova e⁻-h⁺, koja je naročito izražena u odsustvu odgovarajućih elektron-akceptora ili elektron-donora. Poboljšanje efikasnosti TiO₂ može se postići dodatkom elektron-akceptora, formiranjem nanokompozita, modifikovanjem površine fotokatalizatora jonima, dopiranjem katalizatora jonima, kao i kombinovanjem fotokatalize sa drugim AOPs metodama (Malato i dr., 2009).

Dodatak elektron-akceptora povećava efikasnost fotokatalize TiO₂ na nekoliko načina: (1) povećava broj "uhvaćenih" elektrona u PZ, a to ima za posledicu smanjenje pojave rekombinacije; (2) ubrzava oksidaciju intermedijera; (3) otklanja problem prouzrokovan niskom koncentracijom kiseonika; i (4) generiše više radikala i drugih oksidacionih vrsta (Muruganandham i Swaminathan, 2006; Singh i dr., 2007a). Kao elektron-akceptor najčešće se koristi molekularni kiseonik (Gao i dr., 2002). Glavna uloga kiseonika u procesu fotorazgradnje je vezivanje elektrona iz provodne zone (Ilisz i Dombi, 1999; Abramović i Šojić, 2010). Naime, rastvoren kiseonik se adsorbuje na površini katalizatora usled hemisorpcije pri čemu je koncentracija O₂ u rastvoru proporcionalna njegovom zapreminskom udelu u gasovitoj fazi (Martínez i dr., 2011). Isti autori nalaze da porast zapreminskog udela kiseonika do optimalne vrednosti u smeši sa argonom dovodi do povećanja brzine razgradnje karbamazepina. Pored toga, nađeno je da je fotokatalitička aktivnost gotovo u potpunosti suzbijena u odsustvu kiseonika. Pored kiseonika, kao alternativni elektron-akceptori se koriste: H₂O₂, KBrO₃ i (NH₄)₂S₂O₈ (Qamar i dr., 2006; Chen i Liu, 2007; Singh i dr., 2007a). Naime, u prisustvu H₂O₂, BrO₃⁻ i S₂O₈²⁻ nastaju •OH ili drugi jaki oksidujućii radikali tj. SO₄^{•-} i BrO₂[•] prema sledećim reakcijama (Munner i dr., 1999):



Sa termodinamičke tačke gledišta svi navedeni elektron-akceptori bi trebalo da budu efikasniji u sprečavanju rekombinacije parova $\text{e}^- - \text{h}^+$ u odnosu na molekulski kiseonik (Singh i dr., 2007a). Shodno tome, izvestan broj autora nalazi da se brzina fotorazgradnje različitih pesticida povećava u prisustvu drugih elektron-akceptora u odnosu na sam kiseonik (Singh i dr., 2003; Singh i dr., 2007a; Osajima i dr., 2008; Šojić i dr., 2009; Wei i dr., 2009). U većini ispitivanih slučajeva BrO_3^- se pokazao kao najefikasniji elektron-akceptor (San i dr., 2001; Singh i dr., 2003; Chen i Liu 2007; Singh i dr., 2007a).

Međutim, istraživanja su pokazala da višak elektron-akceptora može dovesti i do smanjenja efikasnosti fotokatalitičkog procesa (Chu i Wong, 2004; Muruganandham i Swaminathan, 2006). Tako autori Chen i Liu (2007) navode da u slučaju fotorazgradnje glifosfata efikasnost fotorazgradnje raste sa povećanjem koncentracije H_2O_2 do $0,1 \text{ mmol/dm}^3$, dok pri daljem povećanju koncentracije počinje da opada. Naime, pri višim koncentracijama H_2O_2 postaje efikasan "hvatač" $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina na površini katalizatora, pri čemu nastaje slabiji oksidujućii HO_2^\bullet -radikal, što je prikazano sledećim reakcijama:



Inhibitorski efekat H_2O_2 usled adsorpcije na površini katalizatora zavisi od osobina supstrata, ali i od odnosa koncentracija H_2O_2 /polutant. Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti, da je optimalan molski odnos H_2O_2 /polutant u intervalu od 10 do 100 (Harada i dr., 1990; Poulios i dr., 1998; Malato i dr., 2009). Isto tako, višak H_2O_2 može da

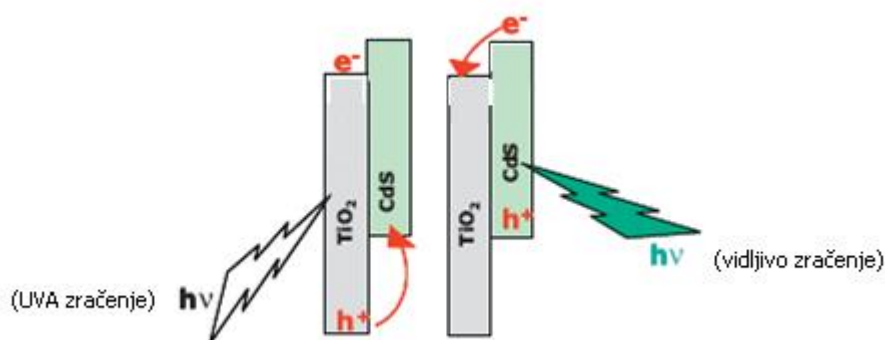
apsorbuje zračenje u UV oblasti, što ima za posledicu smanjenje inteziteta svetlosti dostupne za fotokatalitičku razgradnju (Chu i Wong, 2004). San i dr. (2001) na primeru razgradnje 2-amino-fenola nalaze da dodatak različitih elektron-akceptora (2 mmol/dm^3) dovodi do ubrzanja reakcije najviše u prisustvu BrO_3^- u poređenju sa H_2O_2 i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Singh i dr. (2007a) najveću efikasnost BrO_3^- objašnjavaju nastankom jakih oksidanasa (BrO_2^- , HOBr), kao i činjenicom da se i sam jon može ponašati kao oksidans. Muruganandham i Swaminathan (2006) nalaze da u intervalu koncentracije BrO_3^- od 1 do 3 g/dm^3 dolazi do povećanja efikasnosti razgradnje Reaktiv Oranž 4, dok dalje povećanje koncentracije smanjuje brzinu razgradnje. Autori ovu pojavu tumače adsorpcijom viška Br^- na površini katalizatora čime se smanjuje efikasnost fotokatalitičkog procesa. Prema nekim autorima, inhibitori efekat može biti posledica toga što se BrO_3^- ponaša kao hvatač $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina (Qamar i dr., 2006). Isto tako, u slučaju fotokatalitičke razgradnje Reaktiv Oranž 4 (Muruganandham i Swaminathan, 2006) praćen je i uticaj koncentracije $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (od 1 do 4 g/dm^3) na brzinu reakcije, pri čemu je nađeno da je optimalna koncentracija 3 g/dm^3 . Dalji dodatak elektron-akceptora smanjuje efikasnost fotorazgradnje. Ovu pojavu autori tumače adsorpcijom nastalog SO_4^{2-} (jednačine 2.43 i 2.44) na površini katalizatora i njegovom reakcijom sa šupljinama i $\bullet\text{OH}$ -radikalima (jednačine 2.50 i 2.51) pri čemu nastaje manje reaktivan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikal.



Pored pomenutih elektron-akceptora i drugi oksidansi kao što su: IO_4^- , ClO_3^- i HSO_5^- mogu da posluže u iste svrhe. Međutim, zbog njihove visoke cene u poređenju sa H_2O_2 i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pomenuti joni nemaju široku primenu u fotorazgradnji. Nadalje, u prisustvu nekih elektron-akceptora izdvajanje Br^- i I^- predstavlja dodatni problem zbog zagađenja voda (Malato i dr., 2009).

Jedan od načina da se poveća fotokatalitička aktivnost katalizatora u vidljivoj oblasti je *formiranje nanokompozita* TiO_2 sa drugim poluprovodnikom koji ima manji energetski procep i čiji je potencijal provodne zone negativniji (Malato i dr., 2009). U

prisustvu vidljivog zračenja dolazi do prelaska elektrona sa poluprovodnika koji ima manji energetske procep, na drugi poluprovodnik sa većim energetske procepom (Lianos, 2011). Nasuprot tome, u prisustvu UV zračenja šupljine difunduju u suprotnom smeru (slika 2.10). Poluprovodnici kao što su: CdS, CdSe, PbS i dr. koji apsorbiraju svetlost u vidljivoj oblasti spektra mogu poslužiti za fotosenzitizaciju TiO_2 . Tako na primer, nanokompozit CdS– TiO_2 apsorbira foton energije u vidljivoj oblasti spektra talasne dužine $\lambda = 520 \text{ nm}$ za razliku od samog TiO_2 koji apsorbira svetlost u intervalu od 300 do 390 nm. Nadalje, pokazalo se da formiranje nanokompozita TiO_2 sa poluprovodnicima koji imaju veći energetske procep (SiC i WO_3) doprinosi značajnom povećanju efikasnosti fotooksidacije u UV oblasti, usled povećanog razdvajanja naelektrisanja e^-h^+ (Malato i dr., 2009).

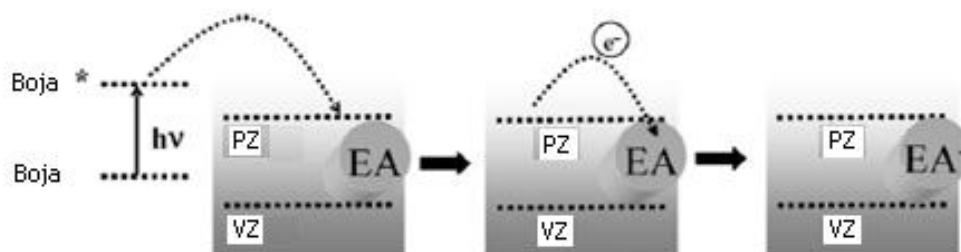


Slika 2.10. Formiranje nanokompozita TiO_2 ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) sa CdS ($E_g = 2,4 \text{ eV}$) u prisustvu UVA i vidljive svetlosti (Lianos, 2011)

Isto tako, za konverziju vidljivog zračenja često se koriste boje za senzitivaciju katalizatora. Tako, nakon ozračivanja boje vidljivom svetlošću elektron iz pobuđenog nivoa (višeg potencijala) prelazi u provodnu zonu poluprovodnika (nižeg potencijala). Nadalje, elektron u provodnoj zoni može reagovati sa elektron-akceptorom adsorbovanim na površini katalizatora u procesu fotorazgradnje (Malato i dr., 2009) (slika 2.11).

Modifikovanje površine TiO_2 metalima kao što su Ag, Pt, Ni, Cu ima za cilj smanjenje rekombinacije parova e^-h^+ , a samim tim i poboljšanje efikasnosti fotokatalize (Malato i dr., 2009) (slika 2.12a). Fermijev nivo metala je niži nego u slučaju TiO_2 , pa fotogenerisan elektron iz provodne zone poluprovodnika prelazi na česticu metala deponovanu na površini katalizatora. Ovaj proces razdvajanja naelektrisanja doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti TiO_2 (Ni i dr., 2007). Deponovanje metala na površini katalizatora može se postići impregnacijom, fotodepozicijom i depozicijom-precipitacijom (Malato i dr., 2009). Pri modifikovanju površine TiO_2 potrebno je, takođe, voditi računa da

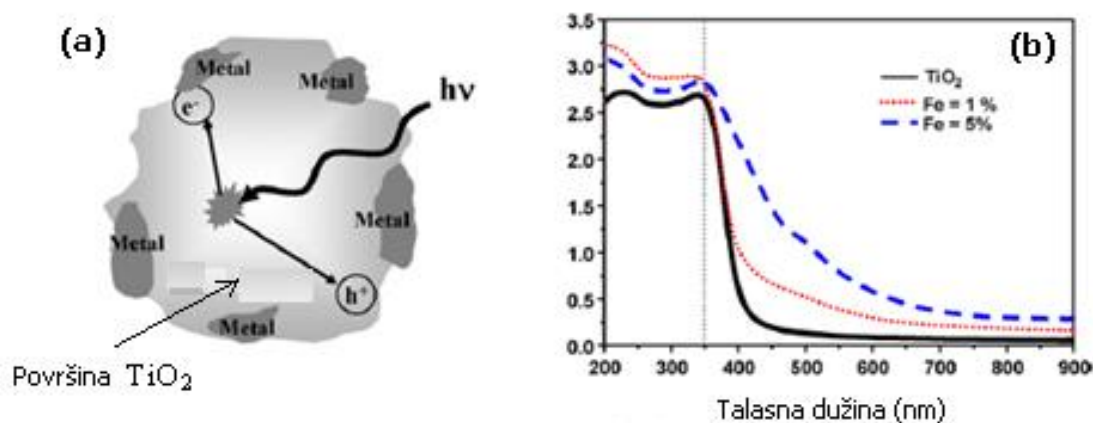
površina katalizatora bude dostupna i za apsorpciju zračenja. Nadalje, pri koncentracijama metala većim od optimalne sam metal može postati centar rekombinacije, što ima za posledicu smanjenje efikasnosti razgradnje.



Slika 2.11. Faze eksitacije sa senzitizerom u prisustvu adsorbovanog elektron-akceptora (EA) (Malato i dr., 2009)

Dopiranje poluprovodničkog materijala odgovarajućim jonima ima za cilj smanjenje energetskog procepa katalizatora, a samim tim i poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti u oblasti vidljivog zračenja (slika 2.12b). Dopiranje katalizatora metalnim jonima (Fe, Mo, V, Ru, Rh, Mn, Cu, Os i dr.) sprečava rekombinaciju parova e^-h^+ , tako što metalni joni mogu da posluže kao hvatači fotogenerisanih elektrona i šupljina. Dosadašnja ispitivanja ukazuju na to da fotokatalitička aktivnost TiO_2 dopiranog metalnim jonom u velikoj meri zavisi od koncentracije dopanta. Naime, iznad optimalne koncentracije metalni joni postaju centri za rekombinaciju fotogenerisanih elektrona i šupljina što dovodi do smanjenja aktivnosti katalizatora (Litter, 1999; Malato i dr., 2009). Isto tako, važno je naglasiti da svi metali koji se ugrađuju u fotokatalizator ne ispoljavaju isti efekat kada je u pitanju fotokatalitička efikasnost poluprovodnika. Ovo se pre svega odnosi na sposobnost jona kada je u pitanju zarobljavanje i transport elektrona i šupljina na površinu katalizatora. Tako na primer, utvrđeno je da metali Mo, V, Ru, Rh, Re i Os povećavaju aktivnost TiO_2 , dok Al ima negativan uticaj (Malato i dr., 2009). Takođe, prelazni metali kao što su Cu, Mn i Fe mogu poslužiti kao hvatači kako fotogenerisanih elektrona, tako i šupljina, dok Cr, Co i Ni mogu biti hvatači samo elektrona, odnosno šupljina (Malato i dr., 2009). Autori Šojić i dr. (2010) su ispitivali uticaj TiO_2 rutil i Fe- TiO_2 dopiranog različitim količinama Fe^{3+} -jona (0,13–1,48 at.%) na brzinu razgradnje MCP, (4-hlor-2-metilfenoksi)sirćetne kiseline (MCPA) i klopivalida u prisustvu vidljivog zračenja. Nađeno je da je u slučaju MCP i MCPA brzina bila veća kada je kao katalizator korišćen TiO_2 rutil u poređenju sa Fe- TiO_2 . Takođe, pri fotorazgradnji MCP

fotokatalitička aktivnost Fe-TiO₂ je opadala sa povećanjem količine Fe³⁺-jona. Međutim, u slučaju MCPA sa porastom koncentracije Fe³⁺-jona do 1,27 at.% Fe-TiO₂ brzina razgradnje raste, da bi pri daljem povećanju počela da opada. U slučaju razgradnje klopivalida autori nalaze da je brzina razgradnje klopivalida najmanja primenom TiO₂ rutil i 0,13 at.% Fe-TiO₂. Nadalje je zapaženo da povećanje količine Fe³⁺-jona u dopiranom materijalu pozitivno utiče na brzinu razgradnje klopivalida, pri čemu je ustanovljeno da je najefikasniji katalizator 1,27 at.% Fe-TiO₂ za razliku od MCPP i MCPA.



Slika 2.12. (a) Prelazak fotogenerisanog elektrona iz PZ poluprovodnika na česticu metala deponovanu na površini katalizatora; (b) Difuziono-refleksioni UV-vis spektri TiO₂ i Fe-dopiranog TiO₂ (Malato i dr., 2009)

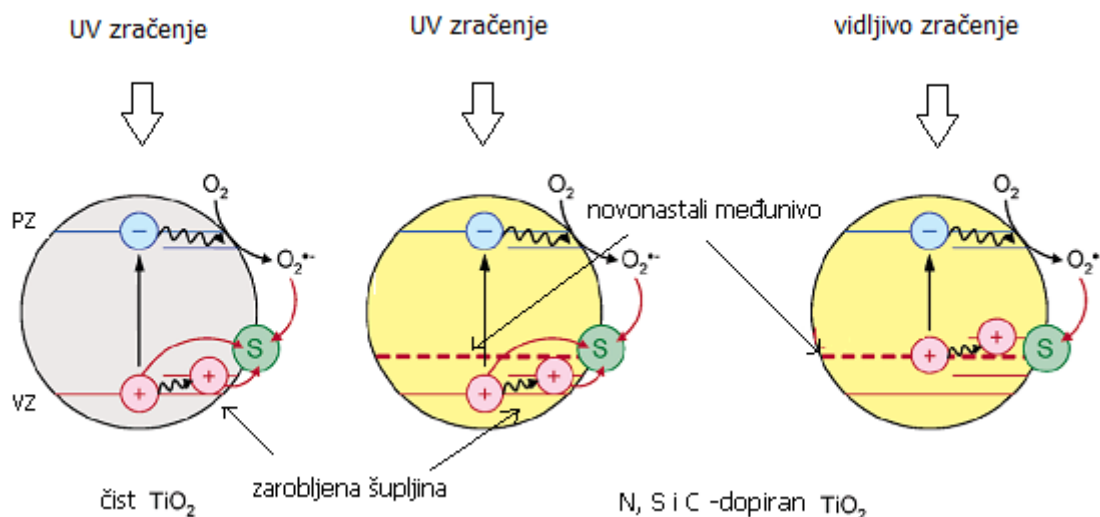
Ugradnja metalnih jona u TiO₂ može se postići fizičkom implantacijom – bombardovanjem fotokatalizatora snopom metalnog jona visoke energije (50–200 keV) i hemijskim dopiranjem metodom impregnacije (Yamashita i dr., 2002; Kitano i dr., 2007; Malato i dr., 2009).

Kod fizičke implantacije metalnim jonom, električne osobine TiO₂ se modifikuju tako što dolazi do pomeranja apsorpcionog spektra katalizatora ka većim talasnim dužinama do 600 nm (Anpo i Takeuchi, 2003; Yamashita i dr., 2003; Kitano i dr., 2007). Kitano i dr. (2007) navode da bombardovanje TiO₂ sa metalnim jonima iz serije prelaznih metala kao što su Cr, V, Fe, Ni i itd. dovodi do smanjenja energetskog procepa katalizatora, čime je omogućena apsorpcija elektromagnetnog zračenja iz vidljivog dela spektra. Nadalje, studije pokazuju da se metalni joni inkorporiraju u rešetku TiO₂ umesto titanijum-jona. Hemijsko dopiranje katalizatora sa metalnim jonom nema značajnu primenu, pre svega zbog toga što katalizator ne ispoljava potrebnu stabilnost i reaktivnost.

Metodom impregnacije u spektru fotokatalizatora pojavljuje se uža apsorpciona traka u intervalu od 400 do 550 nm usled nastanka novog nivoa iznad VZ. Nadalje, novonastali nivo može postati centar za rekombinaciju fotogenerisanih elektrona i šupljina što ima za posledicu smanjenje aktivnosti katalizatora (Malato i dr., 2009).

Mnogi autori zapažaju da dopiranje katalizatora anjonom doprinosi njegovoj većoj fotoaktivnosti u vidljivoj oblasti spektra (Fujishima i dr., 2008; Malato i dr., 2009). Jedna od prednosti korišćenja nemetalnih dopanata (N, F, C i S) je znatno manja mogućnost rekombinacije, jer anjoni mnogo ređe predstavljaju centre za rekombinaciju nego što je to slučaj sa metalnim jonima (Malato i dr., 2009). Autori Irie i dr. (2003) navode da u slučaju dopiranja sa azotom nastaje nova N 2p zona u $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (azot zamenjen kiseonikom u TiO_2) fotokatalizatoru, koja je uži i nalazi se iznad valentne zone. Primenom UV zračenja dolazi do ekscitacije elektrona kako iz valentne zone tako i iz novonastalog međunivoa, dok se u prisustvu vidljive svetlosti pobuđuju samo elektroni iz novonastalog međunivoa. Prema autorima Tachikawa i dr. (2007), u prisustvu vidljive svetlosti oksidacija ili redukcija molekula adsorbovanog na površini katalizatora (dopiranog N, S i C atomom) se dešava isključivo zahvaljujući $\cdot\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\cdot-}$ -radikalima. S druge strane, primenom UV svetlosti supstrat se može oksidovati i direktnom reakcijom sa šupljinama iz VZ (slika 2.13).

Šojić i dr. (2010) su ispitali efikasnost fotokatalizatora TiO_2 dopiranog azotom pri razgradnji herbicida MCPP, MCPA i klopuralida primenom vidljivog zračenja (≥ 400 nm). Fotokatalitička razgradnja u slučaju sva tri herbicida je bila sporija primenom TiO_2 Degussa P25 u poređenju sa TiO_2 anataze i N- TiO_2 anataze, što je naročito izraženo u slučaju MCPP i MCPA. Naime, manje čestice TiO_2 anataze i N- TiO_2 anataze doprinose njihovoj većoj fotokatalitičkoj aktivnosti u poređenju sa TiO_2 Degussa P25. Isto tako, povećanje površine dostupne za adsorpciju istovremeno dovodi do povećanja broja aktivnih centara od kojih zavisi efikasnost razgradnje herbicida.



Slika 2.13. Fotokatalitičke reakcije adsorbovanog supstrata (S) na površini čistog TiO_2 i N, S i C-dopiranog TiO_2 u prisustvu UV/vidljivog zračenja (Tachikawa i dr., 2007)

2.7. Osobine proučavanih herbicida

Herbicidi spadaju u red najčešće primenjenih pesticida. Oni mogu biti neselektivni eliminišući pri tom sve vrste biljaka, ili veoma selektivni pri čemu eliminišu samo određenu biljku (Sherman i dr., 1996).

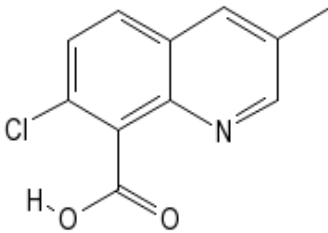
Većina herbicida uništava biljke ometajući ili menjajući jedan ili više metaboličkih procesa. Neki izazivaju oštećenja na ćelijskim membranama biljaka, ali ne utiču direktno na druge metaboličke procese. Neke vrste ili cele grupe biljaka nisu podložne uticaju određenih herbicida budući da se razlikuju po metaboličkim procesima ili imaju različite enzime (Tu i dr., 2001).

U okviru ovog poglavlja biće dat pregled osnovnih fizičko-hemijskih osobina i samog dejstva odabranih herbicida koji su tema ove doktorske disertacije.

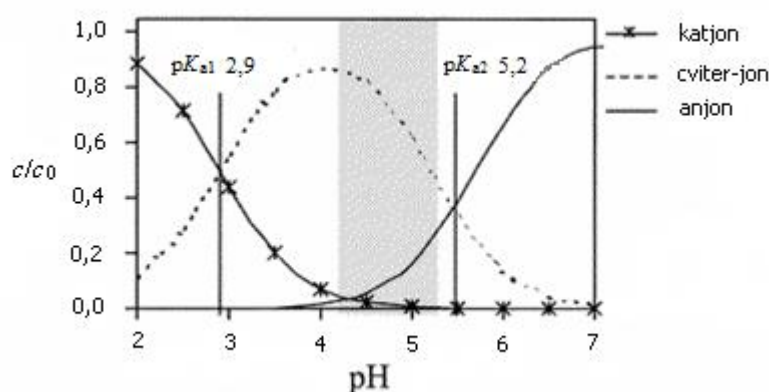
Derivati hinolinkarboksilne kiseline su relativno nova klasa herbicida visoke selektivnosti od kojih se **kvinmerak (7-hlor-3-metilhinolin-8-karboksilna kiselina)** komercijalno primenjuje poslednjih desetak godina. Za razliku od drugih sintetičkih auksina kvinmerak ispoljava selektivno dejstvo prema dikotiledonim korovima, kao što je prilip (*Galium aparine*) u usevima, šećerna trska i uljana repica (Grossmann i Scheltrup, 1998). Prilip apsorbuje kvinmerak primarno preko korena i listova u toku nekoliko sati posle primene i sistemski se prenosi kroz biljku. Deluje kao sintetički hormon rasta,

izazivajući abnormalno sazrevanje tkiva. Kvinmerak ispoljava stabilnost na toplotu i svetlost u intervalu pH od 3 do 9. Neke važnije fizičko-hemijske osobine kvinmeraka prikazane su u tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Fizičko- hemijske karakteristike kvinmeraka (Roberts i Hutson, 1999; Tomlin, 2009)

Hemijska/fizička osobina	
Strukturna formula	
Molekulska formula	C ₁₁ H ₈ ClNO ₂
Molekulska masa (g/mol)	221,6
Rastvorljivost u vodi (mg/dm ³) na 20 °C	223
Rastvorljivost u organskim rastvaračima (g/dm ³) na 20 °C:	
aceton	2
dihlormetan	2
etanol	1
<i>n</i> -heksan	< 1
toluen	< 1
etilacetat	< 1
Napon pare (Pa)	< 1×10 ⁻⁵
pK _{a1}	2,9
pK _{a2}	5,2
Razgradnja u zemljištu – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	3–33 28–85 (u laboratorijskim uslovima na 20 °C)
Fotoliza u vodi – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	131
Konstanta sorpcije na organskom ugljeniku – K _{oc} (cm ³ /g)	19–185

U zemljištu, mnoštvo fizičko-hemijskih i bioloških procesa utiče na smanjenje ili povećanje pokretljivosti zagađujućih materija (Torrents i Stone, 1991). Da bi se predvidelo ponašanje jonogenih hidrofobnih jedinjenja u zemljištu, kao i u površinskim i podzemnim vodama, potrebno je razumeti sorpciju ovih jedinjenja u površinskim, kao i u dubljim slojevima zemljišta. Jedinjenja koja su obično u anjonskom obliku pri uobičajenim pH-vrednostima zemljišta manje su sklona zadržavanju u višim slojevima zemljišta (obogaćenih organskim materijama) u odnosu na nejonska jedinjenja. Vasudevan i dr. (2002) su ispitivali adsorpciju kvinmeraka na različitim tipovima zemljišta. Cilj studije je bio da se ispita sorpciono ponašanje kvinmeraka u zavisnosti od sastava zemljišta, kao i da se procene eventualni mehanizmi interakcija metalni oksidi – kvinmerak i identifikuju strukturni kriterijumi koji utiču na prirodu i stepen sorpcije. Obično se sorpcija organskih anjona na okside aluminijuma i gvožđa povećava sa smanjenjem pH i maksimum sorpcije se postiže blizu pK_a jedinjenja. Sa povećanjem pH povećava se koncentracija OH^- -jona koji se “takmiče“ sa organskim anjonima za raspoloživa mesta na površini oksida. pK_{a1} kvinmeraka (2,9) je znatno niže od pH opsega sorpcionih krivih (pH 4,2–5,3) (slika 2.14).



Slika 2.14. Struktura i kiselo-bazno ponašanje kvinmeraka. Osenčeni region predstavlja pH opseg sorpcionih krivih (Vasudevan i dr., 2002)

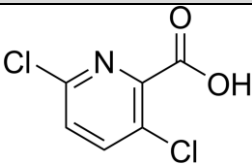
U navedenom opsegu pH se ne očekuju značajne promene u površinskom naelektrisanju čestica zemljišta. Stoga, može se predvideti da pH nema značajniji uticaj na sorpciju kvinmeraka između pH 4,2 i 5,3, što je potvrđeno i eksperimentima. Rezultati istraživanja su pokazali da je sorpcija kvinmeraka favorizovana u površinskim slojevima zemljišta koji su obogaćeni oksidima gvožđa i aluminijuma. Nije primećen porast adsorpcije sa povećanjem sadržaja organske materije, što se pripisuje dominantnom uticaju minerala na adsorpciju.

S obzirom da hinolinska jedinjenja pokazuju izrazitu toksičnost, prisustvo kvinmeraka u podzemnoj, površinskoj i pijaćoj vodi predstavlja ozbiljan ekološki problem (Zhang i dr., 2003; Franzén i dr., 2007). Zbog toga su poslednjih godina intenzivna ispitivanja iz oblasti razgradnje hinolinskih derivata u vodenoj sredini (Haque i Muneer 2007; Navío i dr., 2008; Duan i dr., 2010). Tako su Zhang i dr. (2003) ispitivali razgradnju hinolina u prisustvu H_2O_2 i došli do zaključka da reakcija sledi kinetiku pseudo-prvog reda. Do potpune razgradnje hinolina u prisustvu H_2O_2 dolazi nakon 80 min ozračivanja. Pokazalo se da se brzina razgradnje povećava sa povećanjem koncentracije H_2O_2 i da je fotorazgradnja efikasnija u alkalnoj nego u kiseloj sredini. Haque i Muneer (2007) su proučavali fotorazgradnju norfloksacina (1-etil-6-fluor-1,4-dihidro-4-okso-7-(1-piperaziril)-3-hinolin-karboksilna kiselina) pri različitim eksperimentalnim uslovima: pH, početna koncentracija supstrata i katalizatora, tip primenjenog TiO_2 (Degussa P25, Hombikat UV-100, Millennium PC-500) i prisustvo H_2O_2 . Autori su uočili da se polazno jedinjenje skoro u potpunosti razgradi u prisustvu TiO_2 Degussa P25 za oko 80 min, ali da pri tome ne dolazi do njegove potpune mineralizacije jer sadržaj ukupnog organskog ugljenika za to vreme opadne za oko 80%. Takođe, autori su došli do zaključka da dodatak H_2O_2 utiče na povećanje efikasnosti fotokatalize.

Herbicidi iz klase piridinskih jedinjenja obično imaju tri, češće četiri ili čak svih pet vodonikovih atoma zamenjenih nekim drugim atomom ili grupom atoma. U grupu piridinskih herbicida spadaju klopiralid, ditiopir, fluroksipir, pikloram, tiazopir i triklopir (Budde, 2004).

Klopiralid (3,6-dihlorpiridin-2-karboksilna kiselina) je sistemski herbicid iz klase piridinskih herbicida, odnosno pesticida pikolinske kiseline. To je herbicid koji se koristi za uništavanje jednogodišnjih i višegodišnjih širokolisnih korova i šumskih biljaka na velikim travnim površinama, terenima za golf, zemljištima gde se gaje žitarice kao što su pšenica, ječam i dr. (Cox, 1998). Uticaj klopiralida se ogleda u ometanju normalnog rasta biljke vezivanjem molekula koji se inače koriste kao receptori za prirodne hormone rasta. Zbog povećane prisutnosti klopiralida u tkivima biljaka u odnosu na auksin dolazi do abnormalnog rasta biljke, što dovodi do uginuća biljke za nekoliko dana ili nedelja, u zavisnosti od same biljke (Tu i dr., 2001). Neke važnije fizičko-hemijske osobine klopiralida prikazane su u tabeli 2.6. Klopiralid je dobro rastvorljiv u vodi i ne adsorbuje ga zemljište, zbog čega lako dospeva u površinske i podzemne vode (Cox, 1998; Huang i dr., 2004; Donald i dr., 2007; Sakaliene i dr., 2009). Klopiralid se u zemljištu i vodi primarno razgrađuje mikrobiološkim procesom (Tomlin, 2009).

Tabela 2.6. Fizičko-hemijske karakteristike klopivalida (Tomlin, 2009)

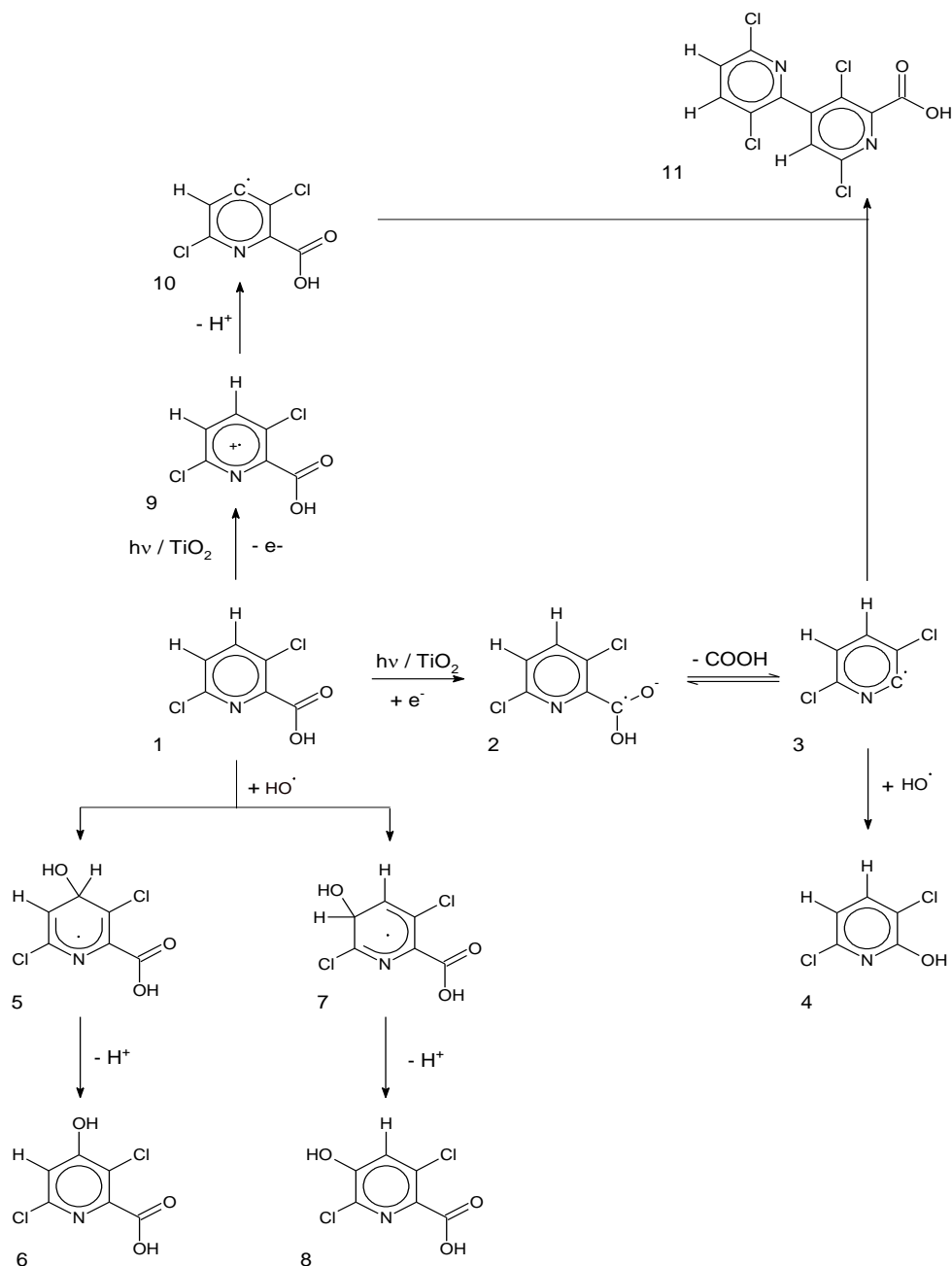
Hemijska/fizička osobina	
Strukturna formula	
Molekulska formula	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂
Molekulska masa (g/mol)	192,0
Rastvorljivost u vodi (g/dm ³) na 20 °C:	
destilovana voda	7,85
pufer pH 5	118
pufer pH 7	143
pufer pH 9	157
Rastvorljivost u organskim rastvaračima (g/dm ³) na 20 °C:	
acetonitril	121
<i>n</i> -heksan	6
metanol	104
Napon pare (mPa) na 24 °C	1,33
p <i>K</i> _a	2,0
Razgradnja u zemljištu – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	14–56
Fotoliza u vodi – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	30
Konstanta sorpcije na organskom ugljeniku – <i>K</i> _{oc} (cm ³ /g)	30

U cilju eliminacije klopivalida iz vodene sredine ispitivana je kinetika i mehanizam fotokatalitičke razgradnje pomenutog herbicida, pri čemu se u svim slučajevima TiO₂ Degussa P25 pokazao kao najefikasniji katalizator (Šojić i dr., 2009, 2010; Tizaoui i dr., 2011). Na osnovu identifikovanih intermedijera, kao i kinetičkih rezultata, predložen je mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida (slika 2.15). U prvoj fazi klopivalid (**1**) nakon prelaska jednog elektrona daje radikalski anjon **2**, koji nakon gubitka karboksilne grupe daje radikal **3**. Napadom •OH-radikala na radikal **3** nastaje identifikovan

intermedijer 3,6-dihlorpiridin-2-ol (**4**). Pored toga, nakon vezivanja $\bullet\text{OH}$ -radikala za klopivalid u *para* položaj nastaje intermedijer **5** koji nakon deprotonacije daje intermedijer 3,6-dihlor-4-hidroksipiridin-2-karboksilnu kiselinu (**6**). Takođe, $\bullet\text{OH}$ -radikal se može vezati i u *meta* položaj (**7**) i nakon gubitka protona nastaje intermedijer identifikovan kao 3,6-dihlor-5-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina (**8**). Pri visokoj koncentraciji klopivalida pri kojoj je izvedeno LC-MS/MS (ESI+) proučavanje intermedijera, kao jedan od intermedijera razgradnje identifikovan je i dimer **11**. Naime, klopivalid gubi elektron pri čemu nastaje radikal-katjon (**9**), koji deprotonacijom daje radikal **10**. Na kraju radikal **10** reaguje sa radikalom **3** dajući intermedijer 3,3',6,6'-tetrahlor-2,4'-bipiridin-2'-karboksilna kiselina (**11**).

Pikloram (4-amino-3,5,6-trihlorpikolinska kiselina) je herbicid iz klase piridin-karboksilnih kiselina. Koristi se za uništavanje širokolisnih korovskih biljaka na travnjacima i pašnjacima, kao i na poljima gde se gaje žitarice pšenica, ječam i ovas, kao i drvenaste biljke. Pomenuti herbicid se ponaša kao auksin ili sintetički hormon rasta, koji prouzrokuje nekontrolisan rast biljke (Tu i dr., 2001). Fizičko-hemijske karakteristike piklorama date su u tabeli 2.7. Nakon upotrebe piklorama (1,12 kg/ha) registrovano je njegovo prisustvo u zemljištu nakon jedne godine na dubini od 2,4 m (Bauer i dr., 1972). Pikloram se primarno razgrađuje mikrobiološkim putem, ali se razgrađuje i direktnom fotolizom kada je direktno izložen sunčevoj svetlosti u vodi ili na površini biljaka i zemljišta (Tomlin, 2009).

Budući da je pikloram dobro rastvorljiv u vodi, zagađenje podzemnih i površinskih voda pomenutim herbicidom predstavlja ozbiljan problem za okolinu (Kidd i James, 1991; Donald i dr., 2007). Zbog svega prethodno navedenog, a u cilju iznalaženja pogodne metode za uklanjanje piklorama iz vodene sredine, izvedena su različita ispitivanja. Tako na primer, ispitivana je razgradnja piklorama u prisustvu gvožđa (eng. zero-valent iron, ZVI). Nađeno je da nakon jednog sata razgradnje dolazi do nastanka 4-amino-2-piridilkarbinola, dok potpuna razgradnja jedinjenja u netoksične proizvode nije moguća (Ghauch, 2001). Isto tako, ispitivana je adsorpcija herbicida na različitim adsorbentima (Pavlović i dr., 2005; Cardoso i Valim, 2006). Glavni nedostatak pomenutog fizičkog tretmana je prenos polutanata iz jedne faze u drugu pri čemu se u potpunosti ne rešava problem zagađenja (Pignatello, 1992).

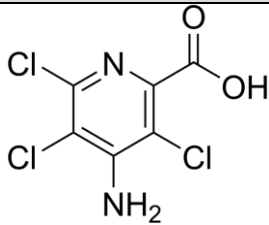


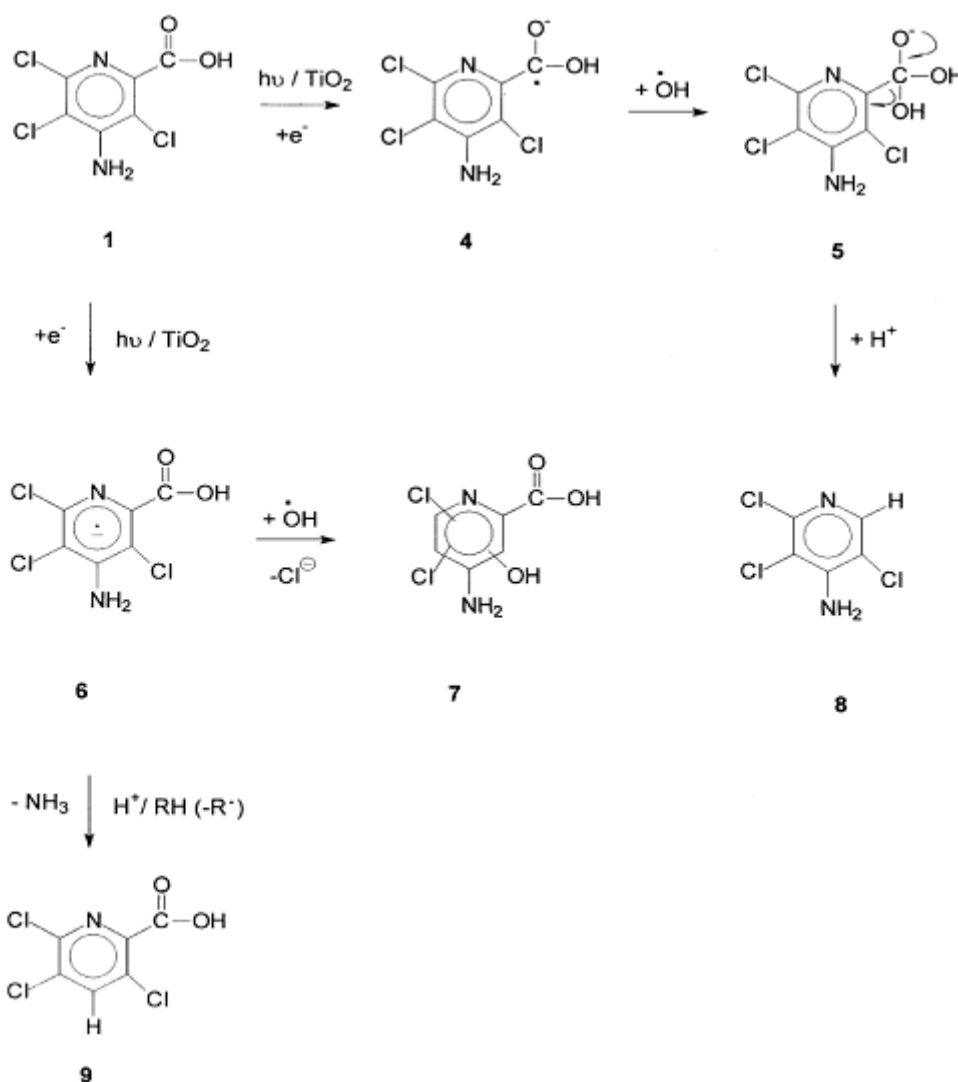
Slika 2.15. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida primenom TiO₂ Degussa P25 (Šojić i dr., 2009)

Pored toga, razgradnja piklorama je vršena elektro-Fentonovom metodom (Özcan i dr., 2008), kao i fotokatalizom u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (Atiqur Rahman i Muneer, 2005). Mehanizam fotokatalitičke razgradnje piklorama u prisustvu TiO₂ Degussa P25 prikazan je na slici 2.16. U prvoj fazi pikloram (1) nakon prenosa elektrona daje radikalski anjon 4, koji napadom •OH-radikala daje radikal 5. Gubitkom karboksilne grupe i nakon protonacije nastaje intermedijer 4-amino-2,3,5-trihlorpiridin (8). Drugi reakcioni put piklorama je prenos elektrona nakon čega nastaje radikalski anjon 6. Gubitkom hloridnog

jona i vezivanjem $\bullet\text{OH}$ -radikala nastaje intermedijer 4-amino-dihlorhidriksi-pikolinska kiselina (7). Isto tako, radikalski anjon 6 gubitkom NH_3 i vezivanjem protona daje intermedijer identifikovan kao 3,5,6-trihlor-piridin-2-karboksilna kiselina (9).

Tabela 2.7. Fizičko-hemijske karakteristike piklorama (Tomlin, 2009)

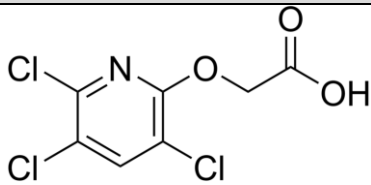
Hemijska/fizička osobina	
Strukturna formula	
Molekulska formula	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$
Molekulska masa (g/mol)	241,5
Rastvorljivost u vodi (g/dm^3) na 20 °C	56
Rastvorljivost u organskim rastvaračima (g/dm^3) na 20 °C:	
<i>n</i> -heksan	< 0,04
toluen	0,13
aceton	18,2
metanol	23,2
Napon pare (mPa) na 25 °C	8×10^{-11}
$\text{p}K_a$ (22 °C)	2,3
Razgradnja u zemljištu – DT_{50} (vreme poluživota u danima)	30–90
Fotoliza u vodi – DT_{50} (vreme poluživota u danima)	2,6



Slika 2.16. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje piklorama primenom TiO₂ Degussa P25 (Atiqur Rahman i Muneer, 2005)

Triklopir (3,5,6-trihlor-2-piridiloksisirćetna kiselina) je sistemski herbicid koji se koristi za kontrolu rasta drvenastih i zeljastih širokolisnih biljaka duž puteva, u šumama i na travnatim površinama, kao i u parkovima. Triklorpir utiče na korov “imitirajući“ biljni hormon auksin, pri čemu prouzrokuje nekontrolisani rast biljke. Neke fizičko-hemijske osobine triklorpira date su u tabeli 2.8. Postoje dve osnovne formulacije triklorpira – so trietilamina i butoksi-etilestar. U zemljištu se obe formulacije razgrađuju do osnovnog polaznog jedinjenja, triklorpir kiseline. Triklorpir u vidu soli je rastvorljiv u vodi, i u prisustvu sunčeve svetlosti se razgrađuje za nekoliko časova. Estarska formulacija nije rastvorljiva u vodi i otpornija je na razgradnju putem sunčeve svetlosti. Obe formulacije su relativno netoksične za zemljišne kičmenjake i beskičmenjake. Estarska formulacija može biti veoma toksična za ribe i vodene beskičmenjake (Tu i dr., 2001).

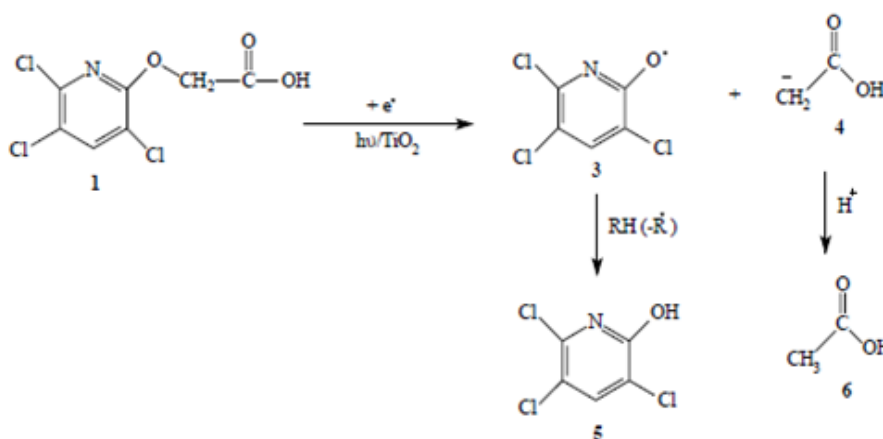
Tabela 2.8. Fizičko-hemijske karakteristike triklopira (Tomlin, 2009)

Hemijska/fizička osobina	
Strukturna formula	
Molekulska formula	C ₇ H ₄ Cl ₃ NO ₃
Molekulska masa (g/mol)	256,5
Rastvorljivost u vodi (g/dm ³) na 20 °C:	
destilovana voda	0,408
pufer pH 5	7,69
pufer pH 7	8,10
pufer pH 9	8,22
Rastvorljivost u organskim rastvaračima (g/dm ³) na 20 °C:	
aceton	581
acetonitril	92,1
<i>n</i> -heksan	0,09
toluen	19,2
metanol	665
dihlormetan	24,9
etilacetat	271
Napon pare (mPa) na 25 °C	0,2
p <i>K</i> _a	3,97
Razgradnja u zemljištu – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	30–90
Fotoliza u vodi – DT ₅₀ (vreme poluživota u satima)	< 12
Konstanta sorpcije na organskom ugljeniku – <i>K</i> _{oc} (cm ³ /g)	59

S obzirom da se triklopir i pikloram mogu naći na tržištu pojedinačno i u smeši, razvijena je derivativna spektrofotometrijska metoda za njihovo selektivno određivanje u smeši (Abramović i dr., 2007b). Nađeno je da je za određivanje piklorama optimalno

koristiti prvi izvod spektra, merenjem signala na 232 nm, dok je za određivanje triklopira optimalna primena drugog izvoda spektra merenjem signala na 211 nm.

Razgradnja triklopira primarno ide preko mikrobiološkog mehanizma, ali može ići i fotolizom, kao i hidrolizom (vreme poluživota je duže od tri meseca u mraku) (Poulis i dr., 1998; Tu i dr., 2001). Rezultati fotokatalitičke razgradnje triklopira pokazuju da se razgradnja herbicida u vodi dešava u prisustvu različitih komercijalnih formulacija katalizatora TiO_2 . Međutim, samo u prisustvu TiO_2 Degussa P25 dolazi do kompletne mineralizacije jedinjenja pri čemu se izdvajaju Cl^- i NH_4^+ (Poulis i dr., 1998). Isti autori navode da kada je u pitanju razgradnja triklopira u prisustvu TiO_2 Degussa P25 moguća je istovremena oksidacija herbicida pomoću $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina. Na slici 2.17 je prikazan pretpostavljeni put razgradnje triklopira u vodi primenom TiO_2 Degussa P25 (Qamar i dr., 2006). Kao što se može videti, razgradnjom triklopira (**1**) dolazi do nastanka intermedijera 2-hidroksi-3,5,6-trihlorpiridina (**5**) i sirćetne kiseline (**6**).



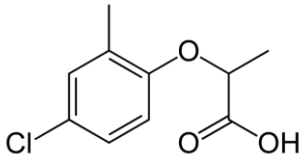
Slika 2.17. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje triklopira primenom TiO_2 Degussa P25 (Qamar i dr., 2006)

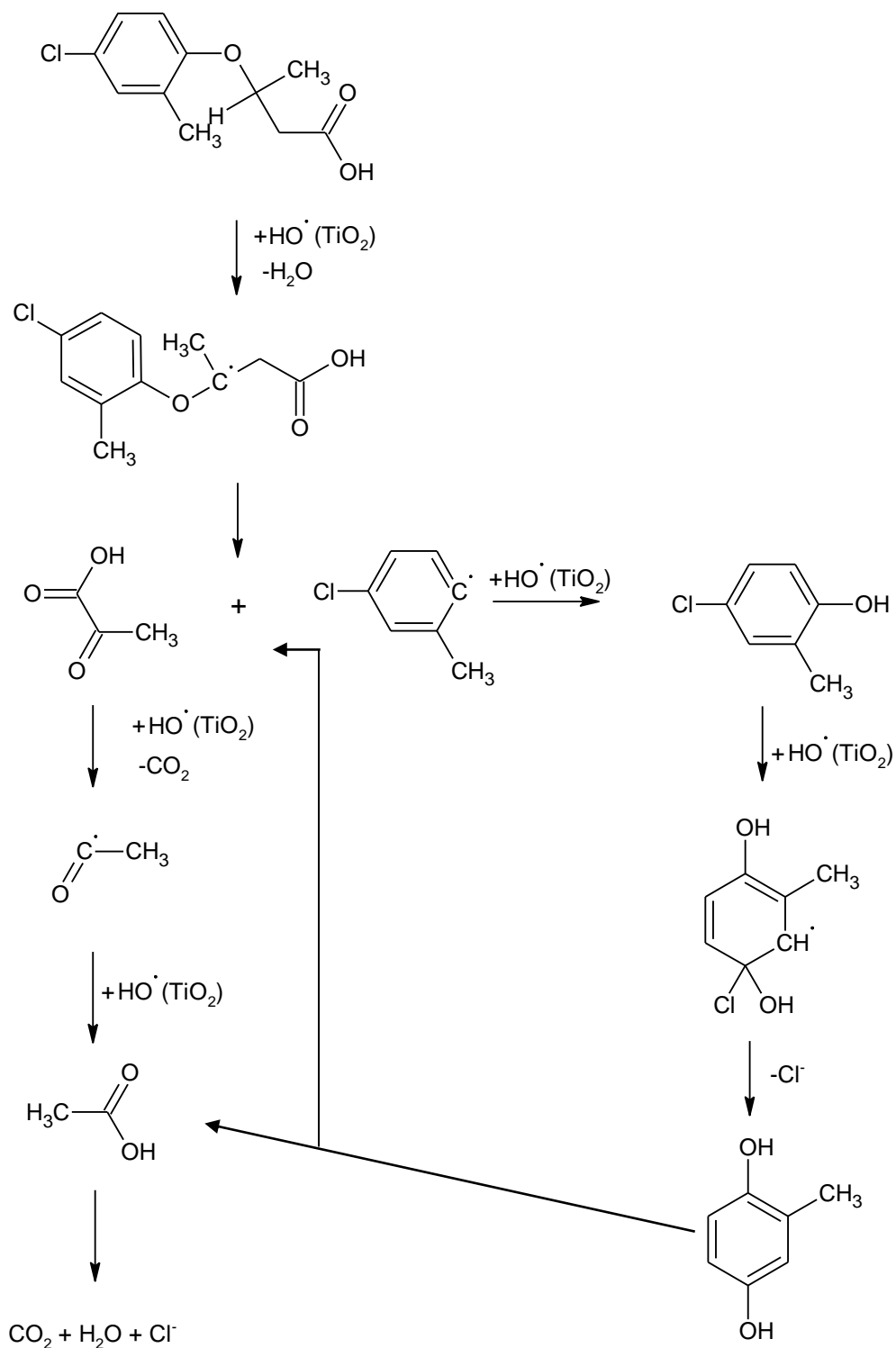
Mekoprop (*RS-2-(4-hlor-o-toliloksi)propionska kiselina, MCPP*) je derivat fenoksi-karboksilne kiseline i predstavlja selektivni translokacioni herbicid sa hormonskim delovanjem. MCPP se primenjuje za selektivnu kontrolu niskorastućih biljaka kao što su detelina, trava, bršljan, bokvica i drugo. Nalazi se u vidu smeše dva optički aktivna izomera, od kojih samo jedan oblik poseduje herbicidnu aktivnost ($R+$) (Kidd i James, 1991). Otporan je na zagrevanje, hidrolizu, redukciju i oksidaciju. Neke fizičko-hemijske osobine MCPP su date u tabeli 2.9. Rezidualna aktivnost MCPP u zemljištu nakon primene traje oko dva meseca. Njegova apsorpcija raste sa porastom prisustva organske materije u

zemljištu. MCPP i njene soli su veoma pokretljive u raznim tipovima zemljišta, zbog čega mogu lako da dospeju u podzemne vode i da ih na taj način ugroze (Tomlin, 2009).

Na slici 2.18 je prikazan mehanizam razgradnje mekopropa u vodi primenom TiO_2 Degussa P25 (Topalov i dr., 2000). Kao što se može videti, prvi period fragmentacije polaznog jedinjenja praćen je nastankom intermedijera 4-hlor-2metilfenola, obuhvatajući reakcije prelaska elektrona i reakciju sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima. Aromatično jezgro se transformiše sukcesivnom supstitucijom H-atoma iz jezgra OH^- -grupama u polihidroksilni-fenol, što dovodi do otvaranja prstena i dalje do nastanka sirćetne kiseline, H_2O i Cl^- . Daljom aktivnošću $\bullet\text{OH}$ -radikala sirćetna kiselina se razlaže do CO_2 i H_2O kao krajnjih proizvoda.

Tabela 2.9. Fizičko-hemijske karakteristike MCPP (Tomlin, 2009)

Hemijska/fizička osobina	
Strukturna formula	
Molekulska formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$
Molekulska masa (g/mol)	214,6
Rastvorljivost u vodi (g/dm^3) na 25 °C	0,880
Rastvorljivost u organskim rastvaračima (g/dm^3) na 20 °C:	
acetone	> 1000
dietil-etar	> 1000
etanol	> 1000
etilacetat	825
hloroform	339
Napon pare (mPa) na 25 °C	1,6
$\text{p}K_a$	3,78
Razgradnja u zemljištu – DT_{50} (vreme poluživota u danima)	7–13
Konstanta sorpcije na organskom ugljeniku – K_{oc} (cm^3/g)	12–25

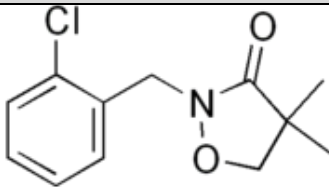


Slika 2.18. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje mekopropa primenom TiO₂ Degussa P25 (Topalov i dr., 2000)

Klomazon (2-(2-hlorbenzil)-4,4-dimetil-1,2-oksazolidin-3-on) je selektivni herbicid koji se primenjuje za suzbijanje korova na poljima soje, kukuruza, duvana, pirinča, šećerne repe i različitog povrća (Zanella i dr., 2002). Njegova aktivnost se ogleda u

inhibiciji biosinteze kako hlorofila, tako i karotenoida, što rezultuje rastom depigmentisanih biljaka. Klomazon je na sobnoj temperaturi bezbojna do svetlo braon viskozna tečnost. Hlađenjem kristališe u čvrstu belu formu. Neke fizičko-hemijske osobine klomazona date su u tabeli 2.10.

Tabela 2.10. Fizičko-hemijske karakteristike klomazona (Tomlin, 2009)

Hemijska/fizička osobina	
Strukturna formula	
Molekulska formula	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂
Molekulska masa (g/mol)	239,7
Rastvorljivost u vodi (g/dm ³) na 23 °C	1,1
Rastvorljivost u organskim rastvaračima (g/dm ³) na 22 °C:	
acetone	> 1000
acetonitril	> 1000
toluen	> 1000
na 25 °C:	
metanol	969
dihloretan	955
etilacetat	940
Napon pare (mPa) na 25 °C	19,2
Razgradnja u zemljištu – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	30–135
Fotoliza u vodi – DT ₅₀ (vreme poluživota u danima)	> 30
Konstanta sorpcije na organskom ugljeniku – K _{oc} (cm ³ /g)	150–562

Klomazon je herbicid kojeg biljke usvajaju preko zemljišta sa poluvremenom razgradnje (DT₅₀) od 1 do 3 meseca. Nakon dospevanja u zemljište, njegova pokretljivost

može biti i do 10 cm (Tomlin, 2009). Iako je veoma rastvorljiv u vodi, klomazon ima umerenu tendenciju adsorpcije za čestice zemljišta, zbog čega može biti fitotoksičan za naredne useve (Bursić i dr., 2011). Isto tako, zbog dobre rastvorljivosti u vodi lako može dospeti u podzemne vode što predstavlja ozbiljan ekološki problem (Mervosh i dr., 1995). Rezultati ispitivanja su pokazali da prisustvo klomazona u prirodnim vodama dovodi do poremećaja antioksidativnih procesa kod ribe *Rhamdia quelen* (Menezes i dr., 2011).

U cilju eliminacije klomazona iz vodene sredine ispitivana je kinetika i mehanizam razgradnje pomenutog herbicida. Tako na primer, autori David Gara i dr. (2009) su ispitivali indirektnu fotolizu klomazona u prisustvu persulfata i huminskih supstanci. U radu autora Zanella i dr. (2008) je proučavana kinetika i mehanizam direktne fotolize klomazona u bidestilovanoj i površinskoj vodi (u blizini polja zasađenih pirinčem) u prisustvu UV zračenja. Pokazalo se da je razgradnja klomazona efikasnija u bidestilovanoj nego u površinskoj vodi, što su autori objasnili prisustvom organskih i neorganskih materija koje ometaju razgradnju ispitivanog herbicida. U radu autora Tomco i Tjeerdema (2012) nađeno je da je anaerobna mikrobiološka razgradnja efikasnija metoda za uklanjanje klomazona od pomenutih direktne i indirektno fotolize. Međutim, jedan od nedostataka mikrobiološke razgradnje je osetljivost mikroorganizama na promenu temperature.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Hemikalije, rastvori i katalizatori

Herbicidi kvinmerak (98,2%), klomazon (98,8%), pikloram (99,4%), triklopir (99,8%) i klopiralid (99,4%), PESTANAL[®], analitički standardi proizvođača Riedel-de Haën, korišćeni su bez prethodnog prečišćavanja. Mekoprop (čistoće 98%) je dobijen od Hemijska industrija “Župa“, Kruševac. Komercijalni proizvod je prečišćen uobičajenom rekristalizacionom metodom iz rastvora voda–etanol (1:1, v/v). Čistoća prečišćenog MCPP je proverena i potvrđena pomoću ¹H NMR spektrometra (Bruker AC-250). Ostale hemikalije su korišćene bez prethodnog prečišćavanja i bile su čistoće *pro analysi*. Od hemikalija su korišćene: 35% HCl i 85% H₃PO₄, Lachema, Neratovice; NaOH i NaHCO₃, ZorkaPharm, Šabac; 30% H₂O₂, 99,5% sirćetna kiselina i 96% etanol, Centrohem, Stara Pazova; KBrO₃, (NH₄)₂S₂O₈, 60% HClO₄, 98,0%, mravlja kiselina i 99,9% dihlormetan, Merck Darmstadt; 99,8% acetonitril (ACN) i 99,9% metanol (MeOH) HPLC čistoće, J. T. Baker, Deventer; 99,9% teška voda (D₂O), Aldrich; huminska kiselina tehničke čistoće, Fluka; Aspirin[®], Bayer; Doxorubicin[®], Pharmachemie B.V. Haarlem; Gemzar[®], Lilly France S.A., Fegersheim; fetalni teleći serum (FCS), Roswell Park Memorial Institute (RPMI) i Dulbeco’s Modified Essential Medium (DMEM), PAA Laboratories GmbH, Pasing; penicilin i streptomycin, Galenika, Beograd; tripsin, Serva, Heidelberg; EDTA, HgCl₂ i trihlorsirćetna kiselina (TCA), Laphoma, Skoplje; tris(hidroksimetil)amino metan (TRIS), Sigma-Aldrich. Za pripremanje svih rastvora korišćena je dvaput destilovana voda (DDV).

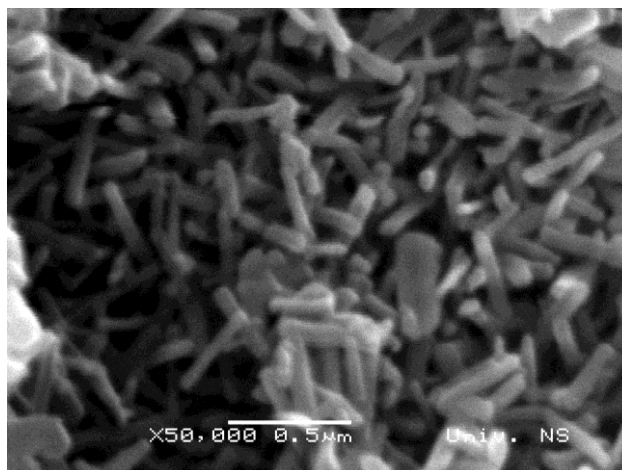
Osnovni rastvori kvinmeraka i klomazona (0,05 mmol/dm³), odnosno klopiralida, piklorama, triklopira i MCPP (1,00 mmol/dm³) su pripremljeni tako što je odmerena odgovarajuća masa supstanci na analitičkoj vagi i rastvorena u odgovarajućoj zapremini dvaput destilovane vode. Rastvori su bili zaštićeni od svetlosti. Pri ispitivanju fotoaktivnosti TiO₂ nanocevi početna koncentracija rastvora piklorama i mekopropa je iznosila 0,05 mmol/dm³. Pri određivanju intermedijera LC–ESI–MS/MS analizom

koncentracije rastvora kvinmeraka i klomazona su iznosile 0,50 mmol/dm³, a piklorama 1,50 mmol/dm³. Za ispitivanje mehanizma fotorazgradnje piklorama i klomazona ¹H NMR analizom, rastvori herbicida (1,50 mmol/dm³) su pripremljeni u D₂O. U eksperimentima u kojima je praćen uticaj početne koncentracije supstrata, osnovni rastvori su razblaživani da bi se dobile odgovarajuće koncentracije rastvora herbicida.

Za kalibraciju HPLC–DAD su pripremljeni standardni rastvori kvinmeraka i klomazona koncentracije od $2,5 \times 10^{-3}$ do $5,0 \times 10^{-2}$ mmol/dm³ odmeravanjem odgovarajuće zapremine osnovnog rastvora i razblaživanjem u odmernim sudovima. U slučaju piklorama taj opseg je iznosio od $6,3 \times 10^{-3}$ do $6,0 \times 10^{-2}$ mmol/dm³.

Uzorci rečne vode su uzimani iz Dunava (Novi Sad) u maju i oktobru 2010. i iz Tise (Segedin) u oktobru 2010. Podzemna voda (Novi Sad, Štrand) je uzorkovana u junu 2011. dok je termalna voda (Segedin) uzorkovana u oktobru 2010. Uzorci prirodnih voda su proceđeni kroz filter papir (Whatman, prečnik 125 nm, veličina pora 0,1 μm), dok je pijaća voda uzeta iz lokalne vodovodne mreže (Novi Sad). Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda i DDV su prikazane u tabeli 3.1.

Proučavana je fotokatalitička efikasnost sledećih komercijalnih nanomaterijala: TiO₂ Degussa P25 (75% anataze i 25% rutil-oblika, specifična površina 50 ± 15 m²/g, veličina čestica oko 20 nm), TiO₂ Wackherr (tabela 2.4), TiO₂ Aeroxide P25 (89% anataze i 11% rutil-oblika, specifična površina 50,6 m²/g, veličina čestica oko 25,4 nm) i TiO₂ Hombikat (Sigma-Aldrich). Sinteza i karakterizacija katalizatora TiO₂ rutil je opisana u radu autora Abazović i dr. (2009). TiO₂ nanocevi su sintetisane u Institutu za nuklearne nauke Vinča hidrotermalnom metodom u alkalnoj sredini na 120 °C u trajanju od 48 sati. Nakon toga nanocevi su ispirane vodenim rastvorom HCl i vodom sve do postizanja pH 7,0. TiO₂ nanocevi su odvojene centrifugiranjem od rastvora i sušene u sušnici na 70 °C do konstantne mase. Suvi prah se nakon toga kalcinisao na odgovarajućoj temperaturi (400, 500, 600, 700 i 800 °C) u trajanju od 2 sata. Morfologija čestica katalizatora TiO₂ nanocevi je određena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) (slika 3.1). Čestice prevučene zlatom su posmatrane na skenirajućem elektronskom mikroskopu tip JSM-6460LV JOEL sa radnim naponom od 25 keV.



Slika 3.1. SEM snimak katalizatora TiO₂ nanocevi koji je kalcinisan na 700 °C

3.2. Proces fotorazgradnje

U fotohemijisku ćeliju (ukupne zapremine oko 40 cm³, debljina sloja tečnosti 35 mm), napravljenu od pireks stakla sa dvostrukim zidovima, odmereno je 20 cm³ rastvora ispitivanog jedinjenja. U eksperimentima je korišćena suspenzija odgovarajućih katalizatora čije masene koncentracije su iznosile: 0,25 mg/cm³ (kvinmerak), 0,50 mg/cm³ (klomazon) i 2,00 mg/cm³ (klopiralid i pikloram) za TiO₂ Degussa P25, zatim 2,00 mg/cm³ za TiO₂ Wackherr, 0,50 mg/cm³ za TiO₂ Aeroxide P25, TiO₂ Hombikat i TiO₂ rutil i 1,00 mg/cm³ za TiO₂ nanocevi, osim u slučajevima kada je praćen uticaj masene koncentracije odgovarajućeg katalizatora na brzinu fotorazgradnje herbicida.

Rastvor je u svim slučajevima pre ozračivanja sonifikovan u mraku u ultrazvučnom kupatilu 15 min (ultrazvučna frekvencija 50 Hz), da bi veličina čestica katalizatora bila uniformna i da bi se dostigla adsorpciona ravnoteža. Sud za ozračivanje je zatim postavljen na magnetnu mešalicu i termostatiran na odgovarajuću temperaturu uz mešanje u struji kiseonika (slika 3.2). Tokom ozračivanja rastvor je mešan na magnetnoj mešalici, a nastavljeno je i provođenje struje kiseonika (3,0 cm³/min), čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom ozračivanja. Ozračivanje je izvođeno uglavnom na 25 i 40 ± 0,2 °C, osim u eksperimentima gde je praćen uticaj temperature na efikasnost fotorazgradnje. Kao izvor veštačkog UV zračenja korišćena je živina lampa visokog pritiska (Philips, HPL-N, 125 W sa emisionim trakama u oblasti UV zračenja na 304, 314, 335 i 366 nm i emisionim maksimumom na 366 nm) sa odgovarajućim konkavnim ogledalom. Pored toga, kao veštački izvor vidljive svetlosti korišćena je i halogena lampa

(Philips, 50 W). Da bi se obezbedilo zračenje čija je $\lambda \geq 400$ nm uz primenu halogene lampe korišćen je odgovarajući optički filter. Intenzitet živine i halogene lampe određeni su aktinometrijskim postupkom i iznosili su $8,8 \times 10^{-9}$ Einstein/(cm³ min), odnosno $1,7 \times 10^{-9}$ Einstein/(cm³ min).

Kao prirodni izvor zračenja je korišćena sunčeva svetlost. Da bi se ispitala stabilnost rastvora kvinmeraka i klomazona eksperimenti su izvođeni pri dnevnoj svetlosti na temperaturi 23 ± 2 °C kao i u mraku tokom čitavog dana, u prisustvu/odsustvu katalizatora od januara do maja 2009. za kvinmerak, odnosno od aprila do avgusta 2010. za klomazon.

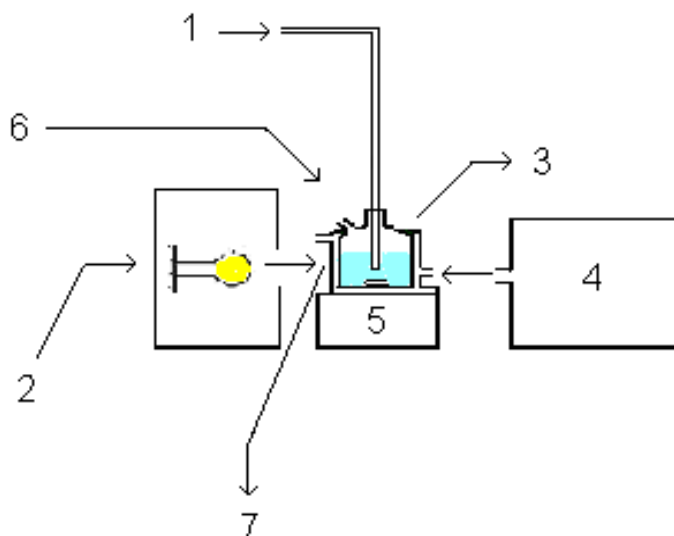
Eksperimenti direktne fotolize izvođeni su pri istim uslovima kao i fotokatalitička razgradnja, ali bez dodatka katalizatora.

U eksperimentima u kojima je ispitivan uticaj hvatača •OH-radikala, dodato je 400 μ l etanola, tako da je njegova koncentracija iznosila 0,34 mol/dm³ i proces ozračivanja je nastavljen po standardnoj proceduri.

Svi eksperimenti su izvođeni pri prirodnom pH (3,6 za kvinmerak; 5,5 za klomazon; 3,2 za pikloram; 3,5 za klopuralid), osim u eksperimentima gde je praćen uticaj pH na efikasnost fotorazgradnje. Pri ispitivanju uticaja početnog pH na kinetiku fotorazgradnje ispitivanih herbicida, pripremljeni su rastvori odgovarajućih pH-vrednosti dodavanjem vodenog rastvora HClO₄ (1,0 mol/dm³), odnosno NaOH (0,1 mol/dm³).

Uticaj elektron-akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ispitan je tako što je u reakcionu smešu koja je pripremljena standardnom procedurom, dodata odgovarajuća količina H₂O₂, KBrO₃ ili (NH₄)₂S₂O₈, a zatim je tako pripremljen rastvor ozračivan uz konstantno provođenje struje kiseonika.

Uticaj HCO₃⁻ i huminske kiseline je ispitan tako što je u reakcionu smešu pojedinačno dodata jednaka količina pomenutog anjona i huminske kiseline, koja je prisutna i u prirodnim vodama.



Slika 3.2. Aparatura za ozračivanje; (1) ulaz za kiseonik; (2) žvina lampa visokog pritiska/halogeni lampa; (3) fotoćelija sa dvostrukim zidom; (4) cirkularni termostat; (5) magnetna mešalica; (6) otvor za uzimanje uzorka i merenje pH; (7) ravan zid ćelije (Abramović i dr., 2013)

3.3. Analitičke metode

Za *tečno-hromatografsko (HPLC–DAD)* praćenje toka razgradnje kvinmeraka i klomazona u prisustvu TiO_2 Degussa P25, uzimani su alikvoti od $0,5 \text{ cm}^3$ reakcione smeše na početku eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja (promena zapremine do 10%). U slučaju razgradnje klopivalida i piklorama u prisustvu TiO_2 Wackherr i Degussa P25 uzimani su alikvoti od $0,5 \text{ cm}^3$, a zatim je dodato po 5 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvora HCl i tako dobijeni rastvori su razblaživani dvaput destilovanom vodom do 10 cm^3 . S obzirom da su isti uzorci korišćeni i za spektrofotometrijsko merenje bilo je potrebno podesiti pH dodatkom kiseline, da bi se dobio UV spektar jedinjenja sa dobro definisanim maksimumom. U slučaju razgradnje mekopropa i triklopira u prisustvu navedenih katalizatora uzimani su alikvoti od $0,5 \text{ cm}^3$ koji su zatim razblaživani sa dvaput destilovanom vodom do 10 cm^3 . Za HPLC–DAD praćenje fotorazgradnje klomazona, piklorama i mekopropa primenom TiO_2 nanocevi, uzorci su uzimani na isti način kao i u slučaju razgradnje kvinmeraka i klomazona u prisustvu TiO_2 Degussa P25. Suspenzije koje su sadržale katalizator procedene su kroz membranske filtre Millipore (Millex-GV, $0,22 \mu\text{m}$). Eksperimentalno je potvrđeno da se herbicid ne adsorbuje na filteru. Nakon toga, injektovano je $20 \mu\text{l}$ uzorka i analizirano na tečnom hromatografu Agilent Technologies

1100 Series sa UV/vis DAD detektorom i kolonom Zorbax Eclips XDB-C18 (150 mm×4,6 mm i.d., veličina čestica 5 μm, 25 °C). Kao mobilna faza korišćena je smeša ACN i vode: (50 : 50 (v/v), pH 2,68 za kvinmerak i MCPP; 60 : 40, (v/v), pH 3,97 za klomazon; 30 : 70 (v/v), pH 2,56 za klopivalid i pikloram; 40 : 60 (v/v), pH 2,62 za triklopir), pri čemu je voda zakiseljena 85% fosfornom kiselinom čiji je maseni udeo nakon toga iznosio 0,1%. Protok je iznosio 1 cm³/min, radna temperatura 25 °C, a hromatogrami su snimani na nekoliko talasnih dužina da bi se pratilo nestajanje polaznog jedinjenja i nastajanje intermedijera:

- 224 (apsorpcioni maksimum), 228, 230 i 280 nm za kvinmerak,
- 210 (apsorpcioni maksimum), 220, 230 i 280 nm za klomazon,
- 205, 224 (apsorpcioni maksimumi), 250, 265, 280 nm za pikloram,
- 228, 230 (apsorpcioni maksimumi), 275 i 280 nm za triklopir,
- 228 (apsorpcioni maksimum), 230, 275, 280 nm za MCPP i
- 210, 225 (apsorpcioni maksimumi), 260, 270 i 280 nm za klopivalid.

Reproduktivnost ponovljenih proba iznosila je oko 5–10%.

Uzorci piklorama, triklopira i mekopropa za *spektrofotometrijsku analizu* pripremani su na isti način kao i za HPLC–DAD praćenje kinetike razgradnje u prisustvu TiO₂ Wackherr. Spektri tako dobijenih rastvora snimani su u kvarcnoj kivetici (dužina optičkog puta 1 cm) na spektrofotometru T80+UV–vis (UK) (širina proreza 2 nm) u oblasti talasnih dužina od 200 do 400 nm. Za obradu podataka je korišćen softverski program UV Win 5. Kinetika razgradnje piklorama i triklopira praćena je na 224, odnosno na 230 nm, a u slučaju mekopropa na 228 nm.

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

U slučaju fotorazgradnje kvinmeraka i klomazona u prisustvu TiO₂ Degussa P25, uzorci za *jonsku hromatografiju* su pripremani tako što je uzimano 3 cm³ reakcione smeše pre početka ozračivanja i u odgovarajućim vremenskim intervalima tokom ozračivanja, pri čemu je za svako vreme ozračivanja rađena posebna proba. Za praćenje razgradnje piklorama u prisustvu TiO₂ Wackherr uzimani su alikvoti od 0,5 cm³, koji su zatim razblaživani dvaput destilovanom vodom do 10 cm³. Nakon toga su uzorci proceđeni kroz membranske filtre i analizirani primenom jonskog hromatografa Dionex ICS 3000 Reagent-Free IC. Za određivanje anjona korišćena je IonPac AS18 analitička kolona (250

mm×4 mm i.d., prečnik zrna 8 μm) sa konduktometrijskim detektorom. Kao mobilna faza korišćen je rastvor KOH (20–40 mmol/dm³), a protok je iznosio 1 cm³/min. Katjoni su određivani korišćenjem IonPac CS12A analitičke kolone (250 mm×4 mm i.d., prečnik zrna 7,5 μm) i konduktometrijskog detektora. Kao mobilna faza korišćen je 40 mmol/dm³ rastvor metan-sulfonske kiseline, a protok je iznosio 1 cm³/min.

Za određivanje **ukupnog organskog ugljenika (TOC)** kod fotorazgradnje 0,05 mmol/dm³ rastvora kvinmeraka, klomazona, piklorama i mekopropa uzimani su alikvoti od 10 cm³ pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja (za svako vreme ozračivanja rađena je posebna proba), koji su zatim razblaživani u odmernom sudu od 25 cm³ dvaput destilovanom vodom. U slučaju razgradnje klopivalida, piklorama, triklopira i mekopropa, kada je koncentracija rastvora herbicida iznosila 1,00 mmol/dm³, uzimani su alikvoti od 0,5 cm³ pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja, koji su zatim razblaživani dvaput destilovanom vodom u odmernom sudu od 25 cm³. Dobijeni uzorci su procedeni i snimani korišćenjem instrumenta Elementar Liqui TOC II. Neposredno pre određivanja TOC-a u slepu probu i u uzorke je dodato po 0,05 cm³ 35% HCl.

U svim slučajevima koeficijent korelacije za kalibracione krive je iznosio preko 0,99.

Pri izračunavanju tačaka svih kinetičkih krivih nije uzeta u obzir adsorpcija supstrata na katalizatoru. Iz nagiba krivih koje predstavljaju zavisnost $\ln c$ (supstrata) u funkciji t (ozračivanja) primenom linearne regresije krivih (metoda najmanjih kvadrata), izračunate su vrednosti za konstantu brzine reakcije (k'). Množenjem vrednosti za k' sa početnom koncentracijom supstrata izračunate su odgovarajuće brzine (R) fotorazgradnje.

Za ¹H NMR analizu pripremljeni su rastvori klomazona i piklorama koncentracije 1,50 mmol/dm³ u D₂O. Za praćenje toka fotorazgradnje klomazona i piklorama su uzimani alikvoti od 1 cm³ reakcione smeše pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima. Nakon toga uzorci su procedeni i analizirani korišćenjem instrumenta Bruker AC-250.

Za određivanje intermedijera GC-MS analizom, pripremljen je rastvor piklorama koncentracije 1,50 mmol/dm³. Nakon ozračivanja probe, katalizator TiO₂ Wackherr je odvojen ceđenjem. Filtrat je ekstrahovan dihlormetanom i uparen do suva. Suv uzorak je rastvoren u 1 cm³ dihlormetana, a nakon 5 min mućkanja na sobnoj temperaturi je prenet u vijalu. Zatim je injektovano 2 μl uzorka (bez razdeljivanja tj. u splitless režimu rada) i analizirano u kapilarnom gasnom hromatografu Agilent 6890 kuplovan sa masenim

spektrometrom (Agilent 5973 inert). Sistem za injektovanje je bio Gerstel CIS4 PTV. Početna temperatura injektovanja uzorka je bila 50 °C; porast temperature brzinom 10 °C/s; maksimalna temperatura 300 °C je držana 10 min. Za analizu je korišćena kapilarna kolona HP-5MS (30 m×0,25 mm×0,25 µm debljina sloja stacionarne faze). Početna temperatura kolone je bila 50 °C i rasla je brzinom 15 °C/min da bi na kraju iznosila 320 °C. Kao gas nosač korišćen je helijum visoke čistoće (1,0 cm³/min; SIAD, Bergamo, Italija). Primenjena je elektronska jonizacija, a maseni spektrometar je radio u scan režimu rada. Za identifikaciju spektara korišćen je Wiley 7n library (Agilent Part No. G1035B).

Za određivanje intermedijera primenom *LC-ESI-MS/MS* pripremljeni su rastvori klomazona i kvinmeraka koncentracije 0,50 mmol/dm³. Alikvoti su uzimani na početku eksperimenta i u određenim vremenskim intervalima tokom ozračivanja, a nakon toga su profiltrirani da bi se odvojile čestice katalizatora TiO₂ Degussa P25. Zatim je injektovano po 20 µl uzorka i analizirano na Agilent Technologies 1200 series HPLC sa Agilent Technologies 6410 series ESI triple-quadrupole MS/MS i Agilent MassHunter B.03.03 softverom. Komponente su razdvojene na Agilent Technologies Zorbax XDB-C18 koloni (50 mm×4,6 mm i.d., veličina čestica 1,8 µm, 50 °C). Kao mobilna faza (protok 1,0 cm³/min) korišćena je smeša MeOH i vode sa 0,05% (v/v) mravlje kiseline (gradijent: 0 min 30% MeOH, 6–7 min 70% MeOH i post time 2 min). Elektrosprej jonizaciona tehnika je korišćena za jonizaciju analita sa azotom kao sredstvom za sušenje rastvarača (temperatura 350 °C, protok 9 dm³/min) i gas za raspršivanje (40 psi), uz napon na kapilari od 4,0 kV. Azot visoke čistoće je korišćen kao kolizioni gas kod MS/MS eksperimenata. MS/MS scan¹ režim rada (m/z opseg 120–600, vreme skeniranja 200 ms, napon fragmentora 100 V) u oba polariteta je korišćen da bi se odredili prekursor-joni za klomazon i kvinmerak i svaki njihov intermedijer razgradnje, kao i da bi se odredila raspodela izotopskih pikova za klomazon (tabela 3.2) i kvinmerak (tabela 3.3). Zatim, da bi se ispitala struktura svakog intermedijera razgradnje, korišćeno je skeniranje produkt-jona (eng. product ion scan)² MS/MS (napon fragmentora 100 V, vreme skeniranja 200 ms, koliziona energija 0–30 V sa inkrementima od 10 V). Na kraju, u cilju praćenja kinetike fotorazgradnje je korišćen režim rada višestruke reakcije (eng. multiple reaction monitoring³, MRM) za snimanje hromatograma željenih jedinjenja i određivanje površine

¹ Transmisija na prvom kvadrupolu, isključena koliziona ćelija, scan na trećem kvadrupolu.

² SIM (Selected Ion Monitoring) na prvom kvadrupolu, koliziona ćelija uključena, scan na trećem kvadrupolu

³ SIM na prvom kvadrupolu, uključena koliziona ćelija, SIM na trećem kvadrupolu.

pod pikom, tj. količine pojedinih intermedijera.

U slučaju fotokatalitičke razgradnje klopivalida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) kao mobilna faza (protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$) korišćena je smeša MeOH i vode sa 0,05% (v/v) mravlje kiseline (gradijent: 0 min 30% MeOH, 12 min 100% MeOH i post time 3 min). Injektovano je 20 μl uzorka. Elektrosprej jonizaciona tehnika je korišćena za jonizaciju analita sa azotom (temperatura $350 \text{ }^\circ\text{C}$, protok $10 \text{ dm}^3/\text{min}$) kao raspršivačem (45 psi), uz napon na kapilari od 4,0 kV. Azot visoke čistoće je korišćen kao kolizioni gas kod MS/MS eksperimenata. MS/MS scan režim rada (m/z opseg 100–800, vreme skeniranja 100 ms, napon fragmentora 100 V) je korišćen da bi se odredili prekursor-joni kako za klopivalid tako i za svaki proizvod razgradnje i da bi se odredila raspodela izotopskih pikova (tabela 3.4). Zatim, da bi se ispitala struktura svakog intermedijera razgradnje, korišćen je skenirajući produkt-jon MS/MS režim rada (napon fragmentora 100 V, vreme skeniranja 100 ms, koliziona energija 0–40 V sa inkrementima od 10 V).

Za praćenje razgradnje $1,50 \text{ mmol/dm}^3$ piklorama injektovano je po 10 μl uzorka. Komponente su razdvojene na Agilent Technologies Zorbax SB-C18 koloni ($30 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm}$ i.d., veličina čestica $3,5 \text{ }\mu\text{m}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Kao mobilna faza (protok $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$) korišćena je smeša ACN i vode sa 1% (v/v) mravlje kiseline (gradijent: 0 min 10% ACN, 2 min 90% ACN i 6 min 90% ACN, post time 3 min). Elektrosprej jonizaciona tehnika je korišćena za jonizaciju analita sa azotom kao sredstvom za isparavanje rastvarača (temperatura $350 \text{ }^\circ\text{C}$, protok $9 \text{ dm}^3/\text{min}$) i gas za raspršivanje (35 psi), uz napon na kapilari od 4,0 kV. Azot visoke čistoće je korišćen kao kolizioni gas kod MS/MS eksperimenata. MS/MS scan režim rada (m/z opseg 100–600, vreme skeniranja 250 ms, napon fragmentora 80 V) je korišćen da bi se odredili prekursor-joni kako za pikloram tako i za svaki proizvod razgradnje i da bi se odredila raspodela izotopskih pikova.

Za kompjutersko modelovanje molekulskih struktura ispitivanih herbicida korišćen je program Hyperchem 8.0.6 (Hypercube Inc.). Geometrijskom optimizacijom 2D strukture molekula izračunati su pozitivni i negativni elektrostatički potencijali za najstabilniju konformaciju jedinjenja. Za optimizaciju molekula je korišćena AM1 semi-empiriska metoda.

Za ispitivanje *citotoksičnog efekta na rast ćelijskih linija* uzimani su alikvoti od po 2 cm^3 suspenzije klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja. U slučaju klopivalida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) uzimani su alikvoti od $0,5 \text{ cm}^3$, koji su zatim razblaživani sa dvaput destilovanom vodom

do 10 cm³. Uzorci su potom proceđeni kroz membranske filtre Millipore (Millex-GV, 0,22 μm). Ćelijske linije epitelni karcinom jetre pacova (H-4-II-E) i humani fetalni fibroblasti pluća (MRC-5) (tabela 3.5) su kultivisane u RPMI 1640 (H-4-II-E) i DMEM sa dodatkom 10% FCS, 100 μg/cm³ streptomicina i 100 IU/cm³ penicilina u posudu površine 25 cm², na 37 °C u atmosferi 5% CO₂, pri visokoj relativnoj vlažnosti vazduha. Obe ćelijske linije su adherentne (tabela 3.5), a subkultivisane su dvaput nedeljno (upotrebom 0,1% tripsina u 0,04% EDTA) i tretirane u logaritamskoj fazi rasta.

Pet dvostrukih serijskih razblaženja su pripremljeni od uzoraka dobijenih pre početka i tokom fotorazgradnje, razblaživanjem sa DDV. Od ovih rastvora 20 μl je dodato u 180 μl medijuma sa testiranim ćelijskim kulturama, tako da je razblaženje iznosilo od 10–160. Konačna koncentracija klomazona, odnosno klopivalida je bila u opsegu od 6,25 do 100 μmol/dm³. Uzorak za kontrolu je pripremljen dodavanjem 20 μl DDV u 180 μl medijuma sa testiranim kulturama ćelijama. Za slepu probu je pripremljeno 20 cm³ suspenzije katalizatora TiO₂ Degussa P25 (0,50 mg/cm³), odnosno TiO₂ Wackherr (2,00 mg/cm³) u DDV u odsustvu herbicida. Nakon sonifikovanja u mraku u ultrazvučnom kupatilu 15 min, rastvori koji su sadržali katalizator su proceđeni kroz pomenute membranske filtre. Dobijeni rezultati za toksičnost su upoređeni sa toksičnim efektom standardnih rastvora: Aspirina[®], citotoksičnih lekova (Doxorubicin[®] i Gemzar[®]) i HgCl₂ na istim ćelijskim linijama (tabela 3.6).

Ćelijski rast je kvantifikovan kolorimetrijski sa sulforodamin B (SRB) testom (Skehan i dr., 1990; Četojević-Simin i dr., 2012). Podaci su predstavljeni kao srednja vrednost ± SD dva eksperimenta, svaki u kvadriplikatu (n = 8).

IC₅₀ vrednosti su izračunate korišćenjem programa Calcsyn za Windows (Verzija 1.1.0.0.; Biosoft).

Tabela 3.1. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda

Parametar	Tip vode						
	DDV	Tisa	Dunav (oktobar, 2010.)	Termalna	Podzemna	Dunav (maj, 2010.)	Pijaća
pH	6,50	7,75	7,70	8,65	7,20	7,8	7,3
Električna provodljivost na 25 °C (µS/cm)	2,9	570	380	1415	1206	365	516
TOC (mg/dm ³)	1,04	4,71	4,07	6,04	2,92	5,60	1,80
HCO ₃ ⁻ (mg/dm ³)	8,07	249	232	955	768	182,3	284,8
Fluoridi (mg/dm ³)	<DL	0,31	0,26	1,61	<DL	<0,001	0,13
Hloridi (mg/dm ³)	0,07	33,52	21,07	39,83	57,76	14,7	16,5
Bromidi (mg/dm ³)	<DL	0,06	0,02	9,22	<DL	0,05	<0,005
Nitrati (mg/dm ³)	0,09	1,94	3,11	<DL	<DL	6,39	1,87
Nitriti (mg/dm ³)	<DL	<DL	0,17	<DL	<DL	0,25	<0,01
Sulfati (mg/dm ³)	<DL	63,17	36,49	0,23	131,64	32,6	35,0
Litijum (mg/dm ³)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<0,003	<0,005

Tabela 3.1. Nastavak

Fosfati (mg/dm ³)	<DL	4,54	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Kalijum (mg/dm ³)	0,03	5,39	3,689	9,161	3,41	4,27	3,75
Natrijum (mg/dm ³)	0,001	39,68	19,03	400	74,05	12,5	19,2
Magnezijum (mg/dm ³)	0,007	17,64	19,65	0,4619	55,12	13,1	20,3
Kalcijum (mg/dm ³)	0,03	64,5	63,3	1,925	115,73	53,9	70,49
Amonijum (mg/dm ³)	<DL	0,095	0,04	<DL	<DL	0,05	<0,03

Tabela 3.2. MS/MS fragmentacija intermedijera klomazona dobijena za tri kolizije energije. Kolizije energije i produkt-joni su odabrani MRM MS/MS metodom

Analit	Retenciono vreme (min)	M_{mi}^* (g/mol)	Režim rada	Prekursor-jon m/z	Kolizijska energija (V)	Produkt-joni (m/z , % rel. udeo)
1	3,97	243	PI**	244	0	244 (100), 125 (10)
					10	244 (13), 212 (29), 182 (40), 125 (100)
					20	183 (7), 125 (100)
			NI***	242	30	125 (100),
					0	242 (100), 198 (27), 143 (8), 124 (19)
					10	198 (100), 168 (9), 142 (14), 124 (94), 114 (79)
2	3,60	255	PI	256	20	114 (100)
					0	256 (100), 141 (13)
					10	256 (21), 141 (100)
			NI	254	20	141 (100)
						Nije bilo moguće dobiti podatke u NI MS/MS spektru za jedinjenje 2, zbog slabog intenziteta .
3	4,06	255	PI	256	0	256 (63), 141 (100), 128 (14)
					10	141 (100)
			NI	254	0	254 (28), 114 (100)
					10	114 (100)

Tabela 3.2. Nastavak

4	4,53	255	PI	256	0	256 (100), 141 (10)	
					10	256 (26), 141 (100)	
					20	141 (100)	
			NI		254	0	254 (100), 182 (5)
						10	254 (100), 182 (13), 166 (57), 146 (43)
						20	166 (100), 146 (23), 140 (28)
5	4,68	255	PI	256		30	166 (48), 146 (100), 118 (49)
						0	256 (100), 141 (25), 128 (6), 116 (5)
						10	256 (7), 141 (100), 128 (5), 116 (22)
			NI		254	20	141 (100), 116 (28)
						30	141 (100), 116 (35), 113 (7)
						0	254 (74), 154 (100), 114 (7)
			10	114 (100)			

*Monoizotopska masa

**Pozitivna jonizacija

***Negativna jonizacija

Tabela 3.3. MS/MS fragmentacija kvinmeraka i njegovih intermedijera dobijena za tri kolizije energije. Kolizije energije i produkt-joni su odabrani MRM MS/MS metodom

Analit	Retenciono vreme (min)	M_{mi} (g/mol)	UV max. (nm)	Režim rada	Prekursor-jon m/z	Koliziona energija (V)	Produkt-joni (m/z , % rel. udeo)
Kvinmerak	2,26	221	217, 314sh, 325	PI	222	0	222 (100), 204 (38)
						10	204 (100)
						20	204 (100)
						30	204 (52), 176 (44), 149 (60), 141 (100), 140 (51)
1	2,70	207	250, 272	PI	208	0	208 (100)
						10	208 (100)
						20	208 (100), 116 (46)
						30	208 (24), 116 (100)
2	0,61	225	240, 280	PI	226	0	226 (100)
						10	226 (65), 208 (100), 190 (24), 180 (20), 162 (76), 134 (35)
						20	162 (83), 148 (22), 134 (100), 120 (21), 106 (39)
						30	162 (33), 134 (88), 106 (100)
3	1,13	237	223, 248, 330, 340	PI	238	0	238 (100), 220 (20)
						10	220 (100)
						20	220 (100)
						30	220 (100), 192 (34), 164 (30), 128 (24)
				NI	236	0	236 (52), 192 (100)
						10	192 (100)
						20	192 (100), 156 (40)
						30	192 (49), 156 (100)
4	1,20	237	~325	PI	238	0	238 (100), 221 (31)
						10	220 (100)
						20	220 (100)
						30	220 (46), 162 (100)

Tabela 3.3. Nastavak

5	1,44	237	236, 252, 300	PI	238	0	238 (100), 220 (43)
						10	220 (100)
						20	220 (100), 164 (15)
						30	220 (40), 164 (100), 127 (34)
6	2,10	237	250, 326	PI	238	0	238 (100), 220 (39)
						10	220 (100)
						20	220 (100)
						30	220 (100), 192 (23), 164 (28), 157 (26), 156 (28), 137 (20), 128 (45)
				NI	236	0	236 (100)
						10	236 (38), 192 (100)
						20	192 (100), 156 (48)
						30	192 (40), 156 (100), 128 (68)
7	0,83	241	264	NI	240	0	240 (24), 196 (29), 154 (100)
						10	154 (100), 126 (28)
						20	154 (90), 126 (100)
						30	126 (100)
8	0,58	255	278	PI	256	0	256 (100)
						10	256 (79), 238 (100), 220 (30), 210 (21)
						20	238 (50), 220 (28), 210 (35), 192 (78), 174 (100), 164 (82), 146 (82), 118 (39)
						30	192 (29), 174 (33), 164 (100), 146 (83), 128 (25), 128 (25), 118 (70)
				NI	254	0	254 (37), 192 (100)
						10	192 (75), 164 (23), 148 (46), 120 (100)
						20	120 (100)
						30	120 (100)

Tabela 3.4. MS/MS fragmentacija klopivalida i njegovih intermedijera dobijena za četiri kolizione energije. Kolizione energije i produkt-joni su odabrani MRM MS/MS metodom

Analit	Retenciono vreme (min)	M_{mi} (g/mol)	UV max. (nm)	Režim rada	Prekursor - jon m/z	Koliziona energija (V)	Produkt-joni (m/z , % rel. udeo)
1 Klopivalid	1,16	191	222, 281	NI	190	0	190 (82), 146 (100)
						10	146 (100)
						20	146 (100)
2	0,81	223	216, 278	NI	222	0	222 (51), 178 (100)
						10	178 (100), 142 (48), 106 (11)
						20	178 (71), 142 (100), 106 (40)
						30	142 (29), 106 (100), 78 (61), 66 (50)
3 *	2,31	163	235, 315	PI	164	0	164 (100)
						10	164 (100), 146 (5), 124 (31)
						20	164 (43), 146 (86), 128 (100), 110 (37), 100 (26), 73 (78)
				NI	162	30	146 (37), 128 (10), 110 (93), 75 (9), 73 (100), 62 (6)
						40	110 (79), 75 (34), 73 (100), 62 (11)
						0	162 (100)
						10	162 (100)
4 *	1,39	207	204, 248, 295	PI	208	0	208 (3), 190 (100)
						10	190 (100), 162 (42)
						20	190 (14), 162 (100), 107 (25)
						30	162 (45), 134 (9), 107 (100), 98 (15)
				NI	206	40	107 (100), 98 (15)
						0	206 (100), 162 (36)
						10	206 (12), 162 (100), 90 (11)
						20	162 (100), 126 (12), 90 (95), 62 (11)
						30	162 (7), 90 (100), 62 (94)

Tabela 3.4. Nastavak

5	1,57	173	233, 307	NI	172	0	172 (100), 128 (9)
						10	172 (54), 128 (100)
						20	128 (100)
6	1,65	179	~227sh, 310, ~350sh	PI	180	0	180 (100)
						10	180 (100), 162 (6), 144 (11), 88 (12)
						20	180 (69), 162 (52), 144 (29), 107 (50), 98 (7), 89 (12), 88 (100)
						30	162 (9), 107 (100), 89 (9), 88 (53)
						40	107 (100), 98 (10), 89 (15), 88 (39), 72 (7), 53 (7), 52 (13)
							NI
7 *	0,85	207	220, 265, 312–320**	PI	208	10	178 (100), 142 (51), 78 (21)
						20	78 (100)
						0	208 (100), 190 (24)
						10	190 (100), 162 (57)
						20	190 (12), 162 (100), 134 (11), 107 (59)
						30	162 (18), 107 (100)
						40	134 (10), 107 (100), 98 (7), 83 (8)
	NI	206	0	206 (92), 162 (100)			
			10	162 (100), 126 (23), 90 (7)			
			20	162 (45), 126 (76), 98 (52), 90 (100)			
			30	126 (5), 98 (75), 90 (100), 66 (8), 62 (49)			

* ranije identifikovani

** razvučen spektar

Tabela 3.5. Osnovne karakteristike ćelijskih linija

Ćelijska linija	Kataloški broj	Vrsta (Species)	Organ	Histološki tip/obolenje	Afinitet za podlogu	Vreme udvajanja (h)*
H-4-II-E	ATCC** CRL-1548	<i>Rattus norvegicus</i> (pacov)	Jetra	epitelne/hepatom	Adherentne	19
MRC-5	ATCC** CCL-171	<i>Homo sapiens</i> (čovjek)	Pluća	fetalni fibroblasti/zdravo tkivo	Adherentne	27

*Vreme potrebno da se broj ćelija uveća dva puta

**American Type Culture Collection

Tabela 3.6. IC_{50} vrednosti za Aspirin[®], Doxorubicin[®], Gemzar[®] i HgCl₂ na ispitivanim ćelijskim linijama

Ćelijska linija	IC_{50} ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)*			
	Aspirin [®]	Doxorubicin [®]	Gemzar [®]	HgCl ₂
H-4-II-E	>5551	0,272	0,004	3,189
MRC-5	>5551	0,408	0,384	69,578

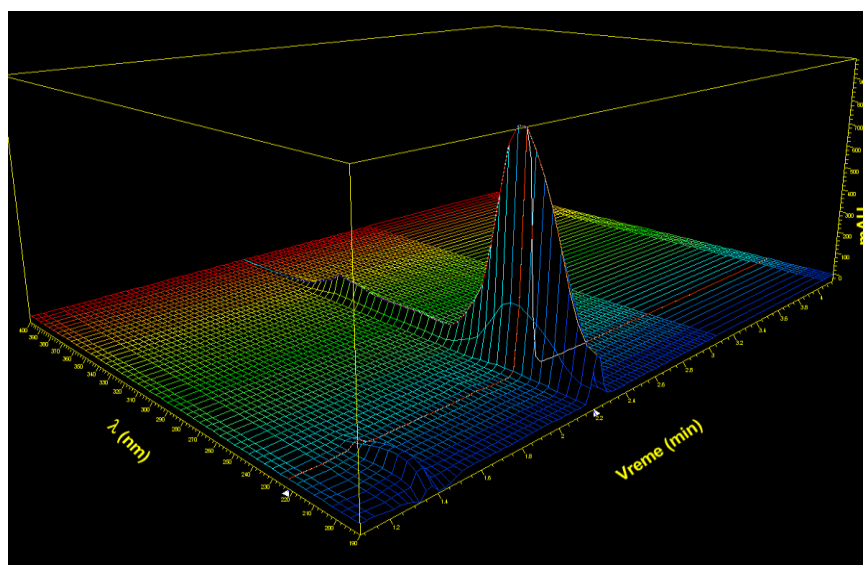
*Koncentracija standardnih rastvora potrebna da se broj ćelija smanji dva puta

4. REZULTATI I DISKUSIJA

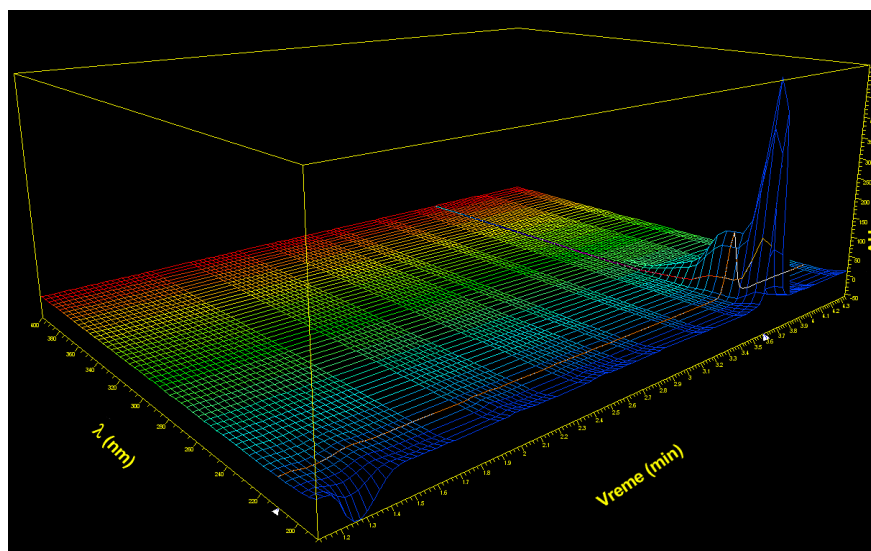
4.1. Fotokatalitička aktivnost TiO₂ Degussa P25

4.1.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada

Pre nego što se pristupilo praćenju kinetike fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka i klomazona, optimizovani su eksperimentalni uslovi tečno-hromatografskog razdvajanja analita. Kao što se može videti iz 3D hromatograma kvinmeraka apsorpcioni maksimum je na 224 nm (slika 4.1) dok je u slučaju klomazona na 210 nm (slika 4.2).

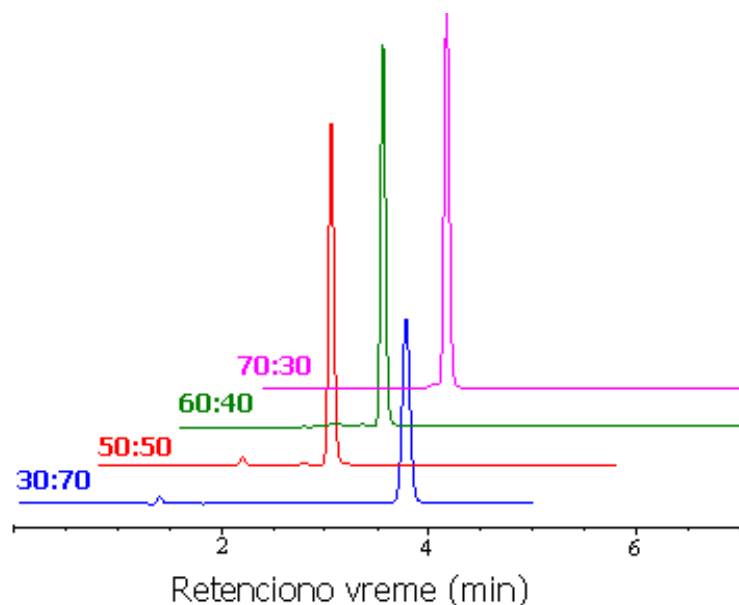


Slika 4.1. 3D hromatogram rastvora kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$); mobilna faza ACN : voda = 50 : 50 (v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$



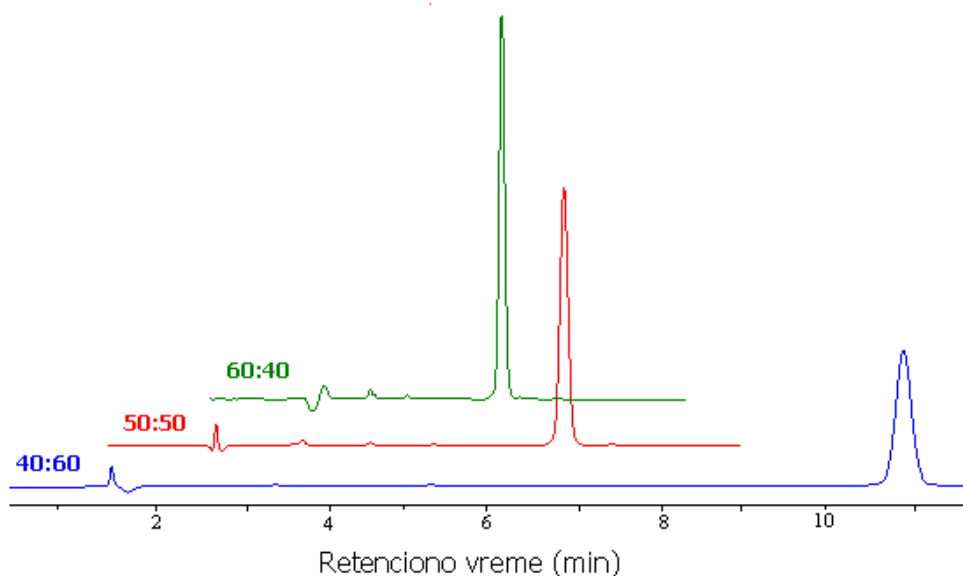
Slika 4.2. 3D hromatogram rastvora klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$); mobilna faza ACN : voda = 60 : 40 (v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$

Isto tako, ispitan je uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma, tj. na efikasnost razdvajanja (slika 4.3). Sastav mobilne faze ACN : voda je variran u različitim zapreminskim odnosima. Kao što se može videti, u slučaju kvinmeraka primenom mobilne faze ACN : voda = 50 : 50 (v/v) dobijen je oštar i dobro definisan pik.



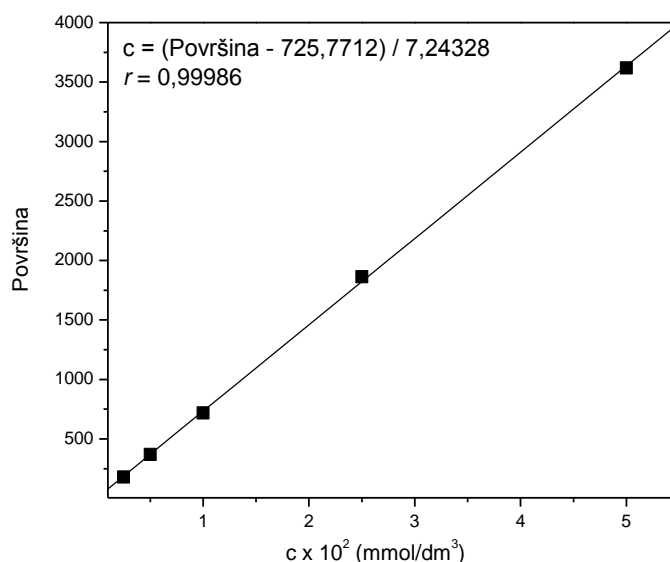
Slika 4.3. Uticaj sastava mobilne faze ACN : voda (v/v) na izgled hromatograma za kvinmerak ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\lambda_{\text{det}} = 224 \text{ nm}$

U slučaju klomazona nađeno je da je optimalan sastav mobilne faze ACN : voda = 60 : 40 (v/v) (slika 4.4).



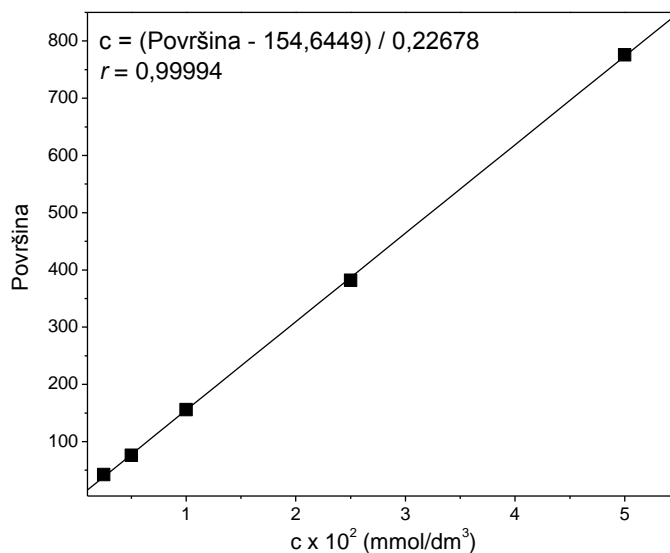
Slika 4.4. Uticaj sastava mobilne faze ACN : voda (v/v) na izgled hromatograma za klomazon ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\lambda_{\text{det}} = 210 \text{ nm}$

Nakon izbora optimalnih uslova rada, izvršena je kalibracija instrumenta u opsegu koncentracija kvinmeraka od $0,25 \times 10^{-2}$ do $5,0 \times 10^{-2} \text{ mmol/dm}^3$ na 224 nm (slika 4.5).



Slika 4.5. Kalibraciona kriva za određivanje kvinmeraka primenom tečne hromatografije; mobilna faza ACN : voda = 50 : 50 (v/v); protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\lambda_{\text{det}} = 224 \text{ nm}$; retenciono vreme za kvinmerak $2,2 \text{ min}$

U slučaju klomazona izvršena je kalibracija instrumenta u istom opsegu koncentracija na 210 nm (slika 4.6). U intervalu ispitivanih koncentracija dobijena je linearna zavisnost.

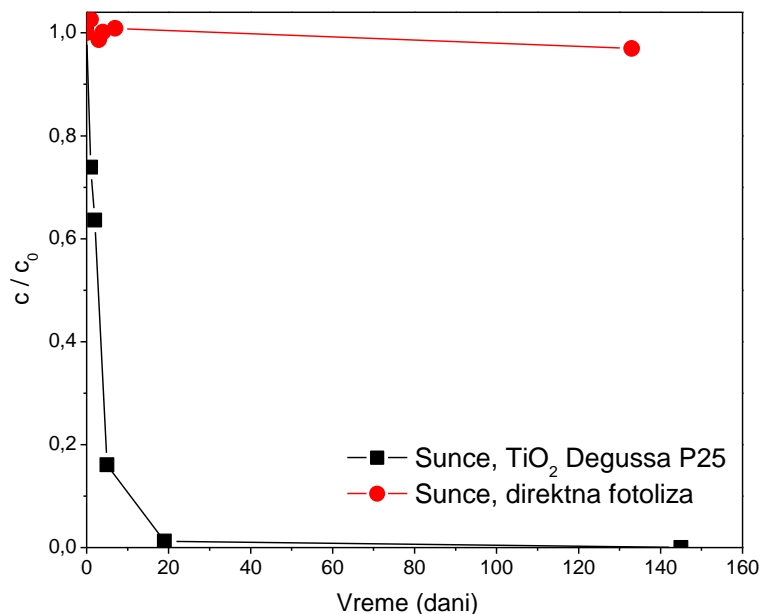


Slika 4.6. Kalibraciona kriva za određivanje klomazona primenom tečne hromatografije; mobilna faza ACN : voda = 60 : 40 (v/v); protok 1,0 cm³/min; $\lambda_{det} = 210$ nm; retenciono vreme za klomazon 3,6 min

4.1.2. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja kvinmeraka (Despotović i dr., 2012)

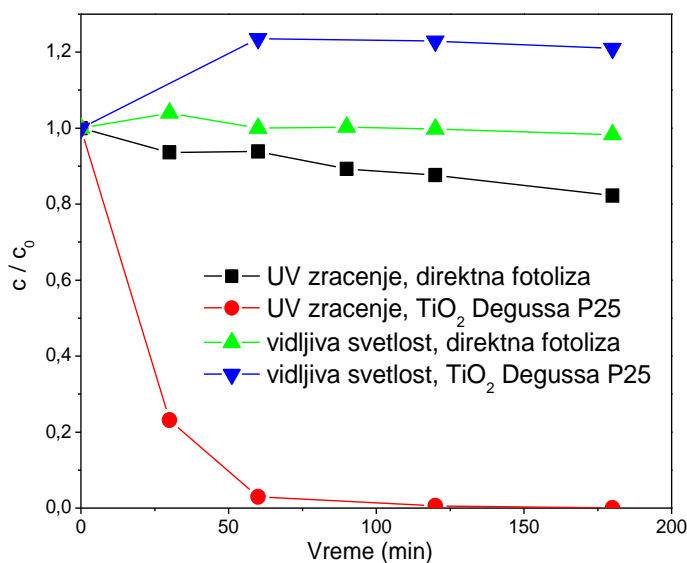
U cilju ispitivanja stabilnosti rastvora kvinmeraka, njegova koncentracija je određivana u prisustvu dnevne svetlosti, kao i u mraku u prisustvu/odsustvu TiO₂ Degussa P25 u periodu od 5 meseci (od januara do maja 2009. godine). Kao što se može videti (slika 4.7), samo u slučaju solarne fotokatalize u prisustvu TiO₂ Degussa P25, supstrat se razgrađuje, ali relativno sporo ($R = 0,013 \mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$). U svim drugim slučajevima ne dolazi do razgradnje kvinmeraka u toku ispitivanog vremena. Dobijeni podaci ukazuju na stabilnost kvinmeraka pri navedenim eksperimentalnim uslovima, što svakako doprinosi važnosti proučavanja njegove fotokatalitičke razgradnje.

Pre nego što se pristupilo ispitivanju optimalnih uslova fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka primenom TiO₂ Degussa P25, upoređena je fotokatalitička aktivnost katalizatora primenom UV i vidljivog zračenja sa direktnom fotolizom herbicida (slika 4.8).



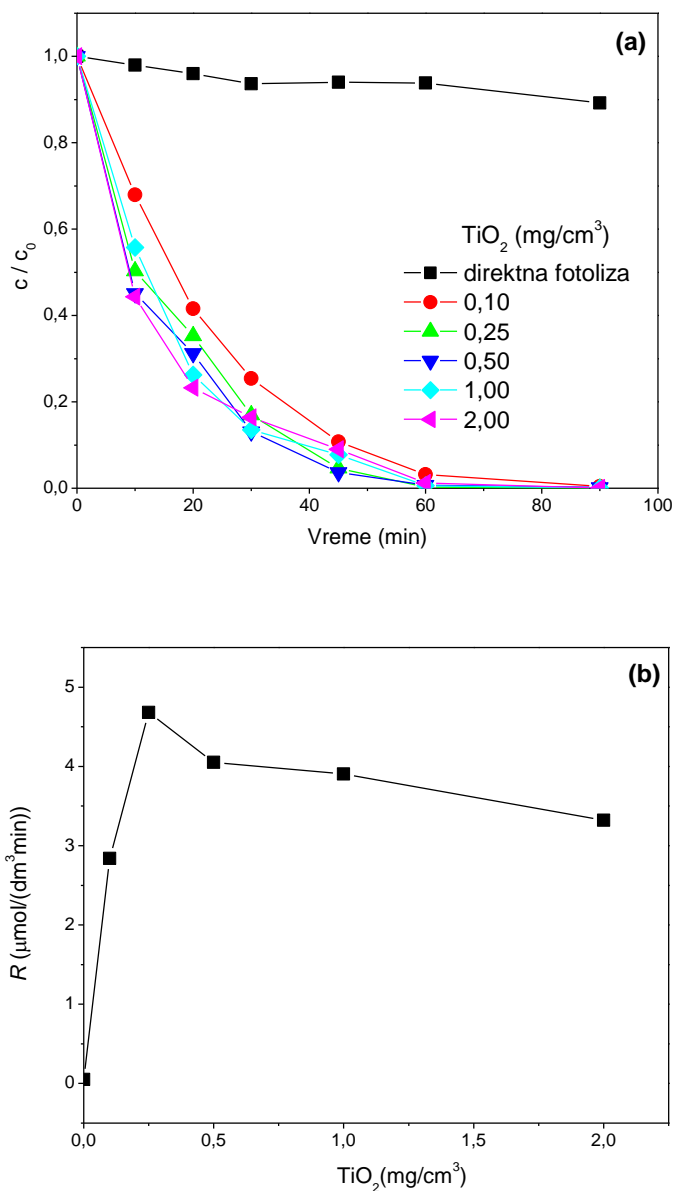
Slika 4.7. Kinetika razgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu sunčeve svetlosti i odsustvu/prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da primenom vidljivog zračenja praktično ne dolazi do razgradnje kvinmeraka u prisustvu katalizatora, kao i bez njega (slika 4.8). Međutim, prilikom ozračivanja u prisustvu katalizatora, koncentracija kvinmeraka je veća u odnosu na početnu koncentraciju. Ova pojava je najverovatnije posledica desorpcije herbicida pod uticajem zračenja (Šojić i dr., 2010). Međutim, primenom UV zračenja dolazi do razgradnje kvinmeraka, s tim da je fotokatalitička razgradnja 55 puta brža ($R = 2,8 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$) u poređenju sa direktnom fotolizom ($R = 0,051 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$). Pri datim eksperimentalnim uslovima kinetika reakcije je pseudo-prvog reda. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da direktna fotoliza nema značajniju ulogu kada je u pitanju ukupna brzina fotokatalitičke razgradnje.



Slika 4.8. Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV/vidljivog zračenja u odsustvu/prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) ispitan je u opsegu masenih koncentracija od $0,10$ do $2,00 \text{ mg/cm}^3$ (slika 4.9a). Uticaj povećanja količine katalizatora na brzinu fotorazgradnje kvinmeraka prikazan je na slici 4.9b. Kao što se može videti, maksimum brzine fotorazgradnje se dostiže pri količini katalizatora od $0,25 \text{ mg/cm}^3$, te je stoga ova količina izabrana kao optimalna. Dalje povećanje količine katalizatora dovodi do smanjenja brzine fotorazgradnje. Teorijski, povećanje količine katalizatora iznad optimalne vrednosti ne bi trebalo da ima uticaja na brzinu fotorazgradnje jer je sva dostupna svetlost već iskorišćena. Međutim, pri višim masenim koncentracijama TiO_2 Degussa P25 dolazi do agregacije čestica čime se smanjuje dodirna površina između supstrata i fotokatalizatora. Ovo dalje ima za posledicu smanjenje broja aktivnih mesta na površini katalizatora, a samim tim i smanjenje brzine fotorazgradnje. Isto tako, pri količinama katalizatora većim od optimalne, deo UV zračenja biva neiskorišćen zbog povećane замуćenosti rastvora i rasipanja svetlosti od strane čestica katalizatora, što ima takođe za posledicu smanjenje ukupne efikasnosti procesa (Abramović i dr., 2011a).



Slika 4.9. (a) Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na brzinu razgradnje (R) kvinmeraka koja je određena za 60 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Uticaj temperature na brzinu razgradnje kvinmeraka ispitan je u intervalu od 298 do 313 K. Kao što se iz tabele 4.1 može videti, vrednost k' raste u veoma maloj meri sa porastom temperature, što je verovatno posledica povećanja učestalosti sudara molekula u rastvoru. Mali uticaj temperature na brzinu fotokatalitičke razgradnje objašnjava se niskom vrednošću energije aktivacije u poređenju sa uobičajenim toplotnim reakcijama, o čemu je bilo reči u *Teorijskom delu*. Za dalje praćenje toka fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka temperatura od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je izabrana kao optimalna.

Tabela 4.1. Uticaj temperature (T) na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg/cm}^3$)

T (K)	$k' \times 10^2$ (1/min) [§]	r^\dagger
298	9,36	0,959
303	9,94	0,976
308	8,77	0,993
313	10,53	0,979

[§] k' izračunata za 30 min ozračivanja;

[†] koeficijent linearne regresije.

Kao što je poznato zavisnost između prividne konstante brzine hemijske reakcije od temperature i energije aktivacije se može predstaviti Arenijusovom jednačinom:

$$k' = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.1.)$$

gde su: R - univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$),

A - frekvencioni faktor,

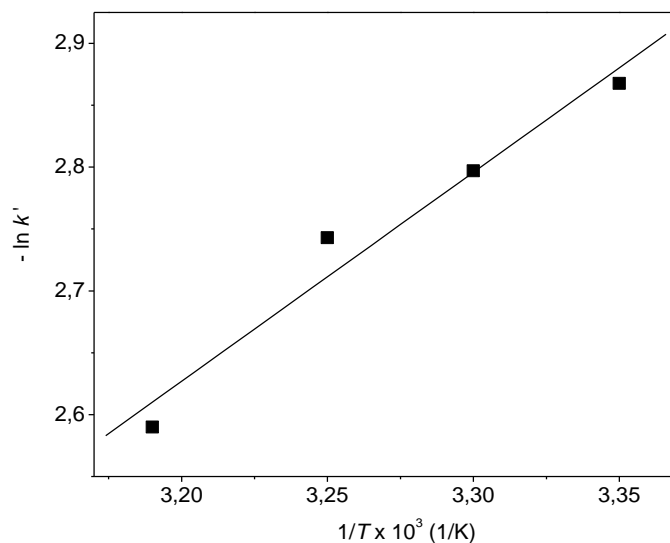
E_a - prividna energija aktivacije i

T – apsolutna temperatura.

Logaritmovanjem izraza 4.1 dobija se jednačina koja daje linearnu zavisnost između $-\ln k'$ i recipročne vrednosti temperature $1/T$:

$$-\ln k' = -\ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (4.2.)$$

Na osnovu Arenijusove krive zavisnosti $-\ln k'$ u funkciji $1/T$ (slika 4.10) iz nagiba prave izračunata je ukupna prividna energija aktivacije koja iznosi $13,7 \text{ kJ/mol}$. Ova vrednost je u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima (Šojić i dr., 2009) na osnovu kojih se vrednosti prividne energije aktivacije fotokatalitičke razgradnje kreću u intervalu od $5,5$ do $28,4 \text{ kJ/mol}$.

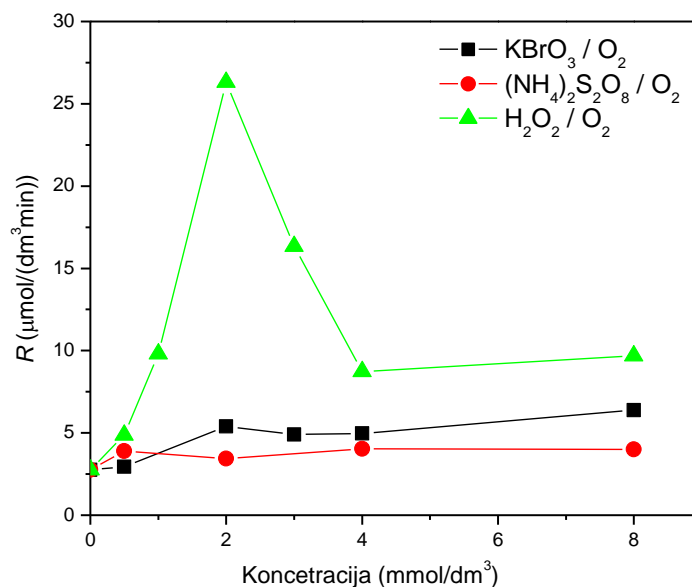


Slika 4.10. Arenijusova kriva zavisnosti $-\ln k'$ u funkciji $1/T$ u slučaju fotorazgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,6$

Uticaj elektron-akceptora. Kao što je rečeno u *Teorijskom delu* jedan od praktičnih problema pri korišćenju TiO_2 kao fotokatalizatora je rekombinacija para $e^- - h^+$. Ovaj problem je posebno izražen u odsustvu odgovarajućih elektron-akceptora, što ima za posledicu malu efikasnost fotokatalitičkog procesa (Qamar i dr., 2006). U cilju povećanja nastanka $\bullet\text{OH}$ -radikala i suzbijanja rekombinacije $e^- - h^+$ ispitan je uticaj elektron-akceptora koji se najčešće koriste, KBrO_3 , H_2O_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, na efikasnost fotorazgradnje (Qamar i dr., 2006; Chen i Liu, 2007). Pored prisustva kiseonika, ispitan je i uticaj različitih koncentracija navedenih elektron-akceptora na brzinu razgradnje kvinmeraka (slika 4.11). Kao što se može videti, dodatak elektron-akceptora (u opsegu koncentracija od $0,5$ do $8,0 \text{ mmol/dm}^3$) pokazuje značajan i različit efekat na kinetiku fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka.

U slučaju primene KBrO_3 maksimalna brzina fotorazgradnje se dostiže pri koncentraciji od $2,0 \text{ mmol/dm}^3$, pri čemu se brzina razgradnje povećava za faktor 2 (slika 4.11). Ova pojava se može objasniti reakcijom između BrO_3^- i elektrona u provodnoj zoni, čime se suzbija $e^- - h^+$ rekombinacija i produžava vreme života fotogenerisane šupljine (Chen i Liu, 2007). Međutim, dalje povećanje koncentracije BrO_3^- praktično ne utiče na efikasnost razgradnje što je verovatno posledica adsorpcije Br^- na površini katalizatora što ima za posledicu smanjenu aktivnost poluprovodnika (San i dr., 2001; Muruganandham i

Swaminathan 2006). Stoga se koncentracija KBrO_3 od $2,0 \text{ mmol/dm}^3$ može smatrati optimalnom.



Slika 4.11. Uticaj koncentracije elektron-akceptora na brzinu fotorazgradnje (R) kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) koja je određena za 30 min ozračivanja u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Pri ispitivanju fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka u prisustvu H_2O_2 nađeno je da se pri koncentraciji elektron-akceptora od $2,0 \text{ mmol/dm}^3$ reakcija ubrzava za oko 10 puta (slika 4.11), što može biti posledica povećanja koncentracije $\bullet\text{OH}$ -radikala. Naime, kao što je već pomenuto u *Teorijskom delu*, veća brzina razgradnje u prisustvu H_2O_2 se može pripisati generisanju $\bullet\text{OH}$ -radikala i OH^- -jona u prisustvu UV zračenja, umesto nastanka slabijeg oksidansa $\text{O}_2^{\bullet-}$ redukcijom O_2 (Chu i dr., 2007). Međutim pri višim koncentracijama (iznad $2,0 \text{ mmol/dm}^3$), H_2O_2 se ponaša kao “hvatač“ $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina na površini katalizatora, što dovodi do nastanka HO_2^{\bullet} -radikala koji u reakciji sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima daje kiseonik i vodu (jednačine 2.47 i 2.49). Ovo ima za posledicu smanjenje efikasnosti fotokatalitičkog procesa. S obzirom na značajan efekat H_2O_2 u UV/ TiO_2 sistemu, ispitana je i efikasnost indirektno fotolize kvinmeraka. Nađeno je da je brzina reakcije u slučaju UV/ H_2O_2 bila oko 23 puta sporija u poređenju sa reakcijom u prisustvu UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ Degussa P25. Međutim, pokazalo se da je brzina razgradnje kvinmeraka primenom UV/ H_2O_2 bila 14 puta brža u odnosu na direktnu fotolizu, što dovodi

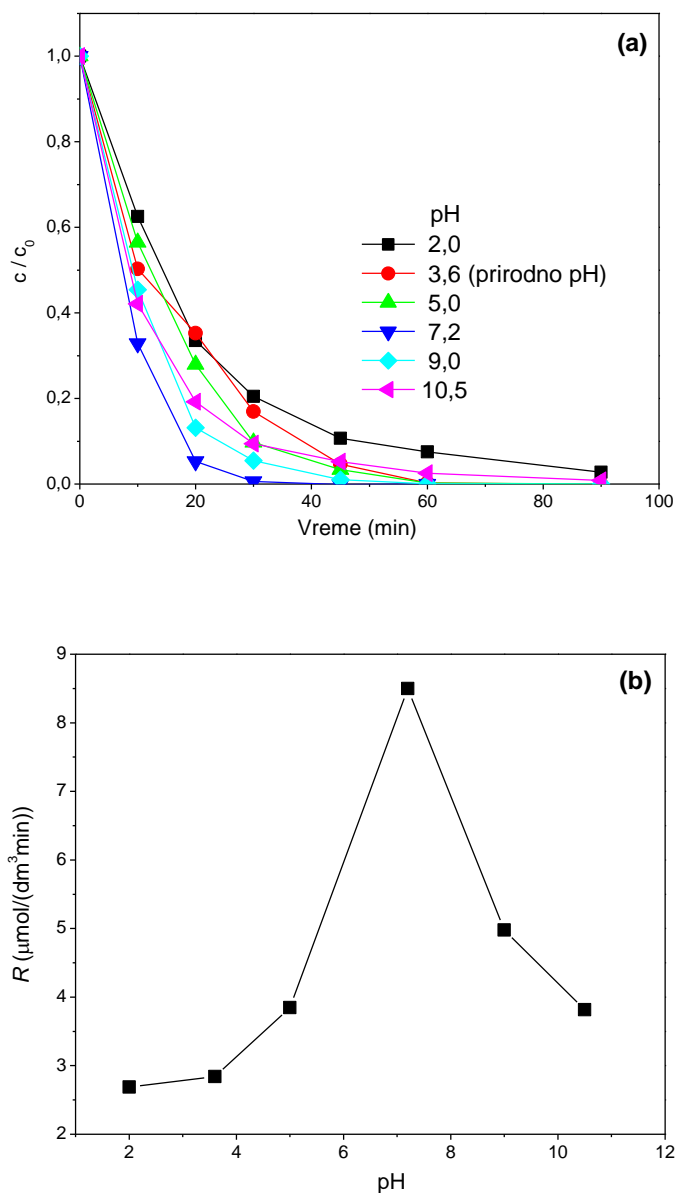
do zaključka da je razgradnja kvinmeraka moguća i indirektnom fotolizom u prisustvu UV/H₂O₂.

Isto tako je ispitan i uticaj S₂O₈²⁻, pri čemu je nađeno da se reakcija ubrzava oko 1,5 puta pri koncentraciji (NH₄)₂S₂O₈ od 0,5 mmol/dm³, što je verovatno posledica suzbijanja e⁻-h⁺ rekombinacije, odnosno nastanka drugih oksidujućih radikala (jednačine 2.43 i 2.44). Dalje povećanje koncentracije S₂O₈²⁻ ne utiče na efikasnost fotorazgradnje (slika 4.11). Ova pojava može biti posledica adsorpcije nastalog SO₄²⁻ (jednačina 2.43) na površini katalizatora, čime se smanjuje aktivnost katalizatora. Isto tako, pomenuti jon reaguje sa šupljinama i •OH-radikalima, pri čemu nastaje manje reaktivan SO₄^{•-}-radikal (jednačine 2.50 i 2.51).

Na osnovu slike 4.11 može se zaključiti da je H₂O₂ najefikasniji elektron-akceptor u slučaju fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka.

Uticaj početnog pH. Kao što je već rečeno u *Teorijskom delu*, pH-vrednost je bitan parametar u reakcijama heterogene fotokatalize različitih polutanata. S obzirom da pH otpadnih voda, u kojima su prisutni pesticidi ima različite pH-vrednosti, u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitan uticaj pH na brzinu razgradnje kvinmeraka u intervalu od 2,0 do 10,5 (slika 4.12a). Kao što se može videti, brzina razgradnje pri pH 2,0 je najmanja zbog otežane adsorpcije usled odbijanja pozitivno naelektrisanog kvinmeraka i pozitivno naelektrisanog TiO₂ Degussa P25. Naime, pK_a vrednosti kvinmeraka iznose 2,9 i 5,2, tako da je ovaj herbicid uglavnom u protonovanom obliku pri pH < 2,9, u obliku cviter-jona pri pH 4,05, a u anjonskom obliku pri pH > 5,2, kao što je prikazano na slici 2.14. Nadalje, u intervalu od pH 2,0 do 7,2 brzina se povećava (slika 4.12b), što je verovatno posledica više faktora. S jedne strane, sa porastom pH do izoelektrične tačke katalizatora brzina reakcije raste, jer se kvinmerak transformiše u cviter-jon i onda u anjonski oblik, što dovodi do stvaranja favorizujućih privlačnih električnih sila između pozitivno naelektrisane površine katalizatora i anjona kvinmeraka. S druge strane, sa porastom pH zbog povećane koncentracije OH⁻-jona nastaje i veća količina •OH-radikala, čime se povećava brzina razgradnje uprkos činjenici da su molekul kvinmeraka i površina katalizatora negativno naelektrisani. Pri pH > 7,2 brzina reakcije se smanjuje jer do izražaja dolaze odbojne elektrostatičke interakcije između negativno naelektrisane površine katalizatora i anjona kvinmeraka, što dovodi do smanjenja adsorpcije supstrata na površini TiO₂ Degussa P25. Drugi razlog ovakvog ponašanja možda leži u činjenici da je prodiranje UV svetlosti do

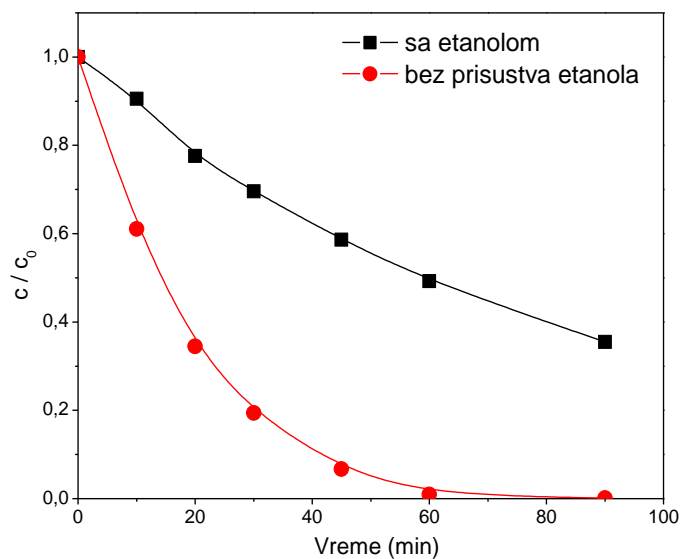
površine katalizatora onemogućeno kada je koncentracija OH^- -jona u rastvoru veća (Qamar i dr., 2006).



Slika 4.12. (a) Uticaj početnog pH na kinetiku fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg}/\text{cm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Uticaj početnog pH na brzinu fotorazgradnje (R) koja je određena za 30 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Uticaj hvatača $\bullet\text{OH}$ -radikala. Kako bi se ispitalo da li se heterogena fotokataliza odvija preko $\bullet\text{OH}$ -radikala, u reakcionu smešu koja sadrži kvinmerak i TiO_2 Degussa P25 dodato je $400 \mu\text{l}$ etanola (slika 4.13). Nađeno je da je reakcija oko 5 puta sporija sa

etanolom ($R = 0,60 \mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$) u odnosu na istu reakciju bez dodatka etanola, što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje uglavnom odvija preko $\cdot\text{OH}$ -radikala.

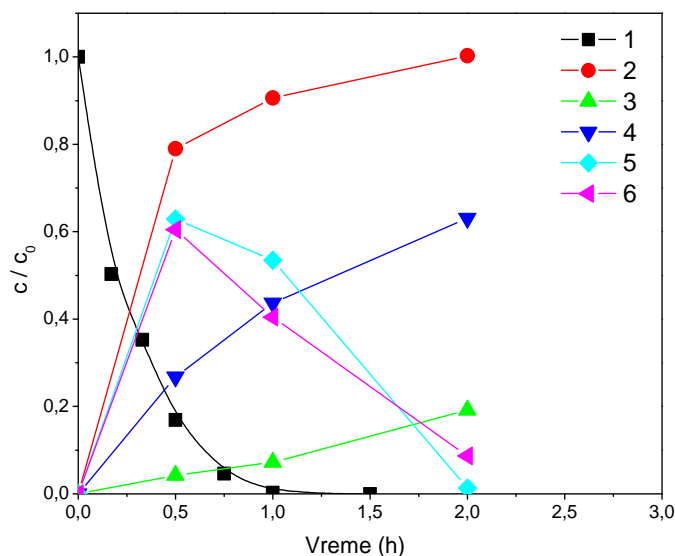


Slika 4.13. Uticaj etanola ($0,34 \text{ mol}/\text{dm}^3$) na kinetiku fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg}/\text{cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Stepen mineralizacije. Radi sticanja uvida u stepen mineralizacije kvinmeraka odabrane su: jonska hromatografija (slika 4.14), TOC tehnika i spektrofotometrija. S obzirom da molekul kvinmeraka sadrži po jedan atom hlora i azota, njegovom kompletnom mineralizacijom može da dođe do izdvajanja NH_4^+ i/ili $\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$ i Cl^- . Kao što se može videti, nakon 60 min razgradnje (koliko je potrebno za potpunu razgradnju kvinmeraka) oko 90% hlora prelazi u hlorid, dok se za isto vreme ozračivanja 51% od ukupnog azota prevodi u NH_4^+ (44%) i NO_3^- (7%). Svi navedeni rezultati dovode do zaključka da su brzine nastajanja Cl^- , NH_4^+ i NO_3^- manje u odnosu na brzinu razgradnje osnovnog jedinjenja, što ukazuje na formiranje intermedijera koji sadrže hlor i azot.

Isto tako, jonskom hromatografijom je praćeno nastajanje/nestajanje formijata i acetata, koji se pojavljuju kao intermedijeri. Koncentracije acetata i formijata rastu do 30 min ozračivanja, da bi zatim počele da opadaju. Do njihove kompletne razgradnje dolazi nakon 120 min ozračivanja. Na osnovu TOC merenja zaključeno je da je nakon potpune razgradnje kvinmeraka stepen mineralizacije iznosio 65%. Međutim, do potpune

mineralizacije jedinjenja dolazi nakon 120 min ozračivanja, što je posledica nastajanja nekoliko intermedijera.

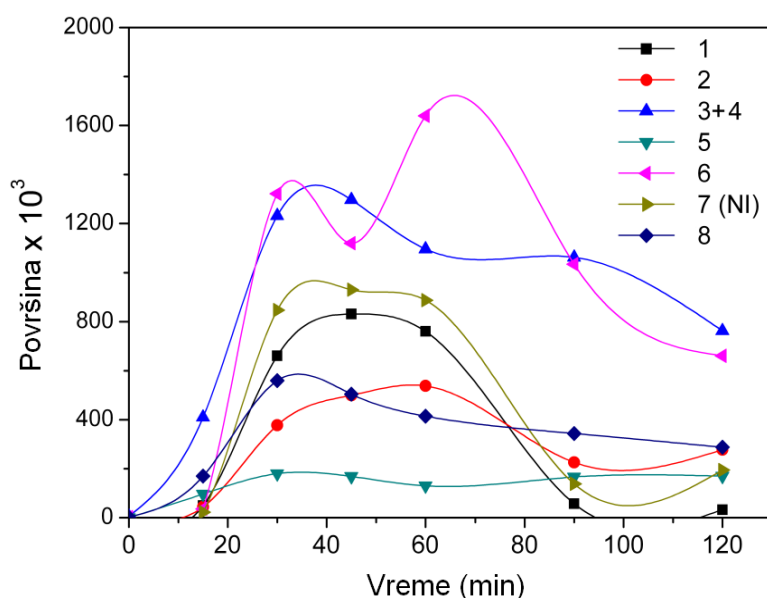


Slika 4.14. Fotokatalitička razgradnja kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) nestajanje kvinmeraka; (2) nastajanje Cl^- ; (3) nastajanje NO_3^- ; (4) nastajanje NH_4^+ ; (5) nastajanje acetata; (6) nastajanje formijata

U cilju identifikacije vrste intermedijera snimljeni su UV spektri kvinmeraka u intervalu od 200–400 nm za period od 120 min fotorazgradnje. Nađeno je da je brzina razgradnje praćena spektrofotometrijski nešto niža u odnosu na onu dobijenu na osnovu LC analize. Ovo je razumljivo budući da se tečnom hromatografijom prati samo kinetika razgradnje polaznog jedinjenja, a spektrofotometrijskom metodom i kinetika razgradnje intermedijera koji u svom molekulu sadrže hinolinski tj. piridinski/benzenov prsten. Takođe, nađeno je da nakon 90 min ozračivanja u rastvoru nisu bile prisutne komponente koje bi apsorbivale u UV oblasti u intervalu od 200–400 nm, što ukazuje na odsustvo kvinmeraka i intermedijera sa hinolinskim, odnosno piridinskim/benzenovim prstenom. Takođe se na osnovu toga može zaključiti da su u rastvoru nakon 90 min ozračivanja prisutna alifatična jedinjenja sa hlorom i azotom kao intermedijeri. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima, gde se navodi da mineralizaciji azota u piridinskom prstenu prethodi otvaranje prstena. Naime, protonovanje azota dovodi do saturacije heterocikličnog prstena, što može biti praćeno hidrogenolizom C–N veza, koja prvo dovodi do otvaranja heterocikličnog prstena, nakon čega nastali alifatični i aromatični amini

prelaze u ugljovodonike i NH_4^+ (Ogunsola, 2000). Takođe, dobijeni rezultati su u skladu sa prethodnim istraživanjima (Abramović i dr., 2004).

Mehanizam fotorazgradnje. LC–ESI–MS/MS analizom nađeno je da tokom procesa fotorazgradnje kvinmeraka nastaje osam intermedijera (označenih sa **1–8**, tabela 3.3) čije su kinetičke krive prikazane na slici 4.15. Sa ciljem da se identifikuju detektovani intermedijeri praćen je signal u pozitivnom (PI) (gde je to bilo moguće) i u negativnom (NI) režimu rada MS/MS spektra. Na osnovu identifikovanih intermedijera (jedinjenja označena sa: **1, 3, 4, 5 i 6**), predložen je mehanizam fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka (slika 4.16).



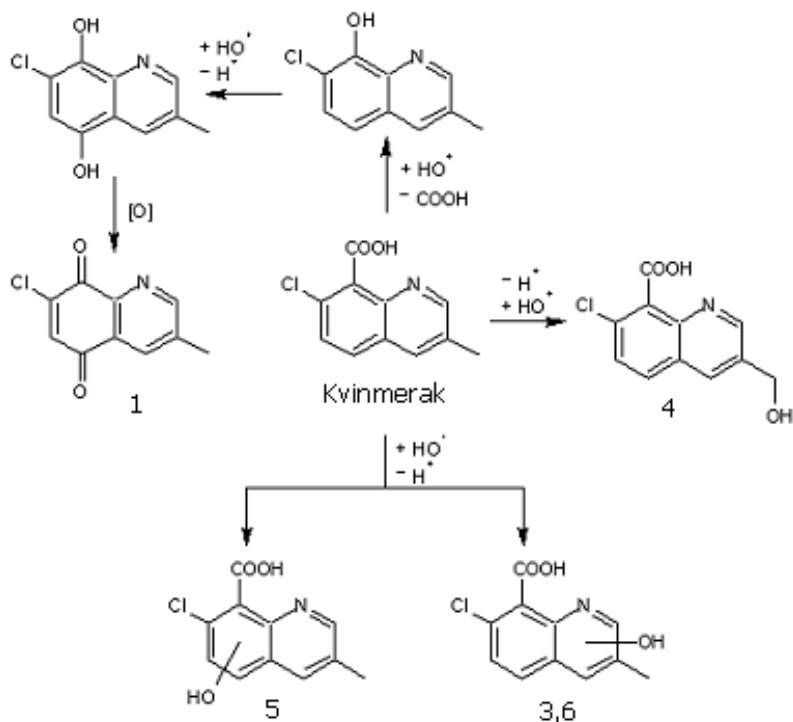
Slika 4.15. Kinetika nastajanja/nestajanja intermedijera tokom fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka ($0,5 \text{ mmol/dm}^3$) primenom LC–ESI–MS/MS analize u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,6$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Pik intermedijera **1** odgovara jedinjenju koje ima monoizotopsku masu $M_{\text{mi}} = 207 \text{ g/mol}$. Na osnovu molekulske mase i profila izotopskog pika jedinjenje ima jedan atom hlora (na osnovu inteziteta A+2 izotopskog pika) i jedan atom azota (neparna molekulska masa). Odsustvo sukcesivnog gubitka H_2O i CO u PI MS/MS spektru ukazuje na odsustvo karboksilne grupe u molekulu. Razlika u masi intermedijera **1** u odnosu na masu kvinmeraka od -14 masenih jedinica može biti pripisana gubitku karboksilne grupe (u obliku CO_2 , -44 masenih jedinica), zatim uvođenju dva atoma kiseonika ($+32$ masene jedinice) i gubitku dva atoma vodonika/ciklizaciji (-2 masene jedinice). Dva uvedena atoma

kiseonika ne potiču ni iz alkoholne ni iz fenolne hidroksilne grupe, kao ni iz karboksilne grupe, što potvrđuje odsustvo gubitaka H₂O i CO i odsustvo signala u NI, te se može pretpostaviti da se javljaju kao okso-grupe. Moguće je da odsustvo gubitka HCN i CH₂=NH ukazuje na očuvan piridinski prsten, što bi značilo da je do oksigenacije došlo na benzenovom prstenu. Na osnovu svega iznetog, jedinjenje **1** je identifikovano kao 7-hlor-3-metilhinolin-5,8-dion (slika 4.16).

Četiri pika intermedijera sa monoizotopskom masom $M_{mi} = 237$ g/mol (označeni u tabeli od **3–6**), koji su detektovani u PI hromatogramu, verovatno su četiri moguća derivata hidroksi-7-hlor-3-metilhinolin-8-karboksi kiseline (strukture jedinjenja prikazane na slici 4.16). Intezitet A+2 izotopskog pika ukazuje na prisustvo atoma hlora kod sva četiri jedinjenja, dok neparna molekulska masa ukazuje na prisustvo azota. PI MS/MS spektar jedinjenja **3** je veoma sličan spektru jedinjenja **6**. Pikovi **3**, **5** i **6** verovatno odgovaraju strukturi tri izomerna fenola (nastali hidroksilacijom benzenovog ili piridinskog prstena). Kod sva tri jedinjenja detektovani su fragmentni joni, koji ukazuju na cepanje aromatične karboksilne grupe – gubitak H₂O praćen gubitkom CO (pri čemu je intermedijernim fragment registrovan samo kod jedinjenja **3** i **6**) i na gubitak fenolne hidroksilne grupe kao CO (praćen kontrakcijom prstena) pri čemu nastaje produkt-jon m/z 164. Iako nije bilo moguće pouzdano utvrditi položaj hidroksilne grupe na prstenu, registrovan slab prelaz 164→137 (odgovara gubitku HCN, što može ukazivati na aktivaciju piridinskog prstena) ukazuje da jedinjenja **3** i **6** imaju hidroksilnu grupu na piridinskom prstenu, dok se kod jedinjenja **5** hidroksilna grupa nalazi na benzenovom prstenu. Jedinjenja **3** i **6** su identifikovana kao 2- odnosno 4-hidroksi-7-hlor-3-metilhinolin-8-karboksilna kiselina, dok je intermedijer **5** identifikovan kao 5- ili 6-hidroksi-7-hlor-3-metilhinolin-8-karboksilna kiselina.

U slučaju spektra pika jedinjenja **4** umesto produkt-jona m/z 164 prisutan je osnovni pik m/z 162, koji može biti racionalizovan kao $[M+H-H_2O-CO-HCHO]^+$, što ukazuje da hidroksilna grupa nije vezana za aromatični prsten već se nalazi u bočnom nizu kao hidroksimetil-grupa. Tako, jedinjenje **4** je identifikovano kao 7-hlor-3-(hidroksimetil)hinolin-8-karboksilna kiselina.

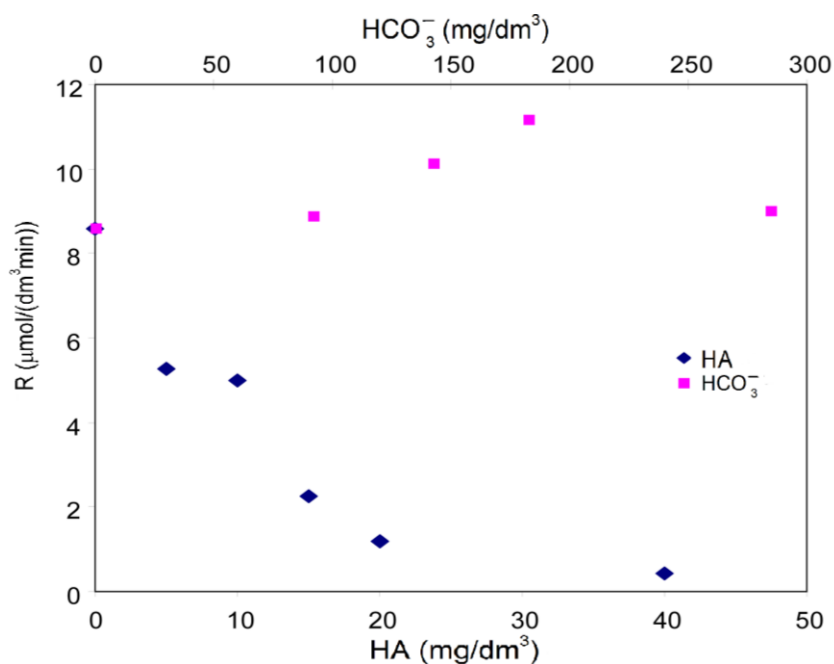


Slika 4.16. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka

Uticaj HCO_3^- i huminske kiseline. Imajući u vidu prisustvo rastvorenih organskih materija i različitih vrsta jona u ispitivanim prirodnim vodenim sistemima (tabela 3.1) može se očekivati da oni utiču na sam proces fotorazgradnje. Stoga je nakon ispitivanja fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka u dvaput destilovanoj vodi, ispitana njegova brzina razgradnje u rečnoj (Dunav, uzorak uzet u maju 2010.) i pijaćoj vodi. Pošto je pH-vrednost rečne i pijaće vode slabo alkalna, na osnovu slike 4.12, moglo bi se očekivati da će proces razgradnje kvinmeraka biti efikasan u pomenutim vodenim sistemima. Međutim, nađeno je da je brzina razgradnje kvinmeraka u rečnoj i pijaćoj vodi oko pet puta sporija nego u dvaput destilovanoj vodi. Ova pojava može biti posledica visokog sadržaja organskih i neorganskih materija u pijaćoj i rečnoj vodi koje imaju negativan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Na osnovu literaturnih podataka poznato je da od jonskih vrsta HCO_3^- -joni imaju izrazit inhibitorijski efekat na brzinu fotorazgradnje, zbog njihovog izrazitog afiniteta prema $\bullet\text{OH}$ -radikalima ($k' > 10^6 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$) (Buxton i dr., 1988). Stoga je u ovom radu posebna pažnja posvećena ispitivanju uticaja različitih koncentracija HCO_3^- na brzinu fotorazgradnje (slika 4.17). Nađeno je suprotno očekivanom, da sa povećanjem koncentracije HCO_3^- do oko 180 mg/dm^3 , dolazi do blagog povećanja brzine razgradnje u odnosu na dvaput destilovanu vodu. Ova pojava može biti posledica uticaja pH-vrednosti

rastvora (pH ~ 7,2) na efikasnost fotorazgradnje (slika 4.12b). Povećanje koncentracije HCO_3^- iznad 180 mg/dm^3 koje nema uticaja na pH-vrednost, dovodi do smanjenja efikasnosti fotorazgradnje usled nastanka veće količine $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (Lair i dr., 2008) o čemu je već bilo reči u *Teorijskom delu*.

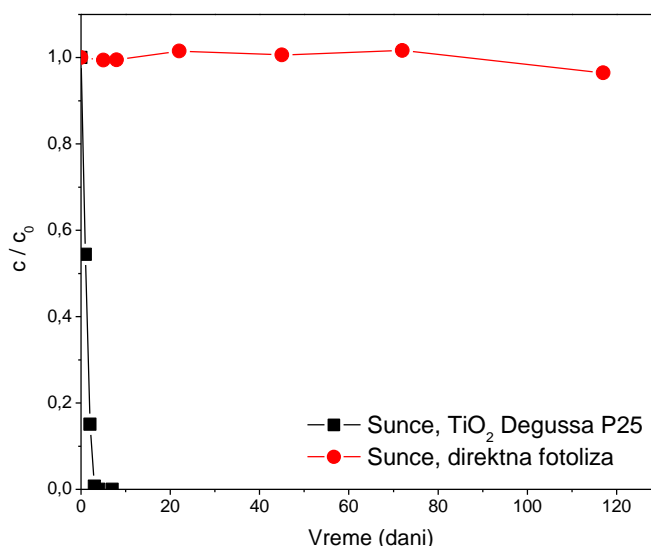
Od organskih materija, u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitan uticaj huminske kiseline na efikasnost razgradnje kvinmeraka (slika 4.17). Za huminsku kiselinu je poznato da inhibira proces fotorazgradnje tako što reaguje sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima (Basfar i dr., 2005). Pošto je maksimum emisije korišćene UV lampe na 366 nm, a HA apsorbuju svetlost talasne dužine oko 250 nm (Chu i dr., 2009b), efekat smanjenja brzine razgradnje kvinmeraka verovatno je posledica samo reakcije huminske kiseline sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da dodatak HA u intervalu koncentracija od 5 do 40 mg/dm^3 dovodi do smanjenja brzine razgradnje herbicida u poređenju sa dvaput destilovanom vodom (slika 4.17).



Slika 4.17. Uticaj količine HCO_3^- i HA u dvaput destilovanoj vodi na brzinu fotorazgradnje (R) kvinmeraka ($0,50 \text{ mmol/dm}^3$) koja je određena za 30 min ozračivanja u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,25 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri pH ~ 7 na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1.3. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja klomazona (Abramović i dr., 2013)

Kako bi se ispitala stabilnost rastvora klomazona, eksperimenti su izvođeni pri dnevnoj svetlosti, kao i u mraku u prisustvu/odsustvu TiO_2 Degussa P25. Nađeno je da se supstrat potpuno razlaže primenom sunčevog zračenja u prisustvu katalizatora u periodu od 7 dana, dok u odsustvu katalizatora praktično ne dolazi do razgradnje ispitivanog herbicida ni nakon 4 meseca (slika 4.18). Takođe, za isti vremenski period nije došlo do razgradnje klomazona u mraku. Ovi rezultati ukazuju na važnost proučavanja fotokatalitičke razgradnje klomazona u prisustvu UV i vidljivog zračenja.

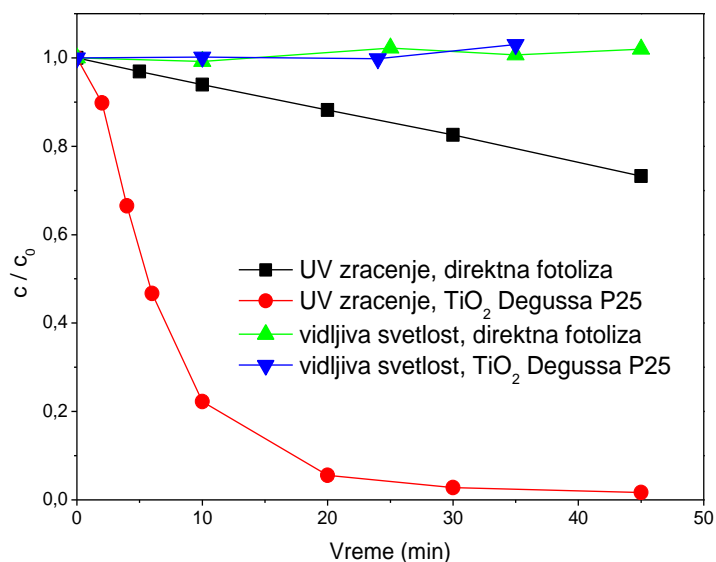


Slika 4.18. Kinetika fotorazgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu sunčeve svetlosti i odsustvu/prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

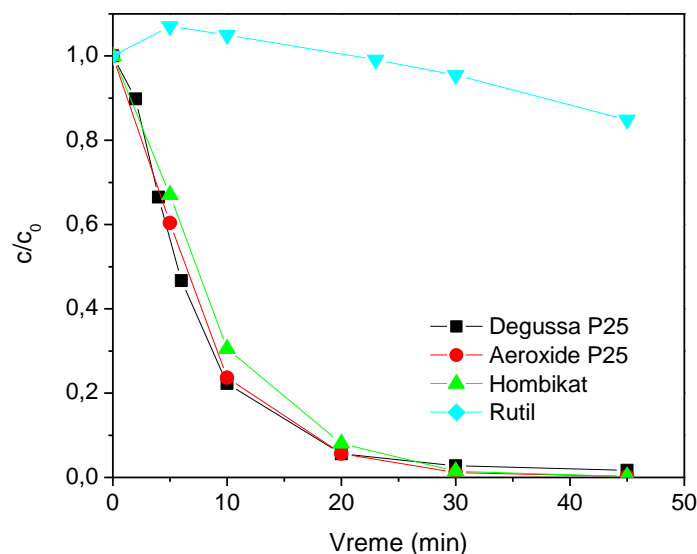
Pri ispitivanju fotorazgradnje klomazona primenom vidljivog zračenja (slika 4.19) nađeno je kao i u slučaju kvinmeraka, da ne dolazi do razgradnje herbicida kako u prisustvu katalizatora, tako i u njegovom odsustvu. Međutim, primenom UV zračenja klomazon se razgrađuje u oba slučaja, s tim da je direktna fotoliza (slika 4.19) mnogo sporija u poređenju sa fotokatalizom u prisustvu komercijalnih TiO_2 katalizatora Degussa P25, Aeroxide P25 i Hombikat (slika 4.20). Kao što se može videti, u slučaju TiO_2 Degussa P25 i Aeroxide P25 efikasnost fotorazgradnje klomazona je bila skoro ista, dok je TiO_2 Hombikat pokazao nešto manju efikasnost. S druge strane, u prisustvu TiO_2 rutil praktično

ne dolazi do razgradnje klomazona. Slično kao kod kvinmeraka, u prvom periodu fotokatalitičke razgradnje koncentracija klomazona u prisustvu TiO_2 rutil je bila nešto veća od početne koncentracije. Ova pojava je najverovatnije posledica desorpcije herbicida pod uticajem UV zračenja, o čemu je već bilo reči kod fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka u prisustvu vidljive svetlosti.

S obzirom da je fotoaktivnost TiO_2 Degussa P25 bila ista ili veća u poređenju sa drugim komercijalnim katalizatorima, a uzimajući u obzir dosadašnja istraživanja gde je heterogena fotokataliza u prisustvu TiO_2 Degussa P25 u većini slučajeva pokazala najveću efikasnost u razgradnji pesticida, pomenuti katalizator je korišćen u svim narednim eksperimentima. Pod primenjenim eksperimentalnim uslovima kinetika fotokatalitičke razgradnje klomazona se može opisati pseudo-prvim redom.



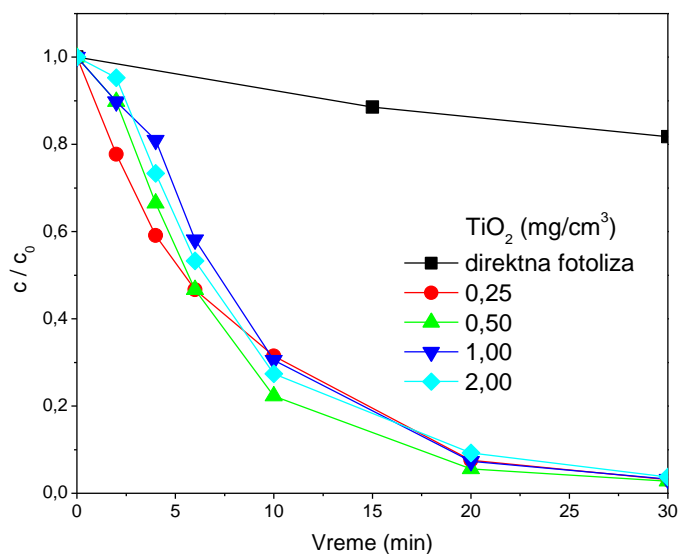
Slika 4.19. Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u odsustvu/prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV/vidljivog zračenja pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 4.20. Uticaj tipa katalizatora TiO_2 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) na kinetiku fotokatalitičke razgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje klomazona ispitan je u opsegu masenih koncentracija od $0,25$ do $2,00 \text{ mg/cm}^3$ (slika 4.21 i tabela 4.2) sa ciljem da se odredi optimalna količina katalizatora tokom procesa razgradnje. Kao što se iz tabele 4.2 može videti, optimalna količina katalizatora je $0,50 \text{ mg/cm}^3$, što potvrđuje heterogenu prirodu fotokatalitičkog procesa (Martínez dr., 2011).

Povećanje količine katalizatora ima dva suprotna efekta na brzinu razgradnje. S jedne strane, povećanje masene koncentracije katalizatora dovodi do povećanja broja aktivnih centara na površini poluprovodnika a sa druge, količina rasute svetlosti od čestica katalizatora postaje veća. Ova pojava dovodi do smanjenja efikasnosti nastanka parova $e^- - h^+$ (Méndez-Arriaga i dr., 2008). Isto tako, deo aktivnih čestica TiO_2 može postati neaktivan usled njihove međusobne agregacije, što takođe doprinosi smanjenju brzine razgradnje (Neppolian i dr., 2002). Na osnovu ovih rezultata, u svim daljim eksperimentima fotokatalitičke razgradnje količina TiO_2 Degussa P25 je držana konstantnom na optimalnoj vrednosti od $0,50 \text{ mg/cm}^3$.



Slika 4.21. Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 4.2. Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na konstantu brzine (k') razgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$)

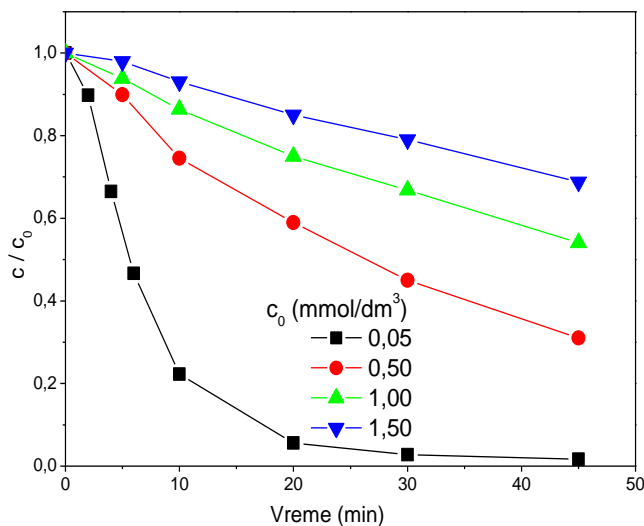
TiO_2 (mg/cm^3)	$k' \times 10^2$ ($1/\text{min}$) [§]	r^\dagger
0,00	0,63	0,9999
0,25	12,77	0,9983
0,50	15,08	0,9968
1,00	13,66	0,9929
2,00	12,60	0,9941

[§] k' izračunata za 20 min ozračivanja;

[†] koeficijent linearne regresije.

Uticaj početne koncentracije klomazona na efikasnost fotorazgradnje ispitan je u intervalu koncentracija od $0,05$ do $1,50 \text{ mmol/dm}^3$ (slika 4.22). Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 4.3) nađeno je da sa povećanjem koncentracije supstrata konstanta brzine razgradnje opada. Kao što je rečeno u *Teorijskom delu*, ova pojava može biti posledica adsorpcije molekula supstrata na površini katalizatora umesto OH^- -jona i molekula vode, pri čemu nastaje manji broj $\bullet\text{OH}$ -radikala. Isto tako, molekuli organske supstance mogu apsorbovati svetlost kao i čestice katalizatora, što ima za posledicu smanjenu fotoaktivnost poluprovodnika (Nezamzadeh-Ejhieh i Moeinirad, 2011). Drugo objašnjenje ove pojave

moglo bi biti konkurencija između molekula polaznog jedinjenja i nastalih intermedijera za aktivna mesta na površini katalizatora (Abramović i dr., 2011b).



Slika 4.22. Uticaj početne koncentracije klomazona (c_0) na brzinu fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 4.3. Uticaj početne koncentracije klomazona (c_0) na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$)

c_0 (mmol/dm^3)	$k' \times 10^2$ ($1/\text{min}$) [§]	r^\dagger
0,05	15,08	0,9968
0,50	2,70	0,9954
1,00	1,46	0,9993
1,50	0,84	0,9921

[§] k' izračunata za 20 min ozračivanja;

[†] koeficijent linearne regresije.

Uticaj temperature na brzinu razgradnje klomazona ispitivan je u opsegu temperatura od 298–313 K. Nađeno je da je uticaj temperature slabo izražen (tabela 4.4) i da vrednost k' blago opada sa porastom temperature, što je verovatno posledica fizisorpcije molekula klomazona na površinu katalizatora (Ishiki i dr., 2005).

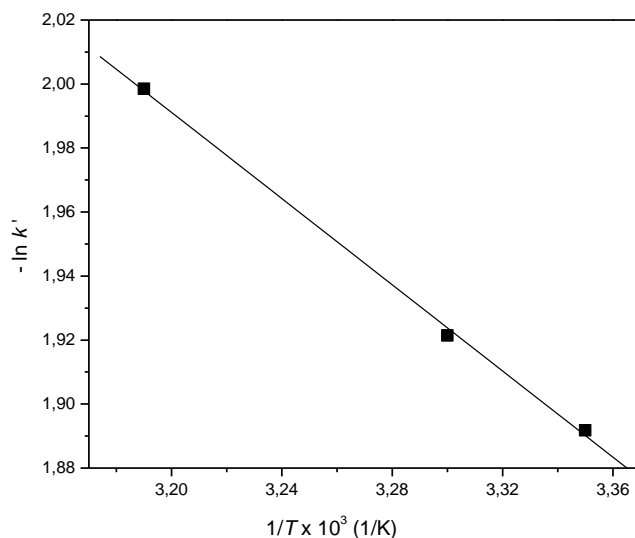
Tabela 4.4. Uticaj temperature (T) na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$)

T (K)	$k' \times 10^2$ (1/min) [§]	r^\dagger
298	15,08	0,9968
303	14,64	0,9965
308	14,79	0,9935
313	13,55	0,9939

[§] k' izračunata za 20 min ozračivanja;

[†] koeficijent linearne regresije.

Na osnovu Arenijusove krive (slika 4.23) izračunata je ukupna prividna energija aktivacije, koja iznosi $5,6 \text{ kJ/mol}$, što je kao i u slučaju kvinmeraka u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima.



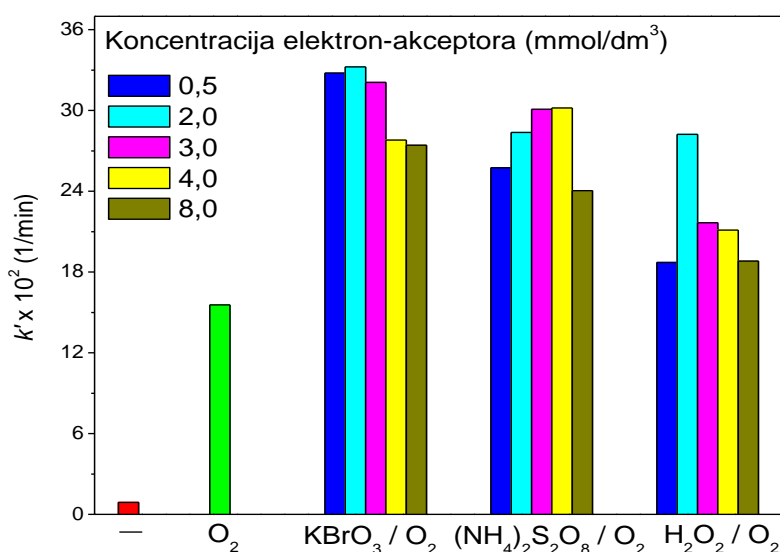
Slika 4.23. Arenijusova kriva zavisnosti $-\ln k'$ u funkciji $1/T$ u slučaju fotorazgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 5,5$

Na osnovu dobijenih rezultata nađeno je da je optimalna temperatura za fotorazgradnju klomazona $25 \text{ }^\circ\text{C}$, što ovu metodu čini ekonomičnijom.

Uticaj elektron-akceptora. Kao što se sa slike 4.24 može videti, konstanta brzine razgradnje klomazona je oko 17,5 puta veća u prisustvu O_2 u poređenju sa reakcijom u odsustvu elektron-akceptora. Pored kiseonika, dodatak elektron-akceptora kao što je:

KBrO₃, H₂O₂ i (NH₄)₂S₂O₈ takođe utiče na suzbijanje rekombinacije parova e⁻-h⁺, o čemu je već bilo reči u prethodnim poglavljima. Zbog toga je ispitivan uticaj prisustva različitih koncentracija elektron-akceptora na brzinu razgradnje klomazona (slika 4.24).

U slučaju primene KBrO₃ nađeno je da konstanta brzine razgradnje ima maksimalnu vrednost pri koncentraciji KBrO₃ od 2,0 mmol/dm³ (slika 4.24). Dalje povećanje koncentracije ovog elektron-akceptora dovodi do smanjenja efikasnosti procesa razgradnje. Ova pojava može biti posledica adsorpcije Br⁻ na površini katalizatora koji je nastao pri redukciji BrO₃⁻ (jednačina 2.46).



Slika 4.24. Uticaj koncentracije različitih elektron-akceptora na konstantu brzine (k') fotorazgradnje klomazona (0,05 mmol/dm³) koja je izračunata za 10 min ozračivanja u prisustvu TiO₂ Degussa P25 (0,50 mg/cm³) primenom UV zračenja pri pH = 5,5 na t = 25 °C

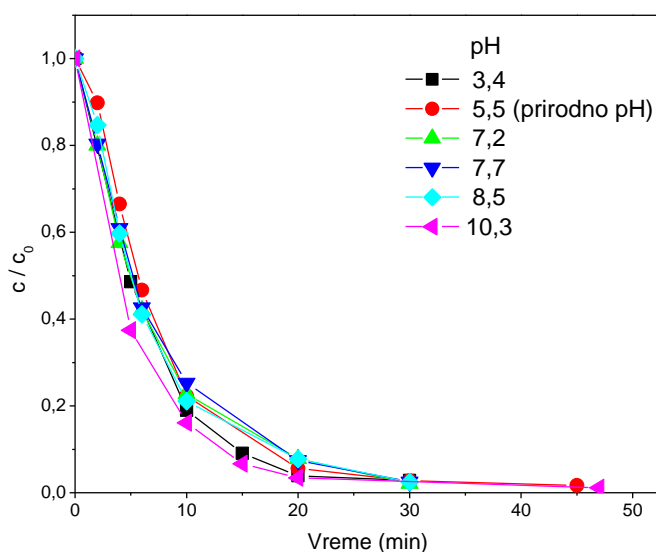
Pri proučavanju uticaja (NH₄)₂S₂O₈ nađeno je da je optimalna količina ovog elektron-akceptora za fotorazgradnju klomazona u intervalu 3,0–4,0 mmol/dm³ (slika 4.24), dok dalje povećanje koncentracije S₂O₈²⁻ dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje. Smanjenje brzine fotorazgradnje može biti posledica povećanja koncentracije nastalog SO₄²⁻ koji se adsorbuje na površini katalizatora.

Pri ispitivanju efikasnosti razgradnje klomazona u prisustvu H₂O₂ nađeno je da sa povećanjem koncentracije H₂O₂ do 2,0 mmol/dm³ raste konstanta brzine fotorazgradnje (za faktor 1,8 u odnosu na O₂), nakon čega počinje da opada (slika 4.24). Veća brzina razgradnje u prisustvu H₂O₂ se može pripisati povećanju koncentracije •OH i OH⁻-jona.

Međutim, pri višim koncentracijama H_2O_2 postaje efikasan “hvatač“ $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina na površini katalizatora (jednačine 2.47 i 2.49).

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da je KBrO_3 najefikasniji elektron-akceptor za fotorazgradnju klomazona, što ukazuje da efikasnost elektron-akceptora zavisi od supstrata.

Uticaj početnog pH na efikasnost fotorazgradnje klomazona u prisustvu UV/TiO_2 Degussa P25 je ispitan u intervalu pH od 3,4 do 10,3 (slika 4.25). Kao što se iz tabele 4.5 može videti, vrednost konstante brzine reakcije je najveća i približno ista pri pH 3,4 i 10,3, dok je najniža pri pH 7,2. Nešto veća efikasnost razgradnje u kiseljoj sredini se može objasniti vezivanjem molekula klomazona (preko vodoničnih veza nastalih između karbonilne grupe i tercijarnog atoma azota) za pozitivno naelektrisanu površinu TiO_2 Degussa P25. S druge strane, u baznoj sredini veća brzina razgradnje može biti posledica nastanka $\bullet\text{OH}$ -radikala reakcijom između OH^- -jona i šupljina na površini TiO_2 Degussa P25 (Chen i Liu, 2007) o čemu je već bilo reči u *Teorijskom delu*.



Slika 4.25. Uticaj početnog pH na kinetiku fotorazgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg}/\text{cm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

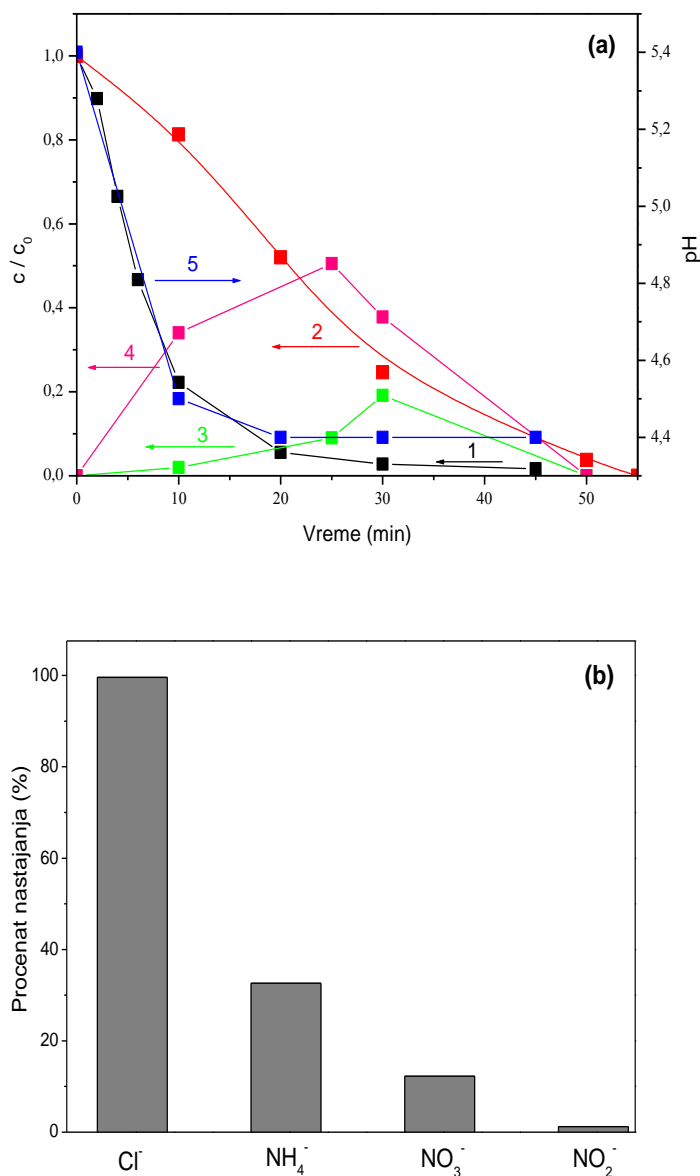
Tabela 4.5. Uticaj početnog pH na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$)

pH	$k' \times 10^2 \text{ (1/min)}^{\S}$	r^{\dagger}
3,4	16,35	0,9993
5,5	15,08	0,9968
7,2	12,96	0,9958
7,7	13,14	0,9987
8,5	13,21	0,9915
10,3	16,96	0,9980

\S k' izračunata za 20 min ozračivanja;

\dagger koeficijent linearne regresije.

U cilju praćenja *stepena mineralizacije* klomazona odabrana je jonska hromatografija i TOC tehnika (slika 4.26). Zbog prisutnih atoma hlora i azota u molekulu, pri kompletnoj mineralizaciji klomazona dolazi do izdvajanja NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- i Cl^- . Naime, na osnovu dobijenih rezultata nađeno je da se za 45 min razgradnje (koliko je potrebno za potpunu razgradnju klomazona) praktično oko 100% hlora prevede u hlorid, dok se 45,5% od ukupnog azota transformiše u: NH_4^+ (32,6%), NO_3^- (12,3%) i NO_2^- (1,2%) (slika 4.26b). Nakon 45 min ozračivanja pH-vrednost rastvora opadne za jednu pH jedinicu, što ukazuje na istovremeno nastajanje Cl^- , odnosno HCl i NH_4^+ , pri čemu je reakcija nastajanja hlorida brža nego reakcija izdvajanja amonijum-jona. Jonskom hromatografijom, takođe je praćena promena koncentracije intermedijera formijata i acetata. Nađeno je da na početku razgradnje koncentracije acetata i formijata rastu, a nakon 25, odnosno 30 min ozračivanja počinju da opadaju. Takođe, rezultati TOC merenja pokazuju da do potpune mineralizacije klomazona dolazi nakon 55 min fotorazgradnje.



Slika 4.26 (a) Fotokatalitička razgradnja klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; (1) nestajanje klomazona; (2) TOC; (3) nastajanje formijata; (4) nastajanje acetata; (5) pH; (b) Nastajanje jonskih produkata nakon 45 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Mehanizam fotorazgradnje. Fotokatalitička razgradnja pesticida često je praćena nastankom intermedijera koji potencijalno mogu imati štetno dejstvo na okolinu (Chiron i dr., 2009). U cilju identifikacije intermedijera koji nastaju tokom fotokatalitičke razgradnje klomazona, odabrane su LC-ESI-MS/MS i ^1H NMR tehnika. Na osnovu identifikovanih intermedijera, predložen je mehanizam fotorazgradnje ispitivanog herbicida (slika 4.27). LC-ESI-MS/MS analizom nađeno je da tokom fotorazgradnje klomazona u prisustvu TiO_2

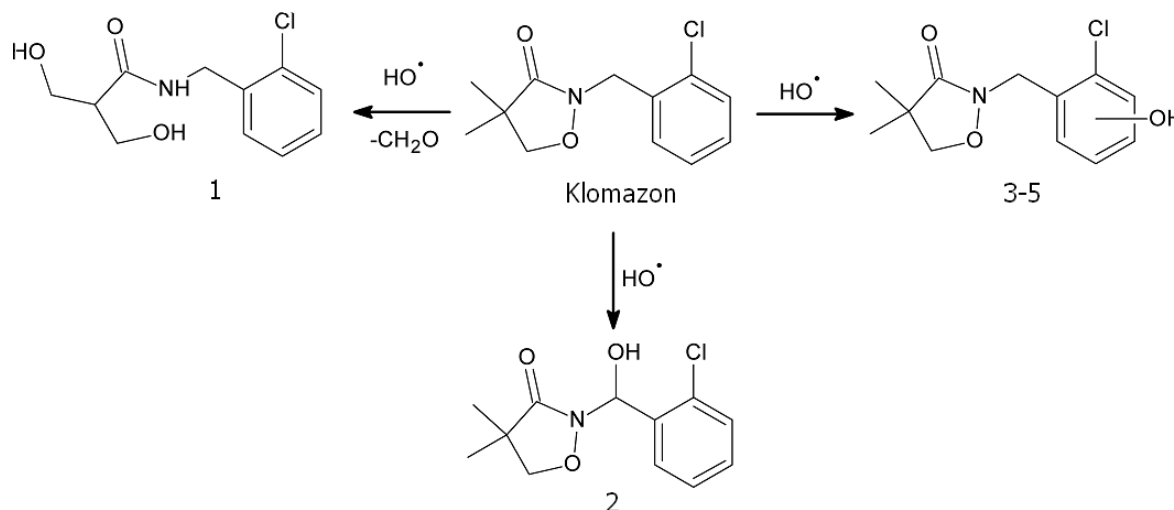
Degussa P25 nastaje pet intermedijera (označeni sa **1–5**, tabela 3.2). Pikovi intermedijera su identifikovani u pozitivnom (PI) i negativnom (NI) režimu rada MS/MS spektra.

Jedinjenje **1** sa monoizotopskom masu $M_{mi} = 243$ g/mol, detektovano je na retencionom vremenu 3,97 min. Neparna vrednost molekulske mase i intezitet A+2 izotopskog pika dovode do zaključka da se u molekulu nalazi jedan atom hlora i jedan atom azota. Nadalje, monoizotopska masa intermedijera **1** je za četiri masene jedinice veća u poređenju sa masom klomazona ($M_{mi} = 239$ g/mol) što ukazuje na dva zasićenja višestrukih veza, cepanjem prstena i/ili zamene CH_2 sa O. Prisustvo hlortropilijum-katjona (m/z 125) u PI MS/MS spektru ukazuje na odsustvo dodatnih supstituenta (pored Cl) na benzenovom prstenu i na benzilnom C atomu. Uzastopni gubitak metanola (m/z 32) a zatim i metanala (m/z 30) ukazuju na prisustvo dve hidroksimetil-grupe, koje su nastale cepanjem izoksazolidinskog prstena, zatim gubitkom C–O grupe i na kraju hidroksilacijom dve metil-grupe. Na osnovu svega iznetog, jedinjenje **1** je identifikovano kao *N*-(2-hlorbenzil)-3-hidroksi-2-(hidroksimetil)propanamid (slika 4.27).

Četiri pika koja odgovaraju jedinjenjima sa $M_{mi} = 255$ g/mol (označenih **2–5**) predstavljaju izomere monohidroksi-klomazona. Neparna molekulska masa i intezitet A+2 izotopskog pika, ukazuje da je u molekulima **2–5** prisutan po jedan atom hlora i azota. PI MS/MS spektri sva četiri jedinjenja su veoma slični. Kao osnovni pik imaju hidroksihlortropilijum-jon (m/z 141), što dovodi do zaključka da se hidroksilna grupa nalazi ili na benzenovom prstenu ili u benzilnom položaju. NI MS/MS spektri jedinjenja **3** i **5** su veoma slični, sa samo jednim obilnijim fragmentom (m/z 114, što verovatno odgovara 4,4-dimetil-4,5-dihidroizoksazol-3-olatu), dok je spektar jedinjenja **4** složeniji i sadrži nekoliko fragmenata (m/z 166, 146, 140 i 118) koji još nisu identifikovani. Signali pikova jedinjenja **2** i **5** u NI MS/MS režimu rada su niski u poređenju sa njihovim signalom u UV oblasti, što je verovatno posledica ili hidroksilacije u benzilnom položaju (benzilna OH grupa je manje kisela u poređenju sa fenolnom OH grupom) ili nastanka cviter-jona (transferom protona iz fenolne hidroksilne grupe na izoksazolidinski azot). S obzirom da je spektar jedinjenja **3** sličan spektru jedinjenja **5** može se pretpostaviti da je jedinjenje **5** fenol (OH grupa se nalazi blizu atoma azota, verovatno *orto*-orijentisana u odnosu na bočni niz), dok je jedinjenje **2** benzil-alkohol.

^1H NMR spektar snimljen za klomazon u D_2O pre ozračivanja sadržao je singlete na 1,23 ppm ($2\times\text{CH}_3$), 4,14 ppm (OCH_2), 4,75 ppm (benzilna CH_2) i četiri signala između 7,35 i 7,52 ppm, koja potiču od četiri aromatična H atoma. Tokom razgradnje, prisustvo signala na 2,60 ppm (α H atom u blizini C=O grupe) i 4,48 ppm ($2\times\text{CH}_2\text{OH}$) potvrđuje nastanak

intermedijera **1**. Na osnovu pojave i intenziteta signala, može se reći da se intermedijer **1** formira najbrže. Signal na 6,83 ppm potvrđuje nastanak intermedijera **2** sa OH grupom u benzilnom položaju. Nastanak jedinjenja **3–5** u kasnijoj fazi fotorazgradnje je potvrđen pojavom nekoliko novih pikova u aromatičnoj oblasti (7,20–7,62 ppm).

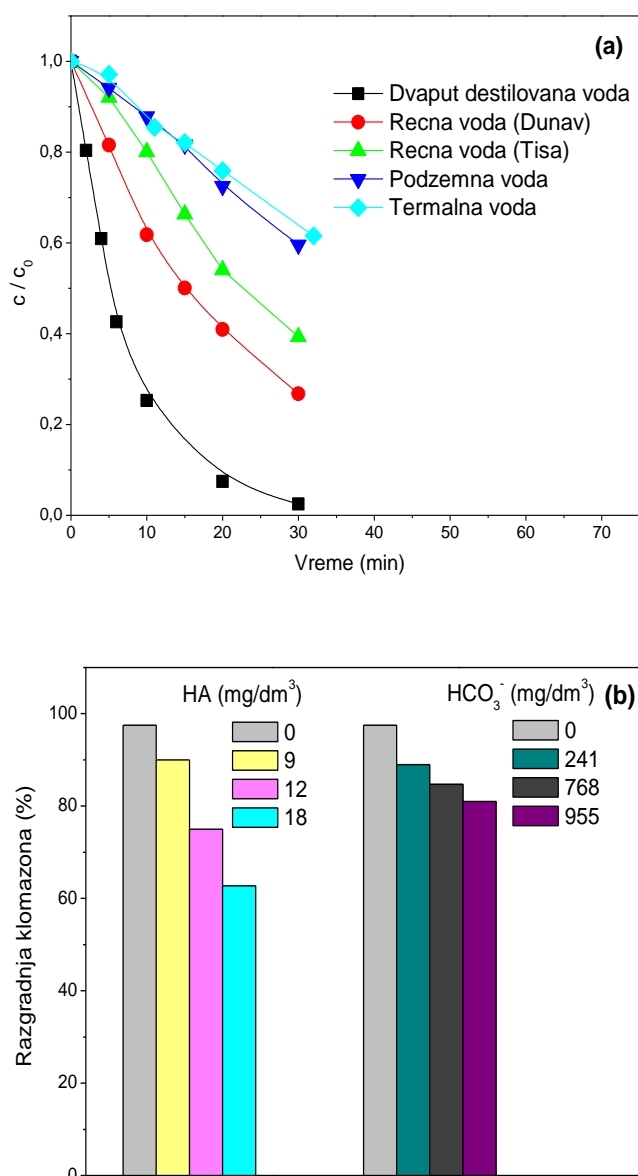


Slika 4.27. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje klomazona

Sa ciljem da se ispita da li se mehanizam fotokatalize odvija preko $\bullet\text{OH}$ -radikala (Daneshvar i dr., 2004), u reakcionu smešu koja sadrži klomazon i TiO_2 Degussa P25 dodato je 400 μl etanola (koncentracija u rastvoru je iznosila $0,34 \text{ mol/dm}^3$). Dobijeni rezultati pokazuju da je razgradnja klomazona potpuno inhibirana u prisustvu etanola, što je ujedno dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje odvija preko $\bullet\text{OH}$ -radikala.

Efikasnost fotorazgradnje u prirodnim vodama. S obzirom na prisustvo rastvorenih organskih materija i različitih vrsta jona u prirodnim vodenim sistemima, bilo je interesantno uporediti brzinu fotorazgradnje klomazona u rečnoj (Dunav i Tisa), podzemnoj i termalnoj vodi sa brzinom razgradnje u dvaput destilovanoj vodi (pri pH 7,7 što odgovara prirodnim vodama). Na osnovu dobijenih rezultata (slika 4.28a) nađeno je da se razgradnja klomazona najbrže odvija u dvaput destilovanoj vodi. Naime, brzina razgradnje je oko devet puta veća nego u termalnoj, odnosno oko osam puta u poređenju sa podzemnom vodom. Nadalje, efikasnost razgradnje klomazona u rečnoj vodi je oko tri (Dunav, uzorak uzet u oktobru 2010.), odnosno četiri (Tisa) puta manja nego u dvaput destilovanoj vodi. Kao što se sa slike može videti, za 30 min ozračivanja efikasnost razgradnje klomazona u dvaput destilovanoj vodi iznosi 97%, u rečnoj 60% (Tisa), odnosno 75% (Dunav) i oko 40% u termalnoj i podzemnoj vodi. Imajući u vidu uticaj rastvorenih organskih materija i

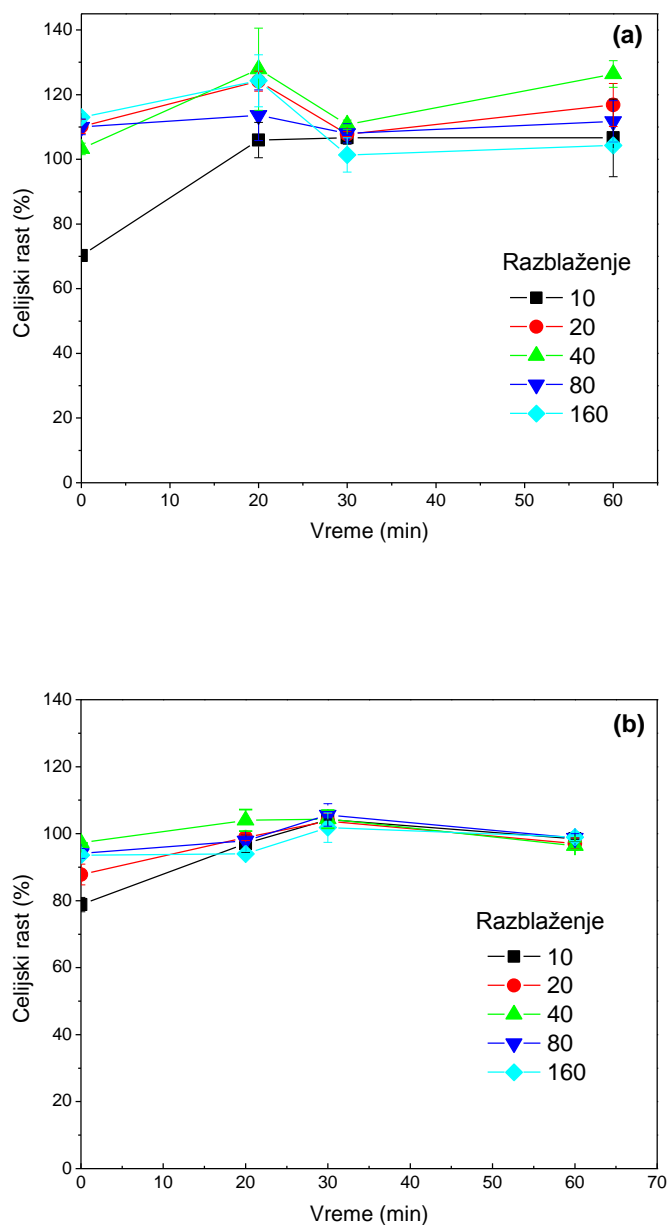
različitih vrsta jona na proces fotorazgradnje supstrata u prirodnim vodama (Chong i dr., 2010; Prados-Joya i dr., 2011; Wang i dr., 2012), kao i kod kvinmeraka, i u ovom slučaju ispitan je uticaj HCO_3^- , odnosno huminske kiseline na efikasnost fotorazgradnje (4.28b). Zbog toga je u rastvor herbicida klomazona sa dvaput destilovanom vodom pojedinačno dodata ista količina pomenutog anjona i huminske kiseline, koja je prisutna i u ispitivanim prirodnim vodama.



Slika 4.28. (a) Uticaj tipa vode na fotorazgradnju klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 7,7$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; **(b)** Uticaj različitih koncentracija HA i HCO_3^- na efikasnost razgradnje klomazona nakon 30 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

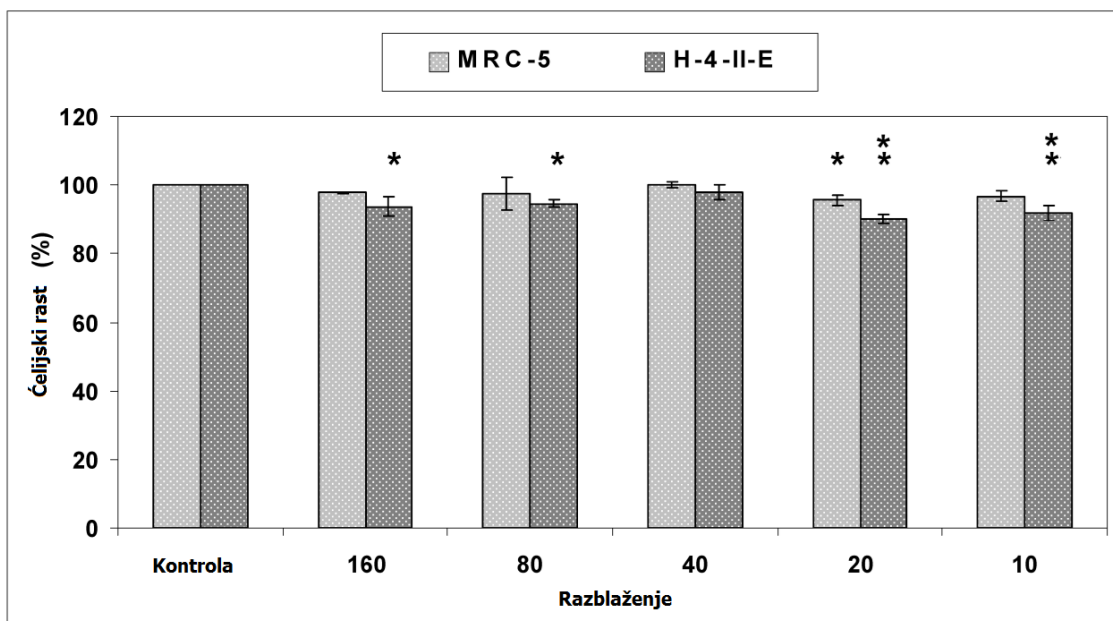
Tako, u slučaju HCO_3^- ispitan je uticaj koncentracije u intervalu od 241 do 955 mg/dm^3 (opseg koncentracija HCO_3^- koji je u ispitivanim prirodnim vodama). Kao što se sa slike 4.28b može videti, dodatak hidrogenkarbonata dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje, ali ne u istom procentu kao u prirodnim vodama. Zbog toga je ispitan i uticaj dodatka huminske kiseline u intervalu od 9 do 18 mg/dm^3 koji odgovara TOC vrednostima od 3,1 do 6,2 mg/dm^3 . U ovom intervalu se nalaze i TOC vrednosti za ispitivane prirodne vode (tabela 3.1). Na osnovu dobijenih rezultata (slika 4.28b) nađeno je da dodatak huminske kiseline dovodi do smanjenja brzine razgradnje u poređenju sa dvaput destilovanom vodom. Na kraju, može se zaključiti da je ukupan inhibitori efekat HCO_3^- i huminske kiseline dominantan pri razgradnji klomazona u prirodnim vodama.

U cilju procene ***citotoksičnosti*** klomazona kao i smeše klomazona i njegovih intermedijera nastalih tokom fotokatalitičke razgradnje ispitan je *in vitro* rast ćelijskih linija MRC-5 i H-4-II-E pri razblaženjima od 10–160, što odgovara koncentracijama od 100 do 6,25 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ klomazona (slika 4.29). Kao što se može videti, efekat ispitivanih uzoraka na rast ćelijskih linija zavisio je od vremena ozračivanja, koncentracije uzorka i vrste ćelijske linije. Nađeno je da čist rastvor klomazona inhibira rast ćelijskih linija MRC-5 i H-4-II-E za 15% odnosno 17%. Samo pre početka razgradnje (0 min ozračivanja) pri najvišoj koncentraciji (uzorak 10 puta razblažen) uočena je statistički značajna inhibicija rasta ($p < 0,01$) na H-4-II-E ćelijskoj liniji (slika 4.29a). Na istoj ćelijskoj liniji kod uzoraka dobijenih nakon 20 i 60 min ozračivanja, zapažena je statistički značajna stimulacija rasta ćelija ($p < 0,01$). Poređenjem rezultata dobijenih na obe ćelijske linije može se zaključiti da se tokom razgradnje smanjuje toksičnost reakcione smeše, što je verovatno posledica smanjenja koncentracije polaznog jedinjenja, odnosno nastanka manje toksičnih intermedijera. Iako je na obe ćelijske linije zapažena niska toksičnost klomazona i nastalih intermedijera, efekat inhibicije rasta ćelija u svim slučajevima bio je ispod 50%, što je znatno manje u poređenju sa vrednostima dobijenim za citotoksične lekove i HgCl_2 (tabela 3.6).



Slika. 4.29. Citotoksična aktivnost klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i smeše klomazona i njegovih intermedijera u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja na (a) H-4-II-E i (b) MRC-5 ćelijskoj liniji pri $\text{pH} = 5,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Na osnovu rezultata analize slepe probe (u odsustvu klomazona) na obe ćelijske linije uočena je inhibicija na rast ćelijske linije H-4-II-E, čak i kod 160 puta razblaženog rastvora. Međutim, ni u jednom slučaju efekat inhibicije nije bio veći od 10% (slika 4.30).



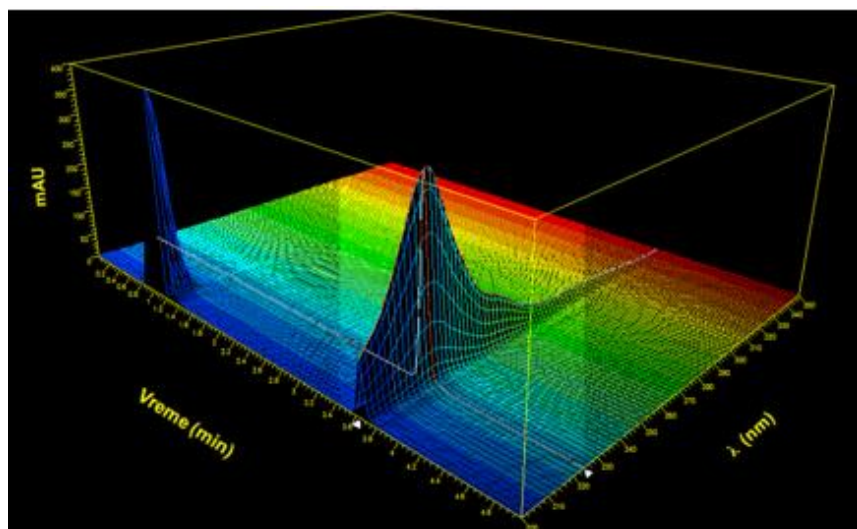
Slika 4.30. Citotoksična aktivnost slepe probe u slučaju TiO_2 Degussa P25 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) na MRC-5 i H-4-II-E ćelijskim linijama (Jednofaktorijalna analiza varijanse, poređenje sa kontrolom; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$)

4.2. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 Wackherr

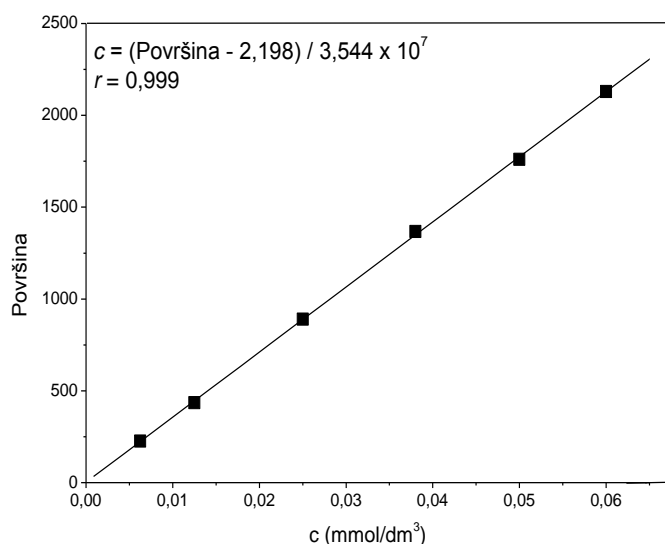
4.2.1. Ispitivanje optimalnih uslova rada za praćenje fotorazgradnje piklorama

Pre nego što se pristupilo praćenju kinetike fotokatalitičke razgradnje piklorama optimizovani su eksperimentalni uslovi tečno-hromatografskog razdvajanja analita. Kao što se može videti iz 3D hromatograma apsorpcioni maksimum za pikloram je na 224 nm (slika 4.31).

Kalibracione krive su snimljene u opsegu koncentracija piklorama od $6,3 \times 10^{-3}$ do $6,0 \times 10^{-2} \text{ mmol/dm}^3$ na 224 nm (slika 4.32). Koncentracije polaznog jedinjenja u različitim vremenskim intervalima ozračivanja izračunate su iz odgovarajućih jednačina pravih dobijenih linearnom regresijom kalibracione krive.



Slika 4.31. 3D hromatogram pre početka fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$); mobilna faza ACN : voda = 30 : 70; protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$

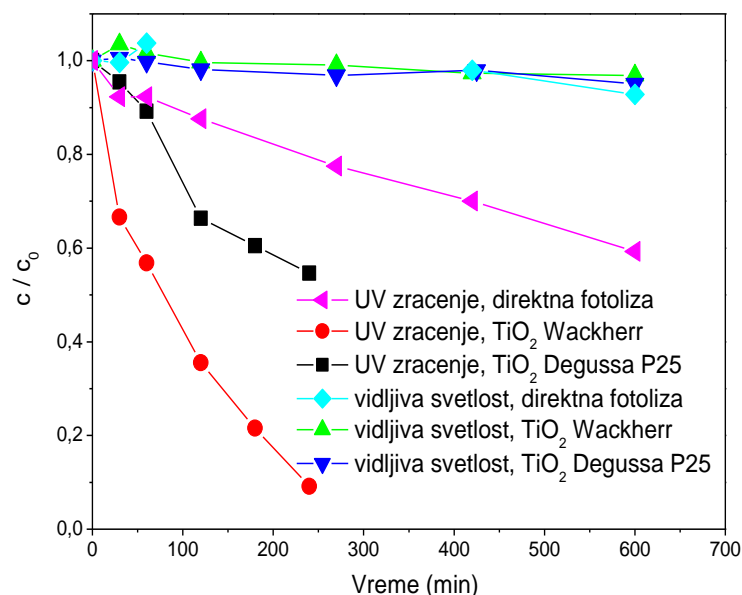


Slika 4.32. Kalibraciona kriva za određivanje piklorama primenom tečne hromatografije; mobilna faza ACN : voda = 30 : 70; protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$; $\lambda_{\text{det}} = 224 \text{ nm}$; retenciono vreme za pikloram 3,7 min

4.2.2. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja piklorama (Abramović i dr., 2011b)

Pre ispitivanja optimalnih uslova fotokatalitičke razgradnje piklorama primenom TiO_2 Wackherr, ispitana je fotokatalitička aktivnost pomenutog katalizatora u prisustvu UV i vidljivog zračenja. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima razgradnje piklorama sa do sada najčešće korišćenim TiO_2 Degussa P25 (slika 4.33). Može se konstatovati da primenom vidljivog zračenja ne dolazi do razgradnje piklorama u prisustvu oba

katalizatora. Suprotno tome, primenom UV zračenja dolazi do razgradnje piklorama u prisustvu oba katalizatora, s tim da je razgradnja mnogo brža primenom TiO_2 Wackherr. Međutim, nakon 120 min ozračivanja u prisustvu TiO_2 Wackherr dolazi do nastanka intermedijera čije su koncentracije veće nego u slučaju TiO_2 Degussa P25 (slika 4.34).

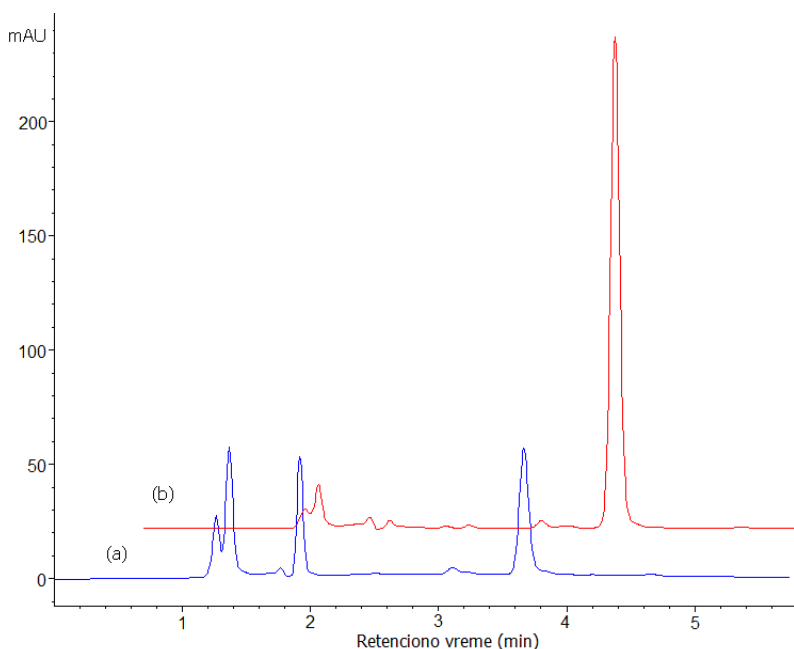


Slika 4.33. Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u odsustvu/prisustvu TiO_2 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

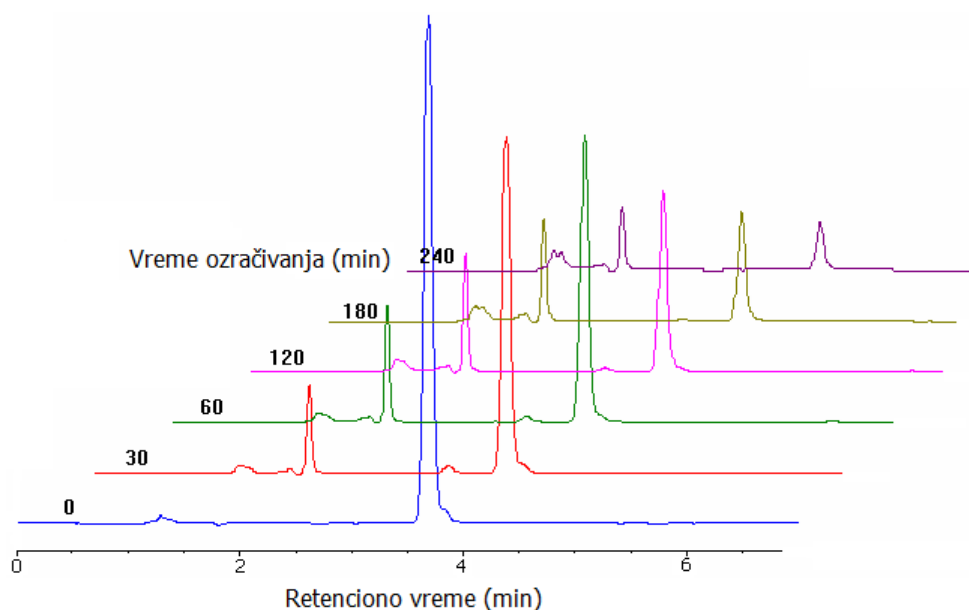
Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje piklorama na 224 nm u prisustvu TiO_2 Wackherr i UV zračenja prikazani su na slici 4.35. Kao što se može videti, pik koji odgovara pikloramu u velikoj meri nestaje nakon 240 min ozračivanja, što ukazuje na činjenicu da u tom periodu dolazi do skoro potpune razgradnje polaznog jedinjenja.

Značajno je istaći da TiO_2 Wackherr ima veću fotoaktivnost, iako je veličina čestica ovog katalizatora 3–4 puta veća nego TiO_2 Degussa P25, a površina čestica šest puta manja (Vione i dr., 2005).

Da bi se ispitaio doprinos prisustva katalizatora u procesima fotorazgradnje, takođe su izvođeni eksperimenti direktne fotolize primenom UV i vidljivog zračenja (slika 4.33). Rezultati ovih eksperimenata pokazuju da primenom vidljivog zračenja ne dolazi do razgradnje piklorama, dok se primenom UV zračenja supstrat razlaže ali znatno manjom brzinom u odnosu na fotokatalitičku razgradnju, posebno u prisustvu TiO_2 Wackherr.



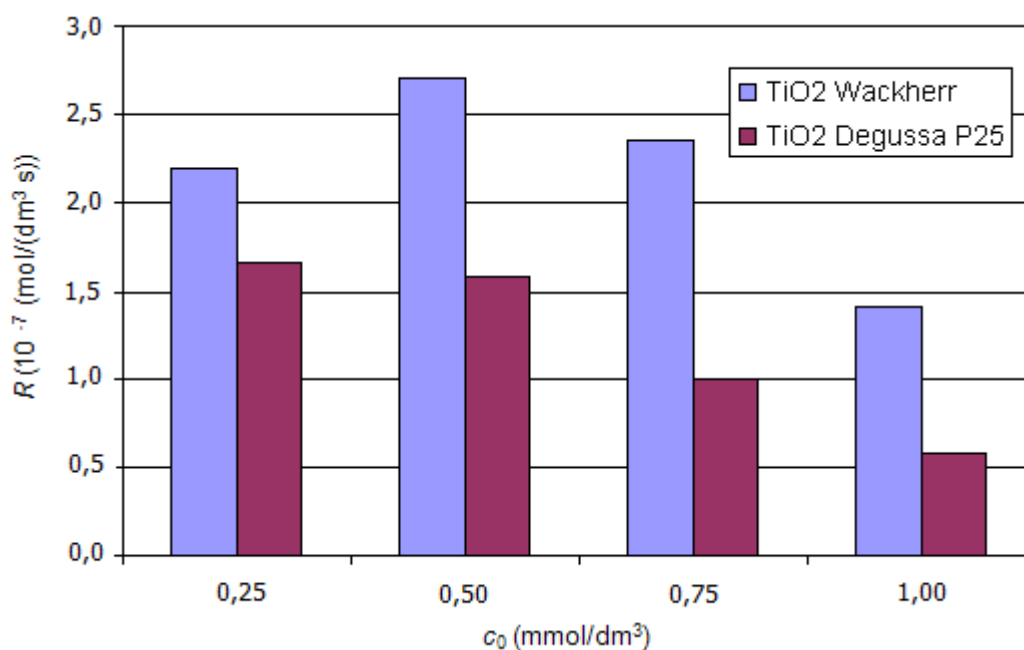
Slika 4.34. Hromatogrami dobijeni nakon 120 min fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu (a) TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) i (b) TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$); $\lambda_{\text{det}} = 224 \text{ nm}$; retenciono vreme za pikloram 3,7 min



Slika 4.35. Hromatogrami dobijeni u različitim fazama fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{det}} = 224 \text{ nm}$; retenciono vreme za pikloram 3,7 min

Takođe, pri ovim razmatranjima bi trebalo uzeti u obzir činjenicu da apsorpcija i rasejanje UV zračenja od strane čestica katalizatora značajno inhibiraju proces direktne fotolize pod fotokatalitičkim uslovima (Vione i dr., 2001). Naime, na osnovu spektra apsorpcije TiO₂ Wackherr i Degussa P25 (Vione i dr., 2005) može se zaključiti da je na $\lambda = 366$ nm (talasna dužina koja odgovara emisionom maksimumu primenjene UV lampe) pri masenoj koncentraciji oba katalizatora od 2,00 mg/cm³ moguća skoro potpuna apsorpcija upadne svetlosti od strane katalizatora (ekstinkcija $E > 10$). Zbog toga je pri takvim eksperimentalnim uslovima udeo direktne fotolize na ukupan fotokatalitički proces zanemarljiv, čak i kada je $\lambda < 366$ nm.

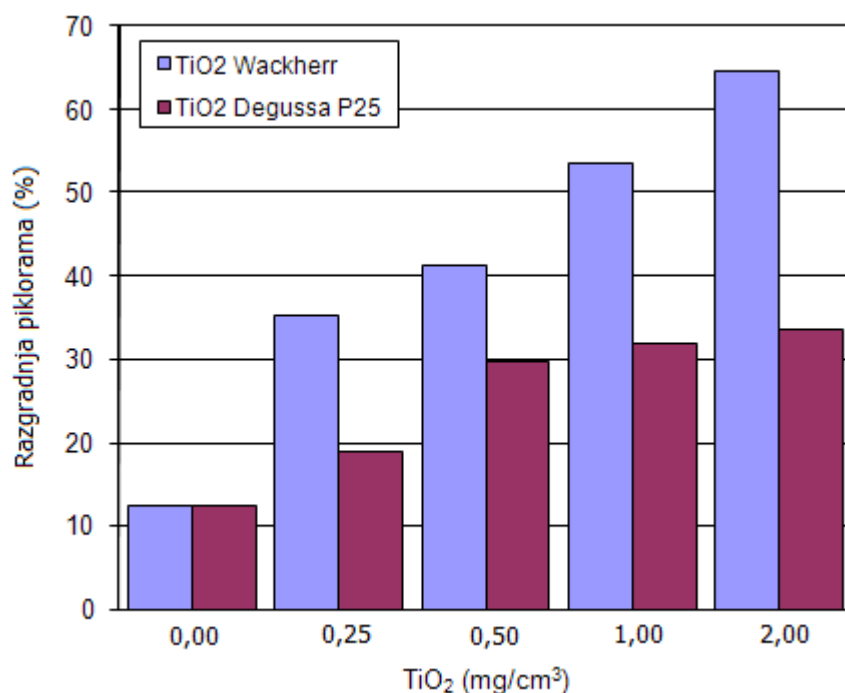
Uticaj početne koncentracije supstrata na kinetiku fotorazgradnje piklorama je ispitan u opsegu koncentracija od 0,25–1,00 mmol/dm³ (slika 4.36). Nađeno je da je pri datim eksperimentalnim uslovima reakcija pseudo-prvog reda. Na slici 4.36 je prikazana zavisnost brzine razgradnje piklorama od početne koncentracije supstrata (c_0). Kao što se može videti, brzine razgradnje polaznog jedinjenja u prisustvu TiO₂ Wackherr su veće u poređenju sa Degussa P25, što je u suprotnosti sa dosadašnjim rezultatima (Malato i dr., 2009). Naime, u većini slučajeva nađeno je da Degussa P25 ima veću fotokatalitičku efikasnost u odnosu na druge komercijalne tipove TiO₂ katalizatora.



Slika 4.36. Uticaj početne koncentracije piklorama (c_0) na brzinu fotokatalitičke razgradnje (R) koja je određena za 120 min ozračivanja u prisustvu TiO₂ Wackherr i Degussa P25 (2,00 mg/cm³) primenom UV zračenja pri pH = 3,2 na $t = 40$ °C

Isto tako, sa slike 4.36 se može videti da u slučaju oba fotokatalizatora trend brzine fotorazgradnje nije proporcionalan povećanju koncentracije piklorama, što je u skladu sa literaturnim podacima za proces fotokatalize (Turchi i Ollis, 1990; Mills i Morris, 1993). Ova pojava je posledica kombinovanja direktne i povratne reakcije (Minero i Vione, 2006). Naime, kod većine organskih jedinjenja neophodna je dvoelektronska oksidacija da bi nastao odgovarajući intermedijer. Nakon apstrakcije elektrona ili dodatkom $\bullet\text{OH}$ -radikala, nastaje radikal koji se može adsorbovati na površini katalizatora. Međutim, zbog kompeticije umesto oksidacije može doći i do povratne reakcije redukcije intermedijera sa elektronima iz valentne zone, što dovodi do ponovnog nastanka polaznog jedinjenja. Ovo ima za posledicu smanjenje efikasnosti fotorazgradnje. Povratne reakcije zavise kako od vrste supstrata, tako i od tipa katalizatora i sa povećanjem koncentracije supstrata, raste i njihov uticaj (Minero i Vione, 2006). Na osnovu dobijenih rezultata nađeno je da sa povećanjem koncentracije supstrata iznad $0,25 \text{ mmol/dm}^3$ u prisustvu TiO_2 Degussa P25, odnosno iznad $0,50 \text{ mmol/dm}^3$ primenom TiO_2 Wackherr brzina razgradnje opada. Ovo navodi na zaključak da povratne reakcije više utiču na proces fotorazgradnje u prisustvu TiO_2 Degussa P25. Takođe, se može uočiti da je razlika u efikasnosti katalizatora veća pri koncentraciji supstrata od $1,00 \text{ mmol/dm}^3$ u poređenju sa koncentracijom od $0,25 \text{ mmol/dm}^3$. Ovo ukazuje da je uticaj povratne reakcije pri višim koncentracijama supstrata u slučaju TiO_2 Wackherr na brzinu razgradnje manje izražen nego kod TiO_2 Degussa P25. Drugo objašnjenje za smanjenje brzine razgradnje pri većim koncentracijama mogla bi biti konkurencija između molekula polaznog jedinjenja i nastalih intermedijera za aktivna mesta na površini katalizatora. Međutim, kao što je već rečeno u prisustvu TiO_2 Wackherr dolazi do nastanka više intermedijera u poređenju sa TiO_2 Degussa P25. Ovo bi trebalo da ima za posledicu manju fotoaktivnost, što nije slučaj kod TiO_2 Wackherr.

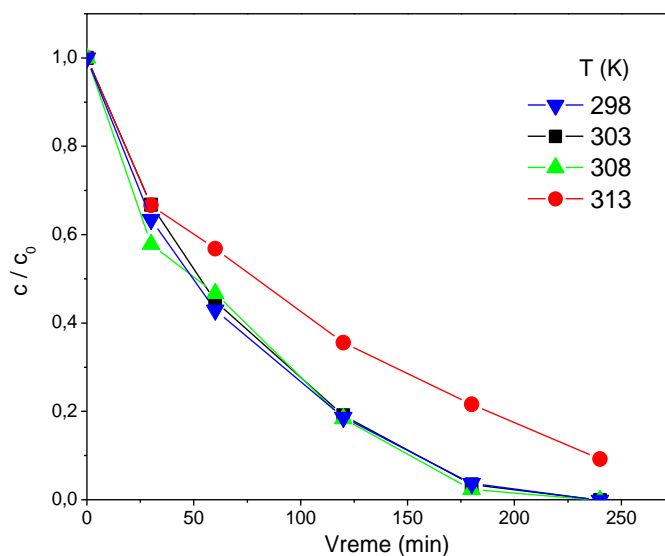
Uticaj količine fotokatalizatora. Uticaj količine TiO_2 na efikasnost fotorazgradnje piklorama ispitan je u opsegu masenih koncentracija od $0,25$ do $2,00 \text{ mg/cm}^3$ (slika 4.37). Kao što se može videti, uticaj masene koncentracije katalizatora na efikasnost razgradnje supstrata značajno zavisi od tipa TiO_2 . Naime, pokazalo se da efikasnost razgradnje piklorama u slučaju TiO_2 Wackherr raste sa povećanjem količine katalizatora u ispitivanom opsegu koncentracija, dok je u slučaju TiO_2 Degussa P25 plato dostignut pri količini katalizatora od $0,50 \text{ mg/cm}^3$ (slika 4.37). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima kada je u pitanju fotorazgradnja fenola i benzoeve kiseline i sugerišu da su različite osobine ova dva katalizatora verovatno posledica različitih optičkih svojstava (Vione i dr., 2005).



Slika 4.37. Uticaj količine TiO₂ na efikasnost fotorazgradnje piklorama (1,00 mmol/dm³) za 120 min ozračivanja primenom UV zračenja pri pH = 3,2 na t = 40 °C

Naime, TiO₂ Wackherr i Degussa P25 imaju slične koeficijente apsorpcije κ^* ($2,7 \times 10^3$, odnosno $3,4 \times 10^3$ cm²/g na $\lambda = 360$ nm), dok je koeficijent rasipanja svetlosti σ^* na $\lambda = 360$ nm, u slučaju TiO₂ Degussa P25 ($9,2 \times 10^4$ cm²/g) znatno veći u poređenju sa TiO₂ Wackherr ($5,5 \times 10^4$ cm²/g) (Vione i dr., 2005). Iako je poznato da pri većim količinama katalizatora dolazi do značajnog rasipanja svetlosti (Mozia i dr., 2005; Minero i Vione, 2006), u slučaju TiO₂ Wackherr veći deo upadne svetlosti biva apsorbovan umesto rasejan, što nije slučaj i kod Degussa P25. Ovo ima za posledicu veću fotokatalitičku aktivnost TiO₂ Wackherr u odnosu na Degussa P25 tokom procesa razgradnje.

Uticaj temperature. Na slici 4.38 je prikazan uticaj temperature na brzinu razgradnje piklorama u prisustvu TiO₂ Wackherr. Kao što se može videti, praktično nema razlike u brzini reakcije pri temperaturama u intervalu od 298–308 K, da bi pri temperaturi od 313 K brzina razgradnje počela da opada, što je verovatno posledica fizisorpcije molekula supstrata na površini katalizatora (Ishiki i dr., 2005). Na osnovu kinetičkih krivih za sve ispitivane temperature izračunate su vrednosti za k' (tabela 4.6). Za dalje praćenje toka fotokatalitičke razgradnje piklorama temperatura od 25 °C je izabrana kao optimalna.



Slika 4.38. Uticaj temperature na brzinu razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$

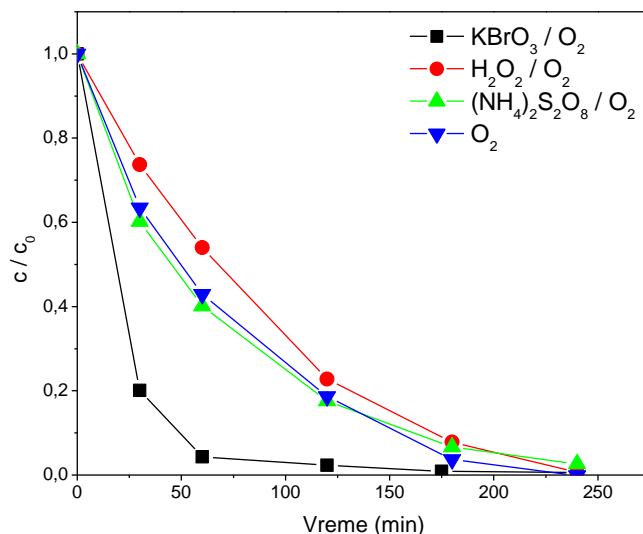
Tabela 4.6. Uticaj temperature (T) na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$)

T (K)	$k' \times 10^3$ (1/min) [§]	r^\dagger
298	13,9	0,999
303	13,8	0,999
308	13,7	0,993
313	8,25	0,987

[§] k' izračunata za 120 min ozračivanja;

[†] koeficijent linearne regresije.

Uticaj elektron-akceptora. U ovom radu je pored kiseonika ispitan uticaj: H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i KBrO_3 na kinetiku fotorazgradnje piklorama u prisustvu TiO_2 Wackherr. Efekat pomenutih elektron-akceptora je prikazan na slici 4.39 i u tabeli 4.7. Kao što se može videti, dodatak elektron-akceptora ne pokazuje značajniji uticaj na kinetiku fotokatalitičke razgradnje piklorama, osim u slučaju KBrO_3 kada je reakcija preko dva puta brža u poređenju sa reakcijom u prisustvu samo kiseonika. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je KBrO_3 najefikasniji elektron-akceptor u slučaju razgradnje piklorama.



Slika 4.39. Efikasnost fotorazgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu različitih elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) primenom TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

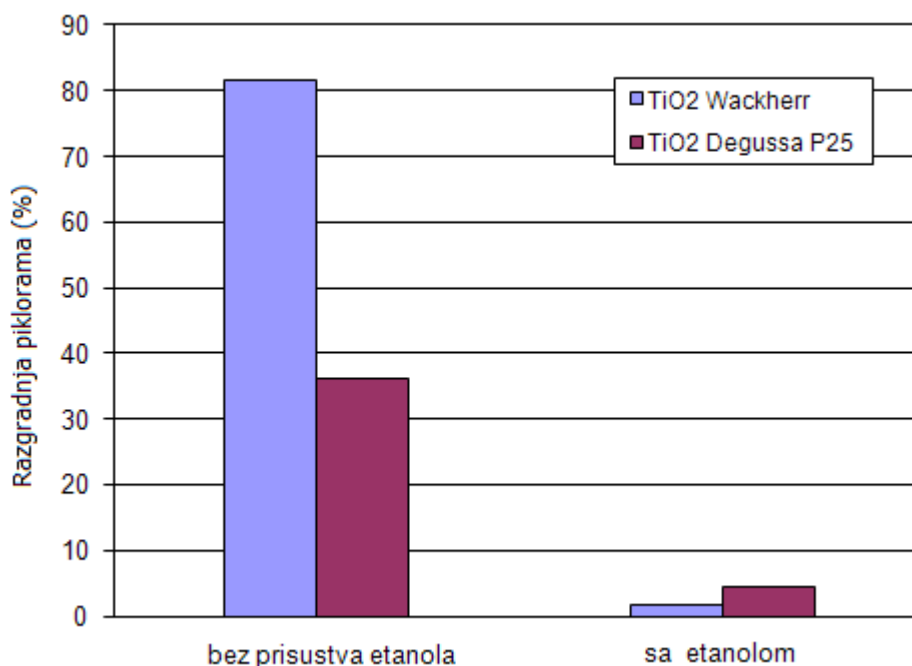
Tabela 4.7. Uticaj različitih elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$)

Elektron-akceptori	$k' \times 10^3 \text{ (1/min)}^\S$	r^\dagger
O ₂	13,9	0,999
KBrO ₃ /O ₂	30,7	0,933
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /O ₂	14,3	0,999
H ₂ O ₂ /O ₂	12,4	0,996

[§] k' izračunata za 120 min ozračivanja;

[†] koeficijent linearne regresije.

Uticaj hvatača •OH-radikala. Kao što je pomenuto u *Teorijskom delu* doktorske disertacije proces heterogene fotokatalize se odvija preko šupljina i •OH-radikala. Naime, poznato je da aromatična jedinjenja uglavnom reaguju sa šupljinama, dok su alkoholi i glikoli poznati hvatači •OH-radikala (Daneshvar i dr., 2004; Carlotti i dr., 2009). Zbog toga je u reakcionu smešu koja sadrži pikloram i TiO_2 Wackherr, odnosno Degussa P25 dodato 400 μl etanola (koncentracija u rastvoru iznosila je $0,34 \text{ mol/dm}^3$).



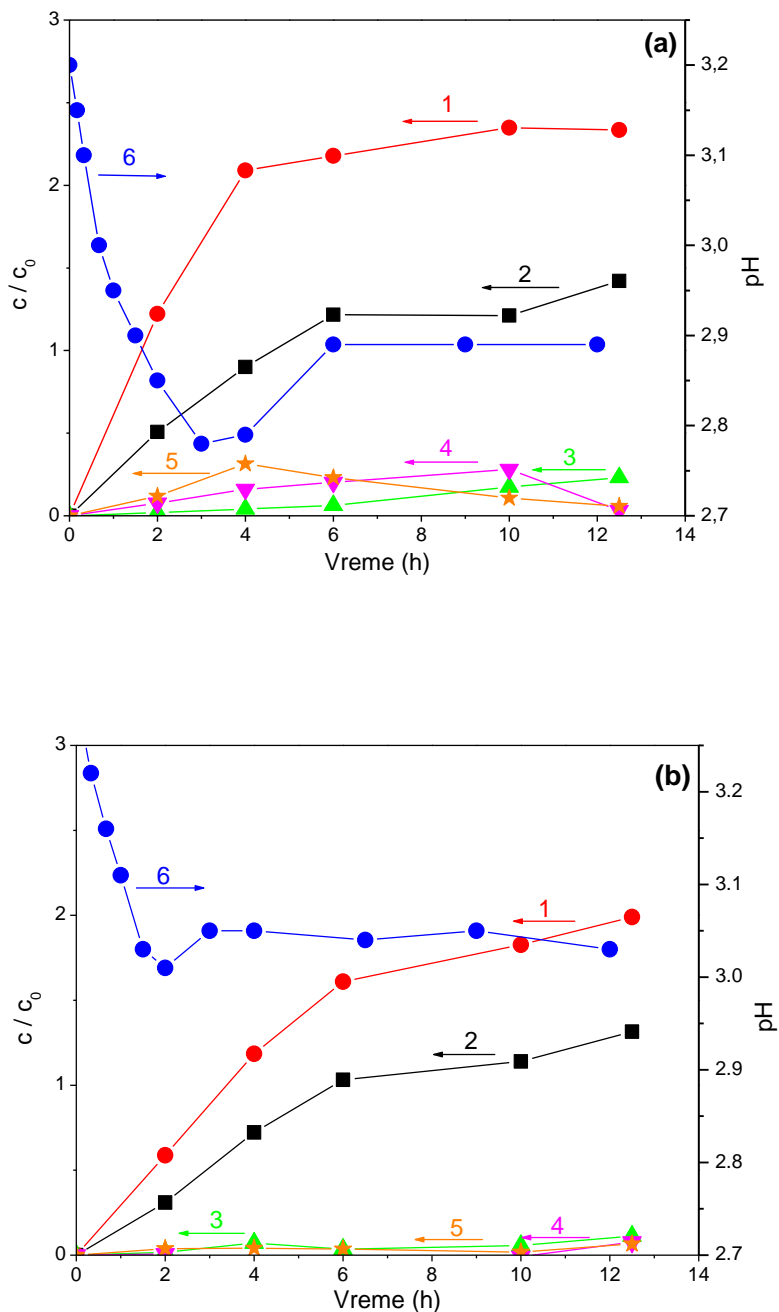
Slika 4.40. Uticaj etanola ($0,34 \text{ mol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) za 120 min razgradnje primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Dobijeni rezultati pokazuju da je efikasnost razgradnje sa etanolom znatno manja u odnosu na istu bez dodatka etanola, što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje u potpunosti odvija preko $\bullet\text{OH}$ -radikala, posebno u slučaju TiO_2 Wackherr (slika 4.40).

Stepen mineralizacije. S obzirom da molekul piklorama sadrži tri kovalentno vezana atoma hlora, tokom fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 dolazi do izdvajanja Cl^- (slika 4.41). Na osnovu dobijenih rezultata nađeno je da je konstanta brzine nastajanja hlorida u slučaju TiO_2 Wackherr, odnosno Degussa P25, oko dvaput manja u poređenju sa konstantom brzine razgradnje piridinskog prstena (smanjenje apsorbancije praćeno na 224 nm) (slika 4.42). Ova pojava vodi ka zaključku da se razgradnja piridinskog jezgra odvija brže od izdvajanja hlorida, tj. da tokom razgradnje nastaju stabilni hlorovani intermedijeri aciklične strukture.

Isto tako nađeno je da je konstanta brzine razgradnje izračunata iz kinetičke krive dobijene spektrofotometrijskom analizom ($\lambda = 224 \text{ nm}$) manja u odnosu na onu dobijenu na osnovu HPLC analize (slika 4.42). Ovo ukazuje da tokom razgradnje nastaju intermedijeri sa piridinskim prstenom u molekulu. S obzirom da je u slučaju TiO_2 Wackherr veća razlika između pomenutih konstanti brzine razgradnje, može se reći da u prisustvu ovog

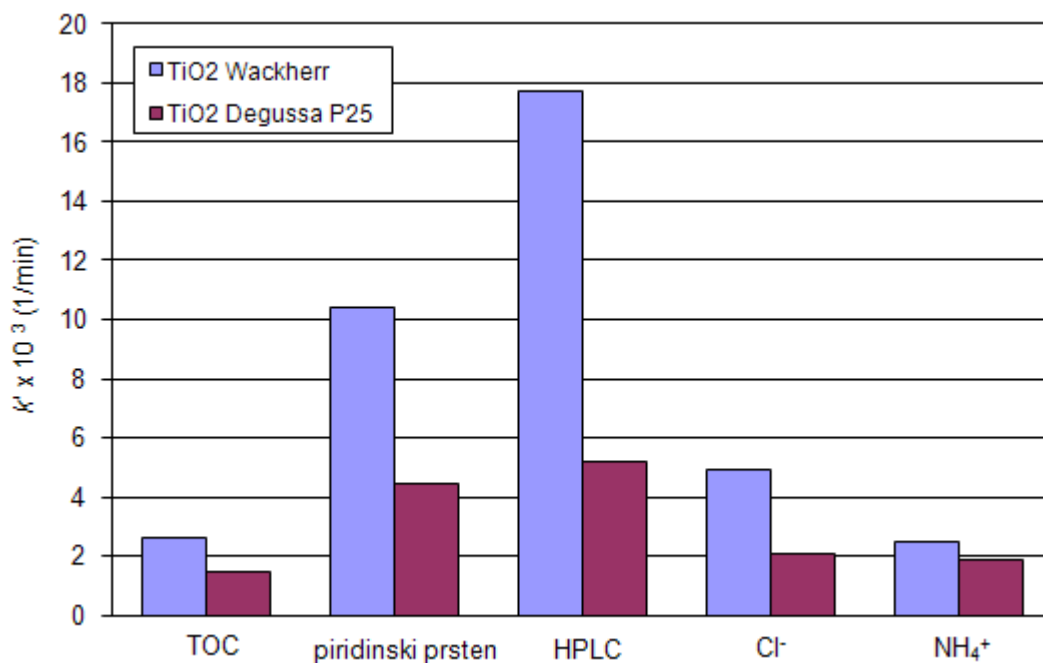
katalizatora nastaju veće koncentracije intermedijera sa piridinskom strukturom, što je potvrđeno i hromatogramima (slika 4.34).



Slika 4.41. Fotokatalitička razgradnja piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu (a) TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) i (b) TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$); (1) nastajanje Cl^- ; (2) nastajanje NH_4^+ ; (3) nastajanje NO_3^- ; (4) nastajanje acetata; (5) nastajanje formijata i (6) pH

U toku fotorazgradnje organski azot se uglavnom izdvaja u obliku amonijuma i/ili nitrita/nitrata i ponekad u obliku molekulskog N_2 (Abramović i dr., 2004). Odnos amonijum i nitratnih jona zavisi od hemijske strukture supstrata i reakcionih uslova (Alberici i dr., 2001). U ovom radu je praćeno izdvajanje NH_4^+ i NO_3^- . Kao što se može videti (slika 4.41, krive 2 i 3), praktično se tokom fotorazgradnje izdvaja samo amonijum-jon. Nadalje, konstanta brzine nastajanja NH_4^+ u slučaju Degussa P25 je oko dvaput, a u prisustvu TiO_2 Wackherr oko četiri puta manja u poređenju sa konstantom brzine razgradnje piridinskog prstena (slika 4.42). Ova činjenica ukazuje da nakon otvaranja piridinskog prstena ne dolazi do paralelnog izdvajanja azota, već se tokom razgradnje pomenuti atom nalazi u strukturi acikličnih intermedijera. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa već objavljenim rezultatima koji se odnose na fotorazgradnju 2-amino-5-hlorpiridina (Anderluh, 2003; Abramović i dr., 2003), 3-amino-2-hlorpiridina (Anderluh, 2003; Abramović i dr., 2004) i 3-hlorpiridina (Colmenares i dr., 2010). Takođe, sa slike 4.41 se može videti da se u prisustvu oba katalizatora nakon 12 sati ozračivanja oko dve trećine organskog hlora i azota transformiše u Cl^- i NH_4^+ . Nadalje, pH-vrednost rastvora (početno pH \sim 3,2) opada za 0,2–0,3 jedinice, što ukazuje na istovremeno nastajanje Cl^- (kao HCl) i NH_4^+ , pri čemu je reakcija nastajanja hlorida (kriva 1) brža nego reakcija izdvajanja amonijum-jona (kriva 2).

Pri datim eksperimentalnim uslovima dolazi i do izdvajanja acetata i formijata kao intermedijera (slika 4.41, krive 4 i 5) koji tokom fotokatalitičkog procesa prelaze u CO_2 i H_2O (Son i dr., 2004). Svi navedeni rezultati dovode do zaključka da se tokom fotorazgradnje piklorama izdvajaju CO_2 , H_2O , Cl^- , NH_4^+ i mala količina NO_3^- . Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim pri ispitivanju fotorazgradnje klopivalida, koji je takođe piridinski derivat (Šojić i dr., 2009). Na osnovu TOC merenja nađeno je da do kompletne razgradnje piklorama dolazi nakon 16 sati ozračivanja u slučaju oba katalizatora. Međutim, razgradnja osnovnog jedinjenja je brža u prisustvu TiO_2 Wackherr u poređenju sa Degussa P25.



Slika 4.42. Poređenje konstanti brzine (k') fotorazgradnje i mineralizacije piklorama ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) koje su određene za 240 min ozračivanja primenom UV zračenja pri $\text{pH} = 3,2$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Intermedijeri i mehanizam fotorazgradnje. U cilju identifikacije intermedijera koji nastaju fotokatalitičkom razgradnjom piklorama, odabrane su: LC-ESI-MS/MS, GC-EI-MS i ^1H NMR tehnika. Tokom fotorazgradnje herbicida u prisustvu TiO_2 Wackherr identifikovani su isti intermedijeri kao i kod TiO_2 Degussa P25, s tim da su koncentracije intermedijera različite. Međutim, fotorazgradnjom u prisustvu TiO_2 Wackherr nastaje još nekoliko intermedijera, koje nije bilo moguće identifikovati (slika 4.34).

LC-ESI-MS/MS tehnikom identifikovano je jedinjenje **1** (pikloram) i **3** (slika 4.43). Pikovi intermedijera su identifikovani MS/MS fragmentacijom u PI i NI režimu rada:

Jedinjenje 1:

NI: $[\text{M}-\text{H}]^-$ (m/z 239, 100%, A+2 96,8%, A+4 33,2%), $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ (m/z 195, 72,0%, A+2 67,9%, A+4 20,7%),

PI: $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (m/z 263, 10,6%), $[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 241, 100%, A+2 96,3%, A+4 30,1%), $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 223, 3,78%)

Jedinjenje 3:

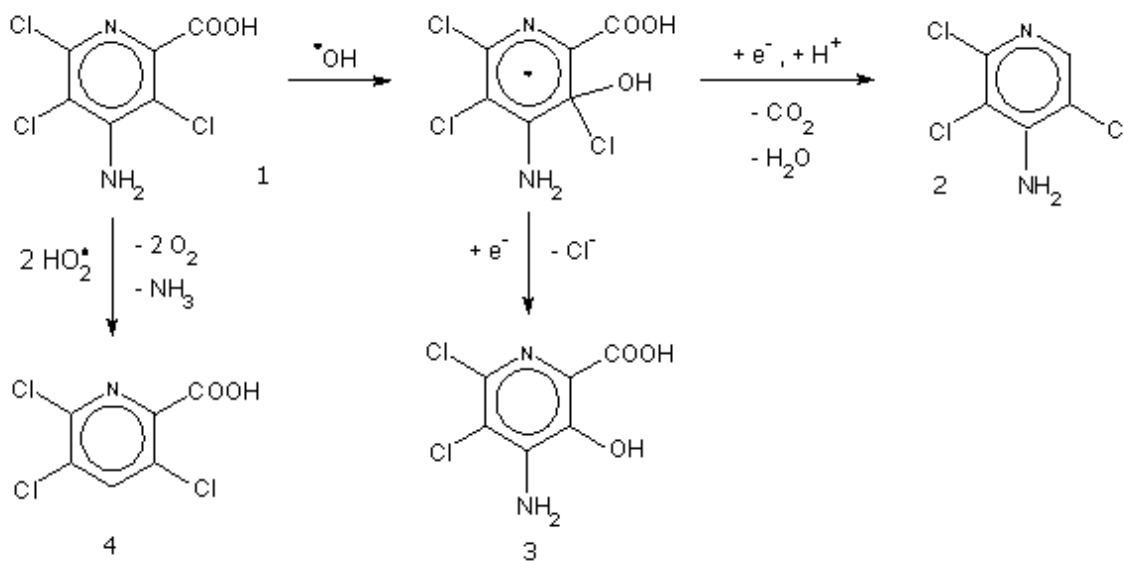
NI: $[M-H]^-$ (m/z 221, 100,0%, A+2 63,1%, A+4 10,3%), $[M-H-CO_2]^-$ (m/z 177, 14,6%, A+2 8,76%),

PI: $[M+Na]^+$ (m/z 245, 12,3%), $[M+H]^+$ (m/z 223, 100,0%, A+2 66,4%, A+4 9,92%), $[M+H-H_2O]^+$ (m/z 205, 18,7%)

GC–EI–MS analizom moguće je bilo identifikovati jedinjenje **2** na osnovu podataka iz biblioteke spektara. EI spektri jedinjenja **2** su sumirani niže (m/z vrednosti razdvojene crtom predstavljaju izotope koji sadrže hlor u molekulu):

Jedinjenje 2:

m/z 230–232–234 (M+), 203–205–207, 195–197, 168–170, 141, 132, 125, 118, 109–111, 97–99, 81–83, 69–71, 57, 56, 44, 43.



Slika. 4.43. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje piklorama (**1**) u prisustvu TiO_2 Wackherr i Degussa P25

U 1H NMR spektru snimljenom za pikloram u D_2O pre ozračivanja nije zabeležen signal, koji bi pripadao polaznom jedinjenju. Ovo je razumljivo, s obzirom na činjenicu da se u molekulu ne nalazi vodonik direktno vezan za piridinski prsten. S druge strane, signal na 4,8 ppm potiče od vlage prisutne u D_2O . Na osnovu 1H NMR analize nađeno je da se najveći broj signala pojavljuje nakon 2 do 4 sata fotorazgradnje (na 8,00, 7,65 i 6,15 ppm). Signal na 6,15 ppm ima najveći intenzitet nakon 2 sata ozračivanja, dok se intenzitet signala

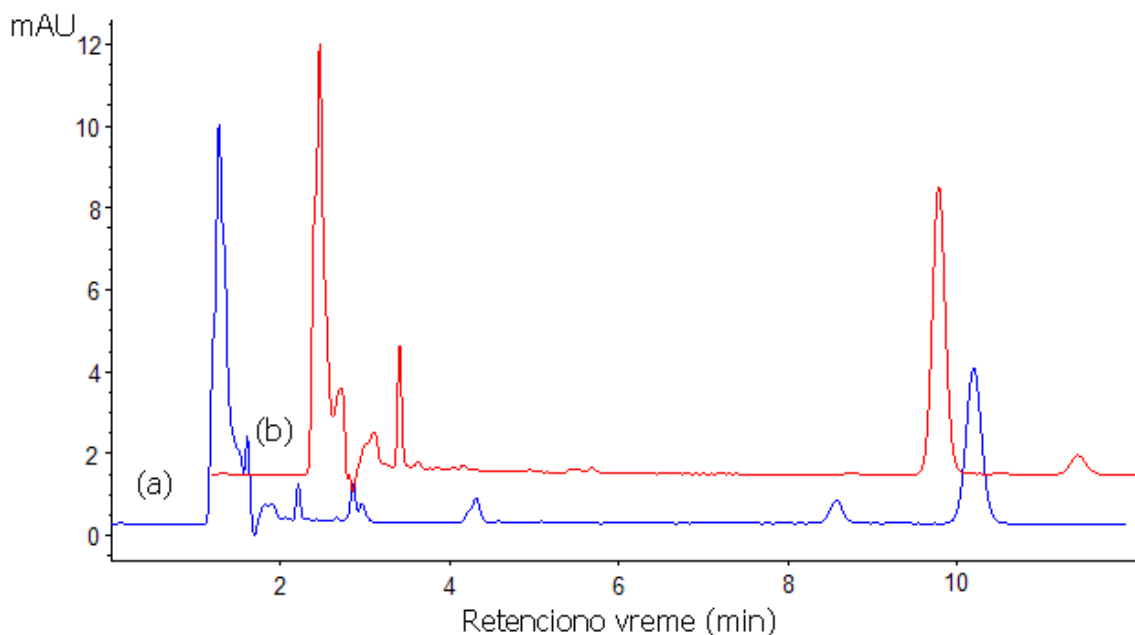
na 8,00 ppm povećava tokom 4 sata razgradnje. Svi signali u ^1H NMR spektru nestaju nakon 9 sati razgradnje. Pomenuti signali verovatno potiču od intermedijera **2–4** na slici 4.43. Nadalje, nastajanje/nestajanje signala na 8,00 ppm najverovatnije prikazuje tok reduktivne desaminacije, pri čemu nastaje intermedijer **4**.

U radu autora Atiqur Rahman i Muneer (2005) fotokatalitičkom razgradnjom piklorama u prisustvu TiO_2 Degussa P25 identifikovani su intermedijeri **2–4** (slika 2.16). Autor Özcan i dr. (2008) su pored toga identifikovali 5,6-dihlor-3-hidroksipiridin-2-karboksilnu kiselinu u elektro-Fentonovom procesu. Isto tako, kao što je rečeno u *Teorijskom delu*, autor Ghauch (2001) nalazi da redukcijom piklorama u prisustvu ZVI dolazi do formiranja nekoliko intermedijera i na kraju do proizvoda 4-amino-2-piridilkarbinola. Kao što se i moglo očekivati, pri reduktivnim uslovima ZVI nastaju intermedijeri koji su različiti od onih koji su dobijeni u ovoj disertaciji.

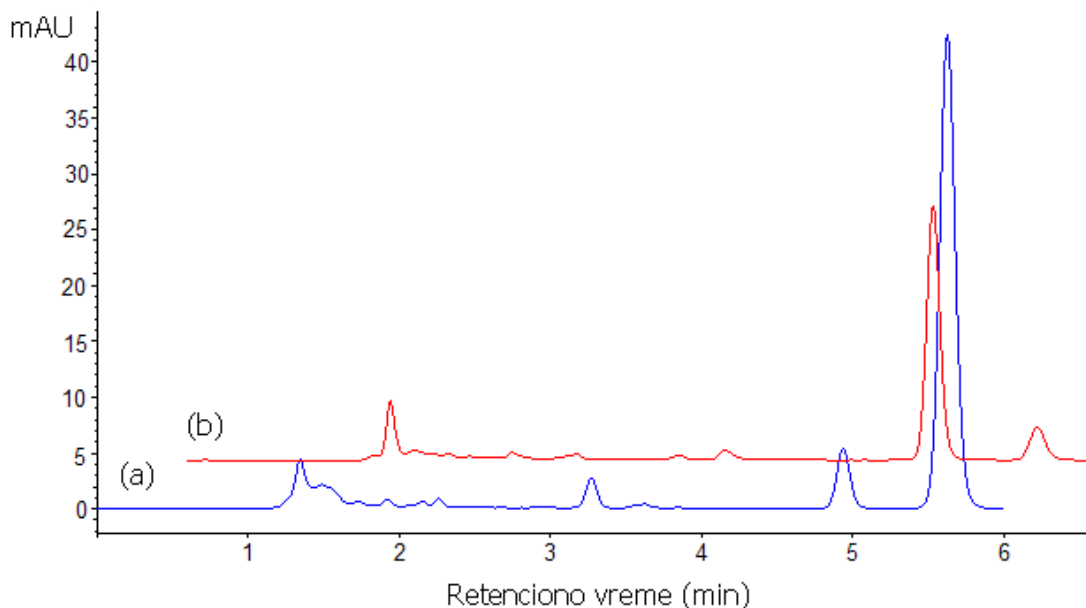
Na osnovu identifikovanih intermedijera, predložen je mehanizam fotokatalitičke razgradnje piklorama u prisustvu oba katalizatora (slika 4.43). Pre svega, potrebno je istaći da gubitak karboksilne grupe (**1** → **2**) i zamena atoma hlora hidroksilnom grupom (**1** → **3**) zahtevaju kombinaciju reakcija oksidacije i redukcije. Međutim, kao što je već rečeno, u prisustvu etanola efikasnost razgradnje piklorama znatno opada (slika 4.40), što sugerise da je razgradnja piklorama na površini TiO_2 uglavnom bazirana na reakcijama oksidacije u kojima učestvuju $\bullet\text{OH}$ -radikali. Na osnovu svega prethodno rečenog, moguće je očekivati napad $\bullet\text{OH}$ -radikala na pikloram, pri čemu nastaje radikal koji zatim redukcijom uz gubitak CO_2 i H_2O daje intermedijer **2** (4-amino-2,3,5-trihlorpiridin). S druge strane, reakcijom redukcije i eliminacijom hlora iz molekula nastaje jedinjenje **3** (4-amino-2,3-dihlor-5-hidroksi-pikolinska kiselina). Nastanak intermedijera **4** (3,5,6-trihlorpiridin-2-karboksilna kiselina) je posledica reakcije redukcije. Naime, dodatak dva atoma vodonika na pikloram dovodi do gubitka amino-grupe uz formiranje jedinjenja **4** i izdvajanje amonijaka. U cilju postizanja veće pouzdanosti pri identifikaciji intermedijera, koncentracija piklorama je iznosila $1,50 \text{ mmol/dm}^3$. Iako je ova koncentracija bila nešto veća u odnosu na koncentraciju supstrata ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) koja je korišćena u svim drugim ispitivanjima, nije bilo uticaja na mehanizam razgradnje. To potvrđuju i identifikovani intermedijeri, pri čemu nije zabeleženo nastajanje dimera, što je karakteristično za razgradnju pri višim koncentracijama supstrata.

Uticaj strukture na fotorazgradnju. U cilju utvrđivanja uticaja strukture supstrata na efikasnost razgradnje, ispitana je pored piklorama i fotorazgradnja triklopira i

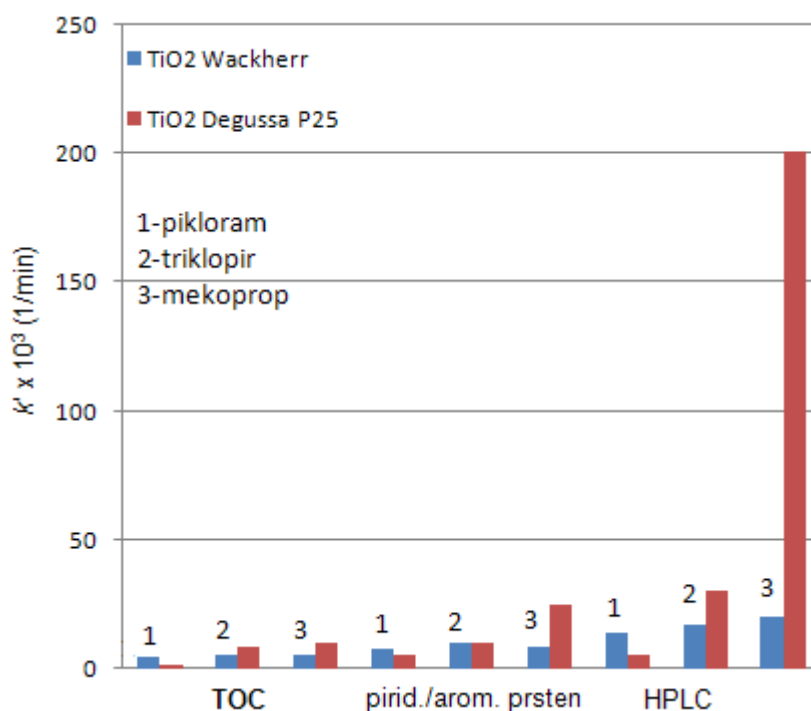
mekopropa pri istim eksperimentalnim uslovima u prisustvu pomenutih katalizatora. Naime, molekul triklopira u svojoj strukturi sadrži piridinski prsten kao i pikloram, ali različite supstituente, za razliku od mekopropa koji sadrži aromatično jezgro i donekle slične supstituente. Na slikama 4.44 i 4.45 su prikazani hromatogrami dobijeni za 120 i 30 min razgradnje triklopira odnosno mekopropa u prisustvu oba katalizatora. Isto tako, na slici 4.46 prikazana je konstanta brzine razgradnje sva tri herbicida, piridin/aromatičnog prstena i TOC u prisustvu TiO_2 Wackherr i Degussa P25. Poređenjem hromatograma prikazanih na slikama 4.44 i 4.45 sa hromatogramom prikazanim na slici 4.34 uočava se značajna razlika koja se ispoljava i kod vrednosti za konstante brzine razgradnje (slika 4.46). Naime, u slučaju triklopira, fotorazgradnja pomenutog herbicida je bila efikasnija u prisustvu TiO_2 Degussa P25, dok je brzina razgradnje piridinskog prstena bila približno jednaka u slučaju oba katalizatora. Međutim, kod mekopropa brzina razgradnje polaznog jedinjenja i aromatičnog prstena je bila veća u prisustvu TiO_2 Degussa P25 u poređenju sa TiO_2 Wackherr.



Slika 4.44. Hromatogrami dobijeni nakon 120 min razgradnje triklopira ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu (a) TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) i (b) TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$); $\lambda_{\text{det}} = 230 \text{ nm}$; retenciono vreme za triklopir 10,1 min



Slika 4.45. Hromatogrami dobijeni nakon 30 min razgradnje mekopropa ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu (a) TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) i (b) TiO_2 Degussa P25 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$); $\lambda_{\text{det}} = 228 \text{ nm}$; retenciono vreme za mekoprop 5,6 min



Slika 4.46. Konstante brzine razgradnje i mineralizacije piklorama, triklopira i mekopropa ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) za vremenski period koji je potreban da izreaguje 80% polaznog jedinjenja u prisustvu TiO_2 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

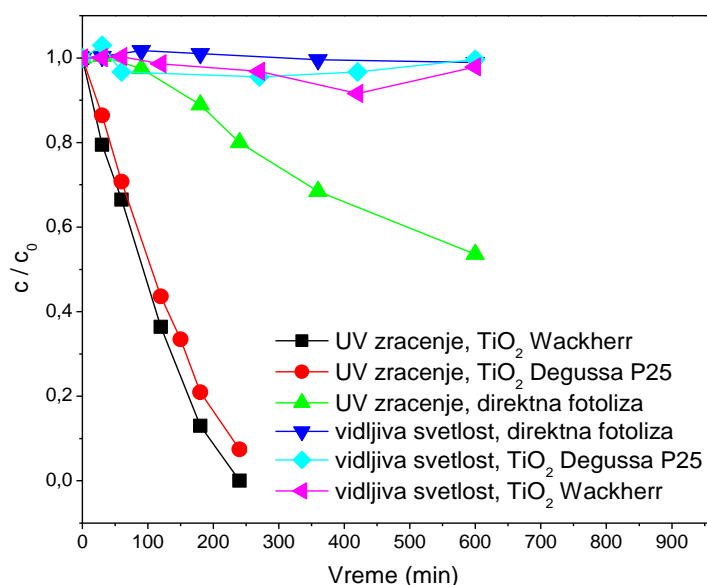
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da efikasnost razgradnje zavisi od strukture supstrata i tipa katalizatora. Naime, TiO₂ Wackherr se pokazao efikasniji u odnosu na Degussa P25 u slučaju piklorama, fenola i benzoeve kiseline (Vione i dr., 2005; Minero i Vione, 2006), dok je kod triklopir i mekopropa TiO₂ Degussa P25 pokazala veću efikasnost. Međutim, ako se posmatra struktura jedinjenja, zapaža se da mekoprop i triklopir imaju bočne nizove, zbog čega su ova dva molekula hidrofobnija, dok svi pomenuti supstrati osim fenola imaju karboksilne grupe koje su pri pH ~ 3 (primenjeni eksperimentalni uslovi) delimično disosovane (Martell i dr., 1997). Pošto je pri ovoj pH-vrednosti površina TiO₂ pozitivno naelektrisana, moguća je interakcija između ispitivanih jedinjenja i površine katalizatora (Minero i dr., 2000). Nadalje, hidrofobniji molekuli kao što su mekoprop i triklopir imaju dodatno veći afinitet za vezivanje na površini katalizatora, što doprinosi favorizovanju "charge-transfer" reakcija pri nedostatku •OH-radikala koji su izreagovali tokom razgradnje (Montoya i dr., 2009). Naime, na osnovu reakcije razgradnje piklorama u prisustvu etanola (slika 4.40), može se zaključiti da su "charge-transfer" reakcije zastupljenije na površini TiO₂ Degussa P25 u poređenju sa Wackherr. Zbog toga se može očekivati da TiO₂ Degussa P25 ima veću fotoaktivnost u slučaju hidrofobnijih molekula, usled interakcije sa površinom katalizatora.

4.2.3. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja klopivalida (Abramović i dr., 2012)

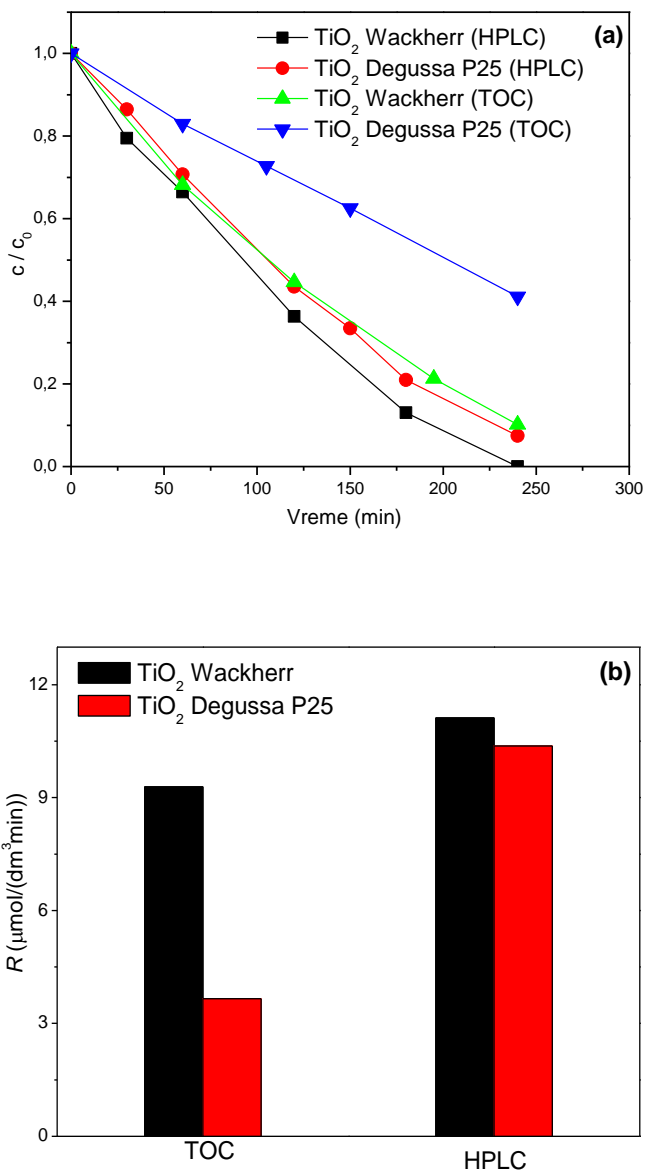
U ovoj doktorskoj disertaciji je ispitana efikasnost fotorazgradnje klopivalida u prisustvu TiO₂ Wackherr uz korišćenje vidljivog i UV zračenja. Pored toga, kao i u slučaju piklorama, aktivnost TiO₂ Wackherr je upoređena sa Degussa P25.

Uticaj tipa zračenja i tipa katalizatora. Kao što se sa slike 4.47 može videti, primenom vidljive svetlosti u prisustvu/odsustvu oba katalizatora praktično ne dolazi do razgradnje klopivalida. Kao što je već rečeno za pikloram, odsustvo reakcije fotokatalitičke razgradnje može biti posledica nemogućnosti adsorpcije herbicida na površini TiO₂. S druge strane, direktnom fotolizom u bliskoj UV oblasti klopivalid se razlaže ali znatno manjom brzinom u odnosu na fotokatalitički proces, s tim da je fotoaktivnost TiO₂ Wackherr nešto veća u poređenju sa Degussa P25 (slika 4.47). Veća efikasnost TiO₂ Wackherr u odnosu na Degussa P25 je verovatno posledica razlike u optičkim osobinama ispitivanih katalizatora, o čemu je bilo reči ranije.

Poređenjem efikasnosti mineralizacije klopiralida u prisustvu UV svetlosti, primenom TiO_2 Wackherr i Degussa P25 tokom 240 min ozračivanja, uočeno je da je stepen mineralizacije herbicida u prisustvu TiO_2 Wackherr znatno veći (90%) nego u prisustvu Degussa P25 (60%) (slika 4.48a). Isto tako, nađeno je da odnos brzine razgradnje polaznog jedinjenja i potpune mineralizacije u slučaju TiO_2 Wackherr iznosi oko 1,2 dok je u prisustvu TiO_2 Degussa P25 taj odnos značajno veći i iznosi čak 2,8 (4.48b). Takođe, pri datim eksperimentalnim uslovima nađeno je da je reakcija pseudo-prvog reda. Ako se ovi rezultati uporede sa našim prethodnim rezultatima u slučaju fotorazgradnje piridinskih herbicida, kao što su pikloram i triklopir (Abramović i dr., 2011b), može se zaključiti da odnos brzine razgradnje polaznog jedinjenja i brzine potpune mineralizacije zavisi od tipa supstituenta na piridinskom jezgru. Naime, kao što je već rečeno u slučaju fotorazgradnje triklopira, TiO_2 Degussa P25 je pokazala veću efikasnost kada je u pitanju razgradnja polaznog jedinjenja i mineralizacija. S druge strane, kod fotorazgradnje piklorama TiO_2 Wackherr je pokazao veću aktivnost u poređenju sa Degussa P25. Međutim, u slučaju piklorama odnos brzine razgradnje polaznog jedinjenja i brzine mineralizacije u prisustvu TiO_2 Wackherr je značajno veći nego kod klopiralida i iznosi oko 9, dok u prisustvu TiO_2 Degussa P25 ovaj odnos brzina je oko 3, što je vrlo slična vrednost dobijena kao i u slučaju klopiralida (slika 4.48b).

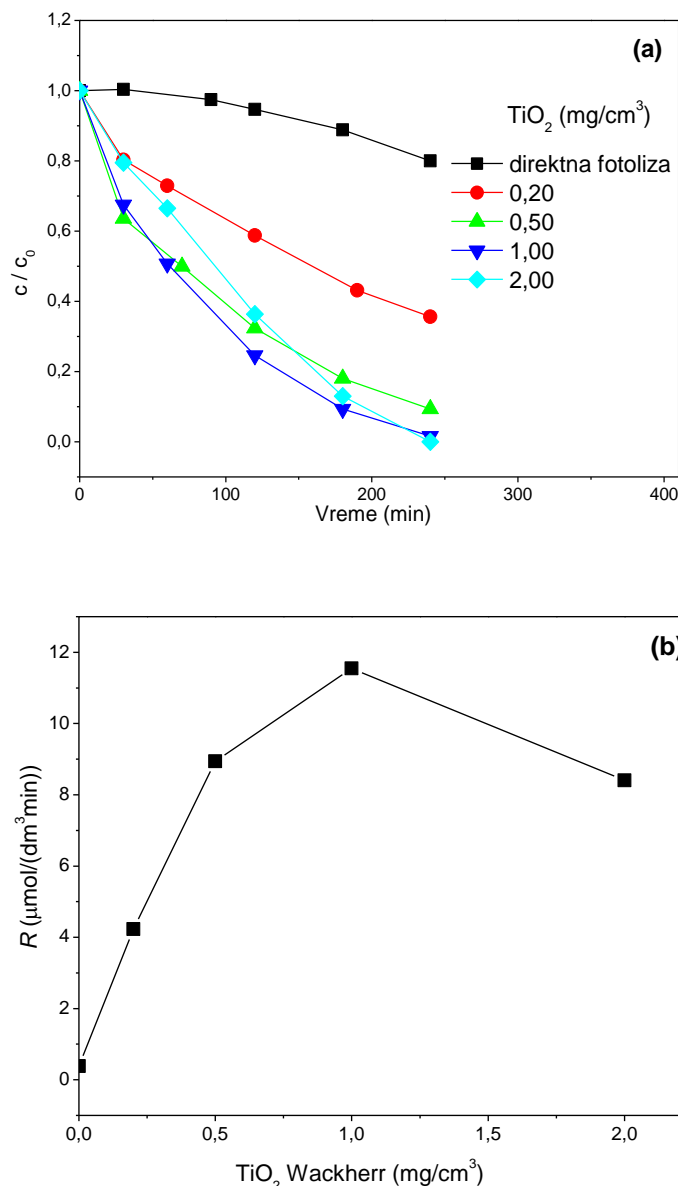


Slika 4.47. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja klopiralida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u odsustvu/prisustvu TiO_2 ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV/vidljivog zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 4.48. (a) Poređenje kinetike fotorazgradnje i mineralizacije klopipralida ($1,00 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr i Degussa P25 ($2,00 \text{ mg}/\text{cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Brzine fotorazgradnje i mineralizacije (R) klopipralida koje su određene za 240 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Uticaj količine fotokatalizatora. Uticaj masene koncentracije TiO_2 Wackherr na efikasnost fotorazgradnje klopipralida ispitan je za opseg koncentracija od $0,20$ do $2,00 \text{ mg}/\text{cm}^3$ (slika 4.49a). Kao što se može videti, efikasnost razgradnje klopipralida raste sa povećanjem količine katalizatora do $1,00 \text{ mg}/\text{cm}^3$, nakon čega brzina razgradnje počinje da opada (slika 4.49b).



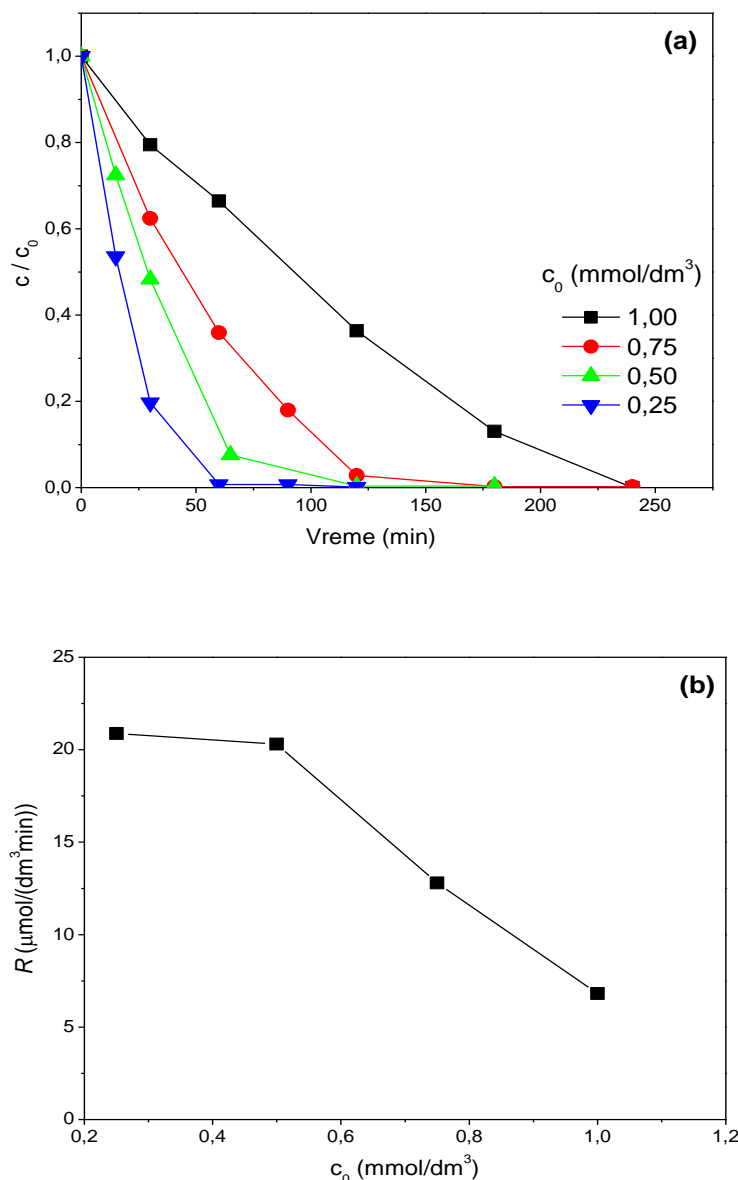
Slika 4.49. (a) Uticaj količine TiO_2 Wackherr na kinetiku fotorazgradnje klopipralida ($1,00 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Uticaj količine TiO_2 Wackherr na brzinu razgradnje (R) koja je određena za 120 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Kao što je već rečeno u *Teorijskom delu*, pri koncentracijama katalizatora većim od optimalne, dolazi do povećane zamućenosti rastvora i rasipanja svetlosti od strane čestica, što ima za posledicu smanjenu efikasnost fotokatalize. Takođe, previsoka koncentracija katalizatora može dovesti i do agregacije čestica TiO_2 , a samim tim i do smanjenja površine katalizatora dostupne za apsorpciju svetlosti. Rezultati prethodnih studija pokazuju da u većini slučajeva optimalna količina katalizatora iznosi oko $1,00 \text{ mg/cm}^3$ (Chen i Ray, 1998; Lu i dr., 1999; Méndez-Arriaga i dr., 2008; Rajeswari i Kanmani, 2009; Tizaoui i dr.,

2011). Ako se rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji uporede sa našim prethodno dobijenim rezultatima za optimalnu masenu koncentraciju katalizatora TiO₂ Degussa P25 koja je iznosila 4,00 mg/cm³ (Šojić i dr., 2009), može se zaključiti da uticaj količine katalizatora na efikasnost fotokatalitičke eliminacije klopivalida zavisi i od tipa primenjenog katalizatora. Isto tako, pokazalo se da je pri optimalnim količinama TiO₂ Wackherr (1,00 mg/cm³) i Degussa P25 (4,00 mg/cm³) razgradnja herbicida efikasnija u prisustvu TiO₂ Wackherr, iako je njegova masena koncentracija niža.

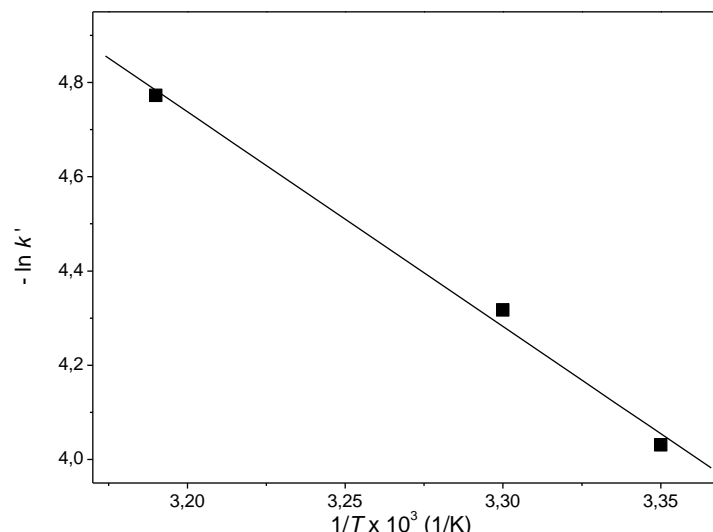
Uticaj početne koncentracije klopivalida. Ispitan je i uticaj početne koncentracije klopivalida na kinetiku njegove razgradnje u opsegu koncentracija od 0,25–1,00 mmol/dm³ (slika 4.50a). Kao što se može videti sa slike 4.50b, brzina fotokatalitičke razgradnje opada sa porastom koncentracije klopivalida iznad 0,50 mmol/dm³. Kao što je rečeno u *Teorijskom delu*, takvo ponašanje može biti posledica povećanja početne koncentracije klopivalida, pri čemu se više molekula supstrata adsorbuje na površini TiO₂. Međutim, s obzirom da intenzitet svetlosti, vreme ozračivanja i količina katalizatora ostaju konstantni, koncentracija O₂^{•-} i •OH-radikala na površini TiO₂ se ne povećava i kao posledica toga dolazi do relativnog smanjenja efikasnosti fotorazgradnje supstrata sa daljim povećanjem njegove koncentracije (Atiqur Rahman i Muneer, 2005; Qamar i dr., 2006). Drugo objašnjenje mogla bi biti konkurencija između molekula polaznog jedinjenja i nastalih intermedijera za aktivna mesta na površini katalizatora (Abramović i dr., 2011b).

Uticaj temperature na brzinu razgradnje klopivalida ispitivan je u opsegu temperatura od 298–313 K. Nađeno je da optimalna temperatura za razgradnju herbicida iznosi 298 K. Kao što se može videti sa slike 4.51, vrednost *k'* (određena za 120 min ozračivanja) opada sa porastom temperature, što je verovatno posledica fizisorpcije molekula klopivalida na površini katalizatora (Ishiki i dr., 2005). Zbog toga su dalja merenja izvođena na ovoj temperaturi.



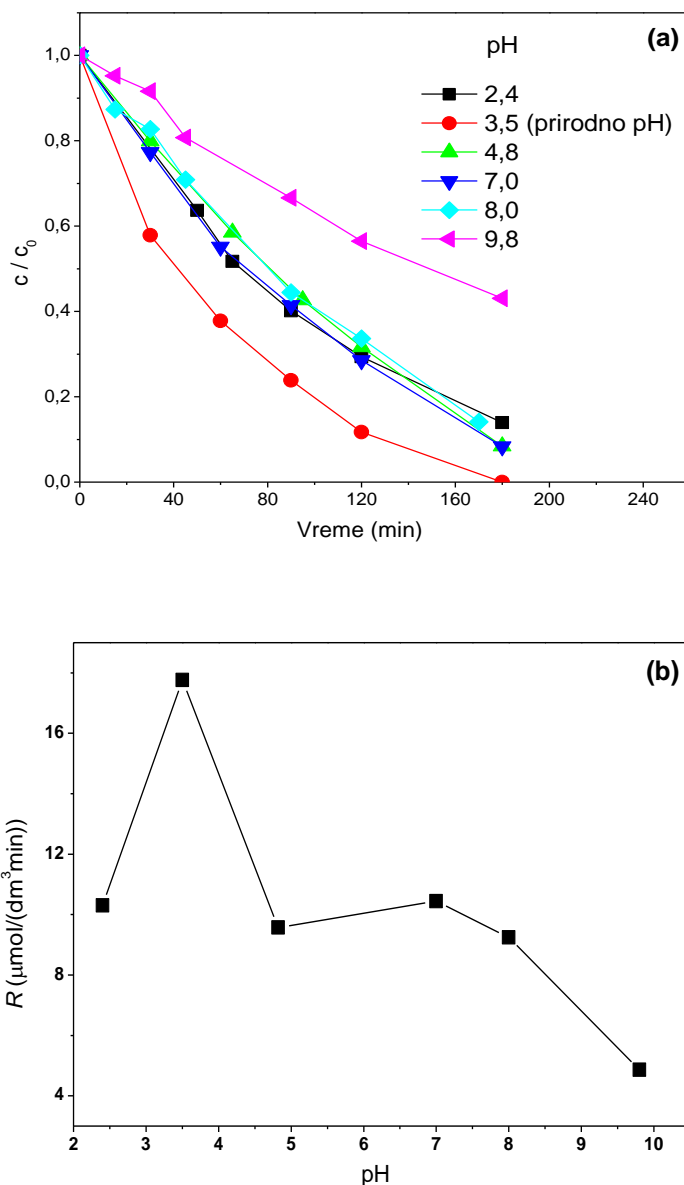
Slika 4.50. (a) Uticaj početne koncentracije klopivalida (c_0) na kinetiku fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Uticaj početne koncentracije klopivalida na brzinu fotokatalitičke razgradnje (R) koja je određena za 60 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Ukupna prividna energija aktivacije je izračunata iz Arenijusove krive i iznosi 37,9 kJ/mol. Ova vrednost je nešto viša od vrednosti dobijene pri fotorazgradnji klopivalida u prisustvu TiO_2 Degussa P25 (Šojić i dr., 2009). Ipak, dobijeni rezultat je prihvatljiv s obzirom da je zračenje primarni izvor generisanja parova $e^- - h^+$ na sobnoj temperaturi, jer je energija procepa suviše visoka da bi došlo do aktivacije toplotom pri tim uslovima (Topalov i dr., 2004).



Slika 4.51. Areniusova kriva zavisnosti $-\ln k'$ u funkciji $1/T$ u slučaju fotorazgradnje klopiralida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$

Uticaj početnog pH. Prema literaturnim podacima, izoelektrična tačka za TiO_2 anataze iznosi $\text{pH} \sim 5,8$ (Karunakaran i Dhanalakshmi, 2009). Zbog toga je u kiseljoj sredini pri $\text{pH} < 5,8$ površina TiO_2 Wackherr pozitivno naelektrisana, dok je pri $\text{pH} > 5,8$ površina katalizatora negativno naelektrisana. S druge strane, pK -vrednosti za klopiralid iznose $1,4 \pm 0,1$ i $4,4 \pm 0,1$ (Corredor i dr., 2006), što ukazuje na to da je herbicid pri $\text{pH} < 1,4$ prisutan uglavnom u protonovanom obliku, dok se pri $\text{pH} > 4,4$ nalazi u obliku anjona. Uticaj pH na brzinu fotorazgradnje klopiralida u vodenoj suspenziji TiO_2 Wackherr je ispitivan u intervalu pH od 2,4 do 9,8 (slika 4.52). Kao što se može videti, pri pH-vrednostima od 2,4 do 3,5, brzina fotorazgradnje raste (slika 4.52b), što je verovatno posledica disocijacije karboksilne grupe, sa jedne strane i deprotonacije piridinskog azota (u veoma malom stepenu) s druge strane. Na taj način dolazi do stvaranja privlačnih električkih sila između pozitivno naelektrisane površine katalizatora i anjona klopiralida. Međutim, u intervalu pH od 3,5 do 4,8, dolazi do opadanja brzine fotorazgradnje (slika 4.52b), verovatno kao posledica smanjenja broja pozitivnih mesta na površini katalizatora. Dalje povećanje pH do 9,8 opet dovodi do daljeg opadanja brzine fotorazgradnje, što je verovatno posledica uticaja nekoliko faktora. Kao što je već rečeno, pri $\text{pH} > 5,8$, površina TiO_2 je negativno naelektrisana, pri čemu dolazi do odbijanja između anjona klopiralida, kao i odbijanja OH^- jona od negativno naelektrisane površine katalizatora.



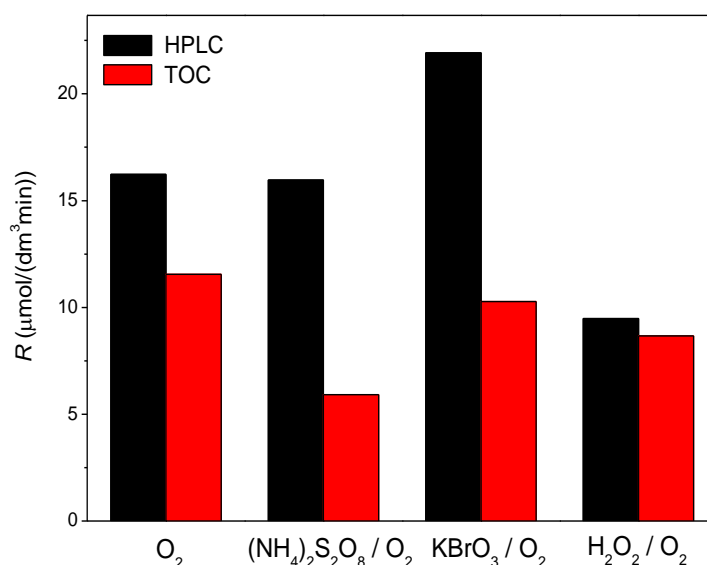
Slika 4.52. (a) Uticaj početnog pH na kinetiku fotorazgradnje klopivalida ($1,00 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg}/\text{cm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Uticaj početnog pH na brzinu fotokatalitičke razgradnje (R) koja je određena za 120 min ozračivanja; ostali uslovi kao pod (a)

Uticaj elektron-akceptora. U cilju sprečavanja rekombinacije $e^- - h^+$, pored kiseonika ispitan je efekat H_2O_2 , KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na brzinu fotokatalitičke razgradnje i mineralizacije klopivalida (slika 4.53). Kao što se sa slike može videti, u slučaju KBrO_3 dodatak elektron-akceptora ubrzava reakciju fotorazgradnje za faktor 1,4 u poređenju sa reakcijom koja se odvijala samo u prisustvu kiseonika. Ovo je verovatno posledica nastanka jakih oksidanasa (BrO_2^- , HOBr). Isto tako, i sam BrO_3^- se može ponašati kao oksidans

(Singh i dr., 2007a). Međutim, brzina mineralizacije u prisustvu pomenutog elektron-akceptora je nešto manja (za faktor 1,1).

U slučaju primene H_2O_2 , smanjenje brzine razgradnje klopivalida (za faktor 1,7) i brzine mineralizacije (za faktor 1,3) (slika 4.53) je verovatno posledica toga što H_2O_2 može biti i hvatač šupljina ili $\bullet\text{OH}$ -radikala. Takođe, pri višoj koncentraciji H_2O_2 može da apsorbuje i tako umanjuje intenzitet dostupnog UV zračenja za fotorazgradnju klopivalida (Chu i Wong 2004; Muruganandham i Swaminathan, 2006).

Pri ispitivanju uticaja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, nađeno je da dodatak ovog elektron-akceptora praktično ne utiče na brzinu razgradnje klopivalida, dok je brzina mineralizacije znatno manja nego u slučaju KBrO_3 i H_2O_2 (slika 4.53). Ovo je verovatno posledica adsorpcije SO_4^{2-} na površini katalizatora i njegove reakcije sa šupljinama i $\bullet\text{OH}$ -radikalima (Muruganandham i Swaminathan, 2006).



Slika 4.53. Uticaj prisustva elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) na brzinu fotorazgradnje i mineralizacije (R) klopivalida ($1,00 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) određenu za 60 min ozračivanja u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg}/\text{cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Mehanizam fotokatalitičke razgradnje. Za identifikaciju intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje klopivalida odabrana je LC-ESI-MS/MS tehnika. Pikovi intermedijera su identifikovani u PI i NI režimu rada MS/MS spektra. Dobijeni rezultati ukazuju na nastanak šest intermedijera (obeležanih od 2–7, tabela 3.4), čije su kinetičke krive prikazane na slici 4.54. Na osnovu identifikovanih intermedijera, kao i

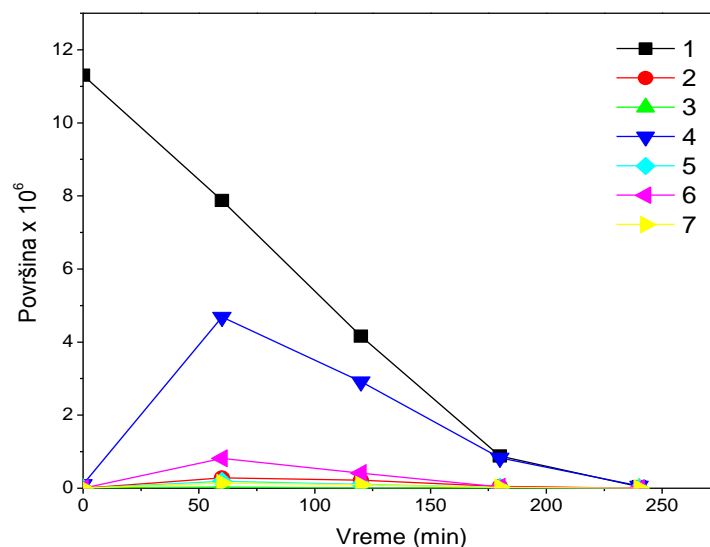
kinetičkih rezultata, predložen je mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida (slika 4.55).

Na osnovu dobijenih rezultata identifikovana su tri intermedijera 3,6-dihlorpiridin-2-ol (jedinjenje **3**), 3,6-dihlor-4-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina i 3,6-dihlor-5-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina (izomeri **4** i **7**) koji su već identifikovani u slučaju razgradnje klopivalida primenom TiO₂ Degussa P25 (Šojić i dr., 2009).

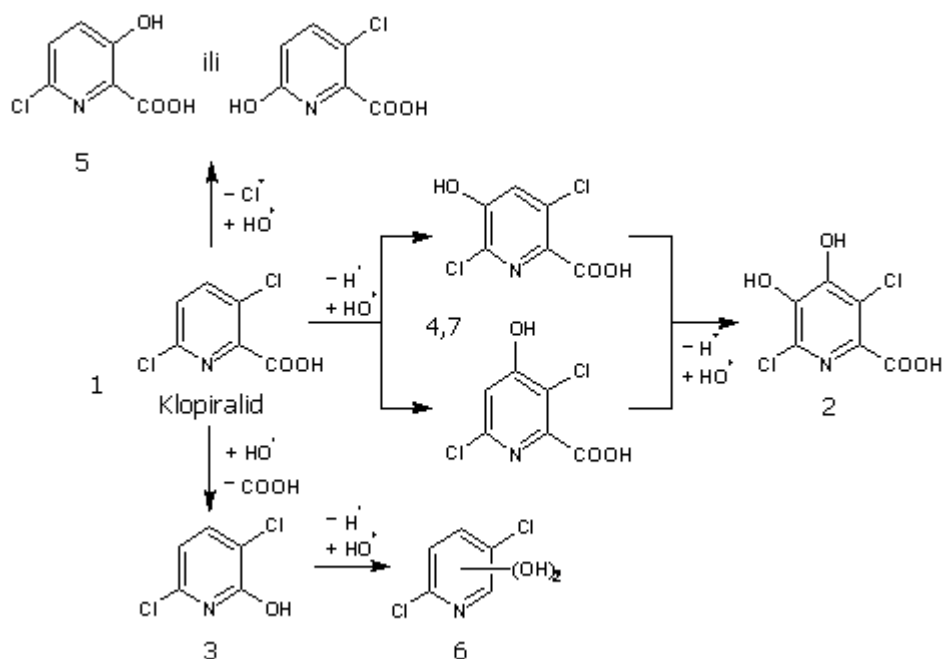
Jedinjenje **2** je detektovano na retencionom vremenu 0,81 min i ima monoizotopsku masu $M_{mi} = 223$ g/mol. Na osnovu inteziteta A+2 izotopskog pika, kao i dva uzastopna gubitka HCl u MS/MS spektru (178→142 i 142→106) može se zaključiti da se u molekulu nalaze dva atoma hlora. Neparna vrednost molekulske mase ukazuje na neparan broj atoma azota u molekulu. Jedinjenje **2** je detektovano samo u NI režimu rada. Gubitak CO₂ (222→178) u masenim spektrima prvog i drugog reda ukazuje na prisustvo karboksilne grupe. Na osnovu spektra i monoizotopske mase koja je za 32 masene jedinice veća u poređenju sa monoizotopskom masom klopivalida, jedinjenje **2** je identifikovano kao 3,6-dihlor-4,5-dihidroksipiridin-2-karboksilna kiselina.

Jedinjenje **5** je detektovano na retencionom vremenu 1,57 min. Na osnovu inteziteta A+2 izotopskog pika, kao i neparne molekulske mase, može se zaključiti da se u molekulu nalazi jedan atom hlora i neparan broj atoma azota. Jedina zapažena fragmentacija u NI MS i MS/MS spektru je gubitak CO₂ (178→128) što ukazuje na prisustvo karboksilne grupe. Nadalje, monoizotopska masa $M_{mi} = 173$ g/mol bi se mogla objasniti gubitkom jednog atoma hlora (što je u saglasnosti sa izotopskim profilom) iz klopivalida i uvođenjem hidroksilne grupe. Ovo dovodi do nastanka intermedijera koji je identifikovan kao 6-hlor-3-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina ili 3-hlor-6-hidroksipiridin-2-karboksilna kiselina.

Na kraju, jedinjenje **6** je okarakterisano neparnom monoizotopskom masom od 179 g/mol, što ukazuje na neparan broj atoma azota i prisustvo dva atoma hlora. Odsustvo gubitka H₂O i CO u PI režimu rada, odnosno CO₂ ili •COOH u NI režimu rada, ukazuje na odsustvo karboksilne grupe u molekulu. Monoizotopska masa intermedijera, koja je za 12 masenih jedinica manja u poređenju sa klopivalidom, odgovara gubitku COO i uvođenju dva atoma kiseonika. Na osnovu toga, jedinjenje **6** je identifikovano kao 3,6-dihlorpiridindiol (nije bilo moguće tačno odrediti položaj hidroksilnih grupa).



Slika 4.54. Kinetika nestajanja klopivalida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) i nastajanja/nestajanja intermedijera tokom njegove fotokatalitičke razgradnje primenom LC-ESI-MS/MS analize u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 4.55. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje klopivalida

Uticaj HCO_3^- i huminske kiseline. Na osnovu dobijenih rezultata (tabela 4.8) nađeno je da je brzina razgradnje klopivalida u pijaćoj i rečnoj vodi (Dunav, uzorak uzet u maju 2010.) oko dva, odnosno tri puta manja nego u dvaput destilovanoj vodi.

Imajući u vidu prethodno opisane rezultate uticaja HCO_3^- i HA na brzinu fotorazgradnje ispitivanih herbicida, kao i njihov visok sadržaj u pomenutim vodama, (tabela 3.1) HCO_3^- i HA su dodati u količinama koje odgovaraju njihovom sadržaju u rečnoj i pijaćoj vodi. Kao što se iz tabele 4.8 može videti, dodatak hidrogenkarbonata i huminske kiseline, dovodi do smanjenja brzine fotorazgradnje na vrednosti koje su slične vrednostima dobijenim pri razgradnji klopivalida u pijaćoj i rečnoj vodi. Ovo potvrđuje da HCO_3^- i HA imaju dominantni uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje u prirodnim vodama.

Tabela 4.8. Uticaj tipa vode na brzinu fotokatalitičke razgradnje (R) klopivalida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) pri $\text{pH} \sim 7$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tip vode	HCO_3^- (mg/dm^3)	HA (mg/dm^3)	R ($\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$) [§]
DDV	/	/	10,44
DDV	285	5	4,98
Pijaća voda	/	/	5,41
DDV	182	15	4,51
Rečna voda (Dunav)	/	/	3,82

[§] R određena za 120 min ozračivanja;

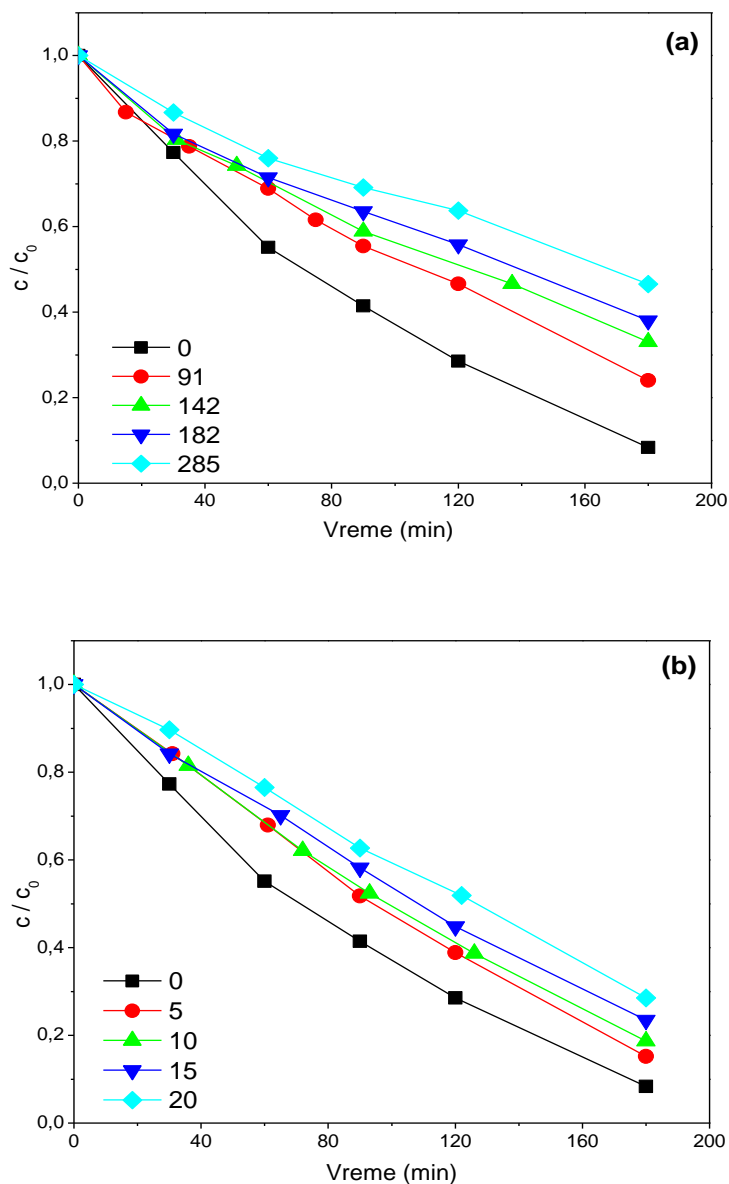
Pored toga ispitan je uticaj različitih koncentracija HCO_3^- i HA na efikasnost fotorazgradnje klopivalida (slika 4.56). Kao što se sa slike 4.56a može videti, dodatak hidrogenkarbonata u ispitivanom opsegu koncentracija dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje klopivalida. Isto tako, nađeno je da dodatak huminske kiseline dovodi do smanjenja brzine razgradnje (slika 4.56b).

U cilju procene **citotoksičnosti** klopivalida kao i smeše klopivalida i njegovih intermedijera nastalih tokom fotokatalitičke razgradnje, ispitan je *in vitro* rast ćelijskih linija MRC-5 i H-4-II-E pri razblaženjima od 10–160 što odgovara koncentracijama od 100 do $6,25 \mu\text{mol/dm}^3$ klopivalida (slika 4.57). Nađeno je da čist rastvor klopivalida inhibira rast ćelija MRC-5 i H-4-II-E za 5%, odnosno 7% (rezultati nisu prikazani na slici).

Kod uzorka koji je uzet nakon 120 min razgradnje i pri dvadesetostrukim razblaženjem, uočena je statistički značajna inhibicija rasta na MRC-5 ćelijskoj liniji (slika 4.57b). Isto tako, uzorak uzet nakon 240 min razgradnje pokazao se toksičan prema istoj ćelijskoj liniji u celom opsegu koncentracija. Ovo je verovatno posledica nastanka toksičnih intermedijera nakon 120 min razgradnje. S druge strane, kod uzorka uzetog nakon 60 min

ozračivanja, zapažena je statistički značajna stimulacija rasta ($p < 0,01$) ćelija H-4-II-E u odnosu na 0 min (slika 4.57a).

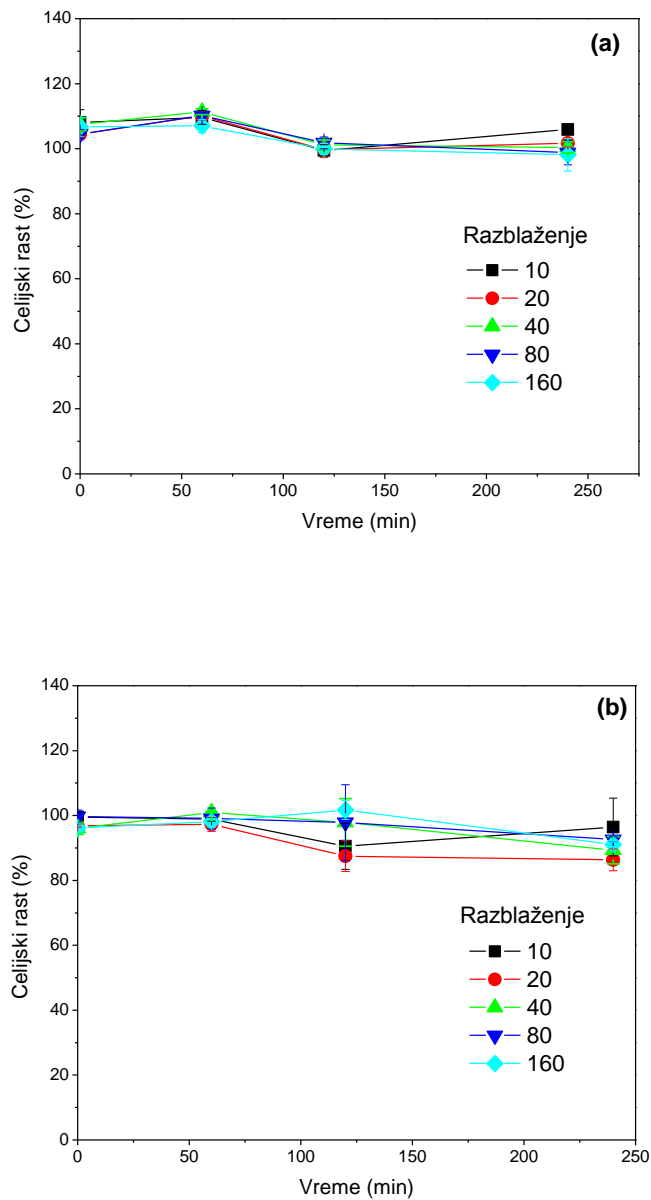
Na osnovu svih postignutih rezultata može se zaključiti da je efekat inhibicije rasta ćelija kod svih uzoraka bio ispod 50%, što je znatno manje u poređenju sa vrednostima dobijenim za citotoksične lekove i HgCl_2 (tabela 3.6).



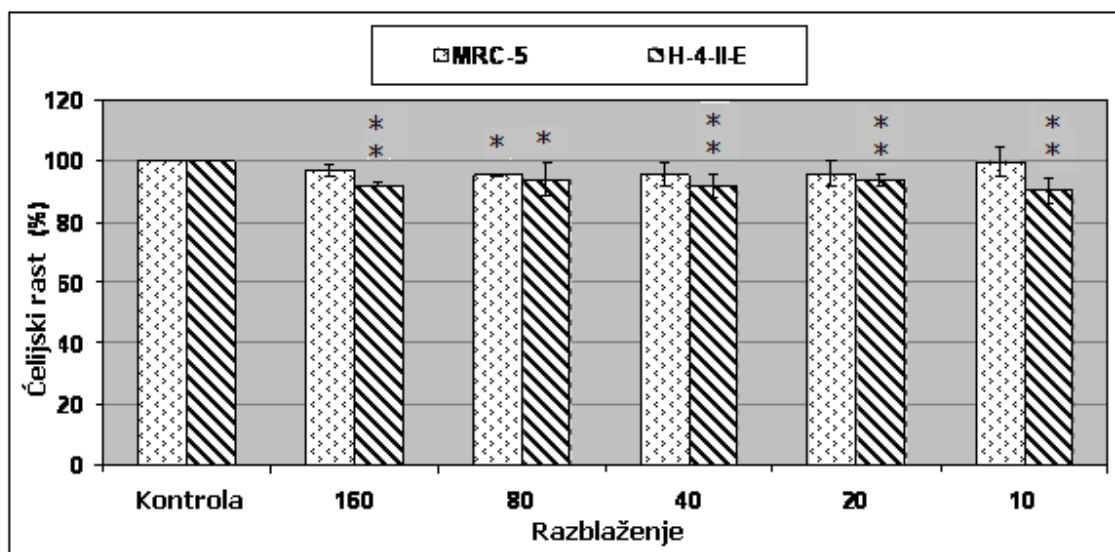
Slika 4.56. (a) Uticaj masene koncentracije HCO_3^- i (b) HA na efikasnost razgradnje klopivalida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja pri $\text{pH} \sim 7$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Rezultati analize slepe probe (u odsustvu klopivalida) na obe ćelijske linije pokazuju blagu inhibiciju rasta ćelijske linije H-4-II-E, čak i kod 160 puta razblaženog rastvora,

međutim ni u jednom slučaju efekat inhibicije nije bio veći od 10% (slika 4.58). Pored toga, u slučaju MRC-5 nije zapažen signifikantni efekat ($p < 0,01$) na njihov rast.



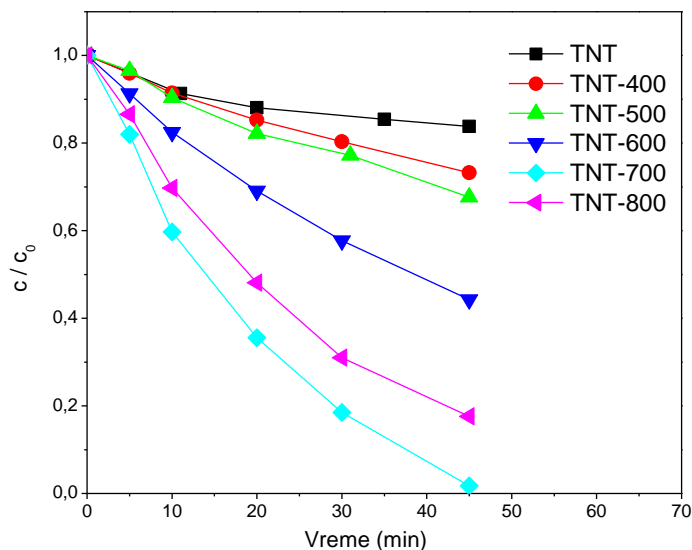
Slika 4.57. Citotoksična aktivnost klopivalida ($1,00 \text{ mmol/dm}^3$) i smeše klopivalida i njegovih intermedijera u prisustvu TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) pri $\text{pH} \sim 3,5$ na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ na (a) H-4-II-E i (b) MRC-5 ćelijskoj liniji



Slika 4.58. Citotoksična aktivnost slepe probe u slučaju TiO_2 Wackherr ($2,00 \text{ mg/cm}^3$) na MRC-5 i H-4-II-E ćelijskim linijama (Jednofaktorijalna analiza varijanse, poređenje sa kontrolom; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$)

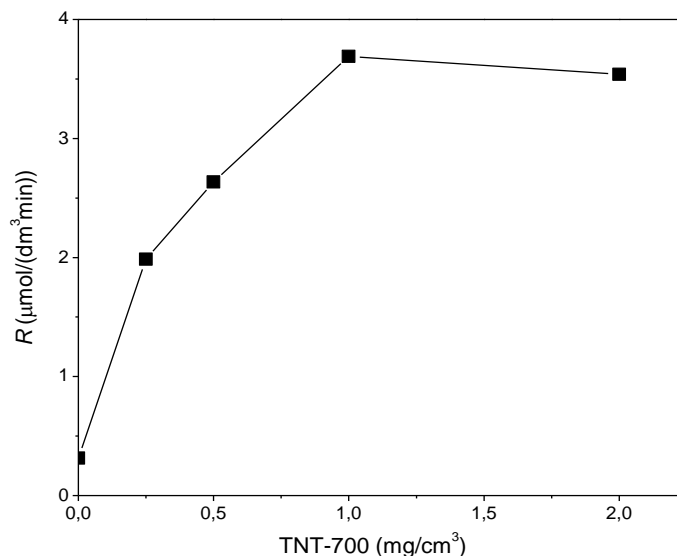
4.3. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 nanocevi u razgradnji odabranih herbicida

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivan je uticaj strukture i morfologije TiO_2 na fotokatalitičku aktivnost u slučaju razgradnje klomazona. Naime, proučavana je fotokatalitička efikasnost sintetisanih TiO_2 nanocevi (TNT) i nanocevi kalciniranih u temperaturnom intervalu od 400 do 800 °C (TNT-400-800) pri fotorazgradnji klomazona primenom UV zračenja (slika 4.59). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je razgradnja klomazona efikasnija u prisustvu TNT-400-800 u odnosu na TNT. Povećanje fotoaktivnosti TNT nakon kalcinacije verovatno je posledica povećanja stepena kristalizacije, što je u saglasnosti sa rezultatima postignutim u radu autora Radoičić i dr. (2013). Na osnovu dobijenih rezultata, nađeno je da je fotorazgradnja klomazona najefikasnija u prisustvu TNT-700.



Slika. 4.59. Uticaj temperature kalcinacije na fotokatalitičku efikasnost TiO_2 nanocevi ($0,50 \text{ mg/cm}^3$) pri fotorazgradnji klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Uticaj količine katalizatora. Ispitivan je uticaj količine TNT-700 na kinetiku razgradnje klomazona u opsegu koncentracija od $0,25$ do $2,00 \text{ mg/cm}^3$ (slika 4.60). Kao što se može videti, maksimalna brzina fotorazgradnje se dostiže pri količini katalizatora od $1,00 \text{ mg/cm}^3$. Ovo je, verovatno, posledica povećanja broja aktivnih mesta na površini katalizatora, a samim tim i broja nastalih hidroksilnih i superoksidnih radikala. Međutim, povećanje količine katalizatora iznad optimalne vrednosti nema značajan uticaj na efikasnost razgradnje klomazona, jer je sva dostupna svetlost već iskorišćena. S obzirom da je pri količini katalizatora od $1,00 \text{ mg/cm}^3$ dostignut plato, može se zaključiti da pri višim koncentracijama TNT-700 ne dolazi do značajnijeg rasipanja svetlosti od strane čestica katalizatora, što je značajna karakteristika ovog poluprovodnika (Abramović i dr., 2011a). Nađeno je da je pri datim eksperimentalnim uslovima reakcija pseudo-prvog reda.

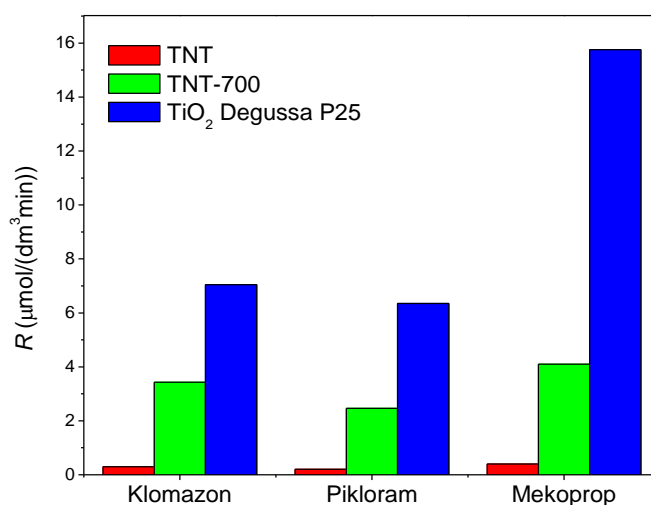


Slika 4.60. Uticaj masene koncentracije TNT–700 na brzinu razgradnje (R) klomazona ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) koja je određena za 20 min ozračivanja u primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

U cilju ispitivanja **uticaja kristalne strukture i morfologije** na fotoaktivnost TiO_2 nanocevi, upoređena je efikasnost razgradnje klomazona, piklorama i mekopropa u prisustvu TNT, TNT–700 i TiO_2 Degussa P25 (slika 4.61). Početna pH-vrednost smeše ispitivanih herbicida u slučaju TNT je iznosila ~ 9 , u slučaju TNT–700 $\sim 7,2\text{--}7,8$, dok je primenom TiO_2 Degussa P25 iznosila $\sim 4,7\text{--}5,5$. S obzirom da pH ima značajan uticaj na efikasnost fotorazgradnje, u slučaju TiO_2 Degussa P25 pH-vrednost rastvora je podešena na ~ 8 . Dobijeni rezultati pokazuju da u prisustvu TNT ne dolazi do razgradnje ispitivanih herbicida (slika 4.61). Takođe, nađeno je da je u prisustvu TNT, nakon 15 min sonificiranja suspenzije adsorpcija klomazona, piklorama i mekopropa bila veoma slična i iznosila je oko 2,6%, $\sim 1,4\%$, odnosno 2,7%. Nadalje, pri prirodnom pH suspenzije ~ 9 površina TNT je deprotonovana (pH suspenzije $> \text{pH}_{\text{IET}}$ (3,7)), odnosno negativno naelektrisana, što je u skladu sa rezultatima autora Bavykin i dr. (2005). S obzirom na negativni elektrostatički potencijal CO grupe u molekulu klomazona i COO^- grupe kod piklorama i mekopropa (slika 4.62), između negativno naelektrisane površine katalizatora i molekula/jona supstrata dolazi do odbijanja, što ima za posledicu smanjenu adsorpciju, a time i manju fotokatalitičku efikasnost TiO_2 nanocevi.

TNT–700 se pokazao fotokatalitički efikasniji kod ispitivanih herbicida u poređenju sa TNT (slika 4.61). Dobijeni rezultati pokazuju da struktura herbicida nema značajniji uticaj na efikasnost TNT–700. Naime, kao što se sa slike može videti, brzina razgradnje u

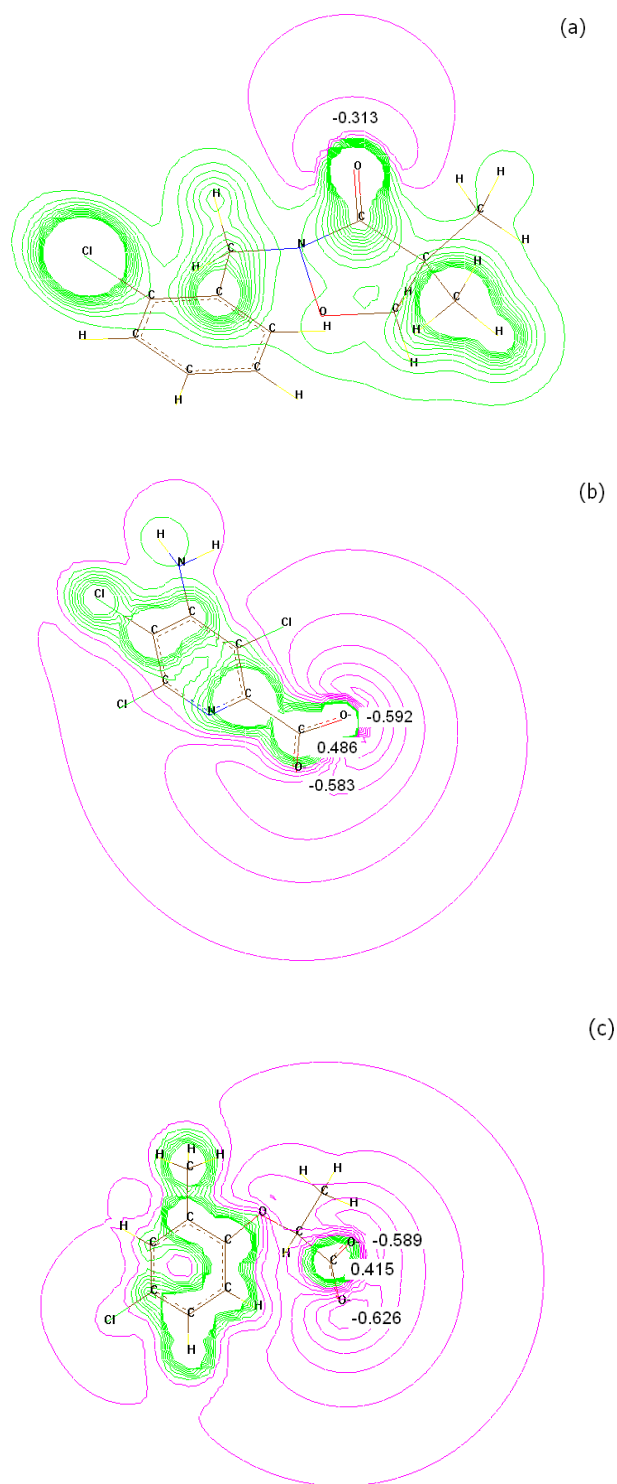
slučaju mekopropa je 1,2 puta veća u poređenju sa klomazonom, odnosno 1,7 puta u odnosu na pikloram (slika 4.61). Takođe, nađeno je da je adsorpcija klomazona, piklorama i mekopropa na TNT-700 bila približno jednaka i iznosila je oko 3,3%, 4,0% odnosno 4,3%. S druge strane, ispitivanjem adsorpcije pomenutih herbicida u prisustvu TiO₂ Degussa P25 pri pH ~ 8,0, nađeno je da su dobijene vrednosti za klomazon, pikloram i mekoprop nešto veće i iznosile su oko 5,0%, 4,5%, odnosno 6,2%. Kao što se sa slike 4.61 može videti, proces fotorazgradnje u prisustvu TiO₂ Degussa P25 se odvija znatno većom brzinom nego u slučaju primene TNT-700, posebno u slučaju mekopropa (brzina veća za faktor 3,8).



Slika 4.61. Brzina fotorazgradnje (R) ispitivanih herbicida ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) koja je određena za 10 min ozračivanja u prisustvu TNT, TNT-700 i TiO₂ Degussa P25 ($1,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

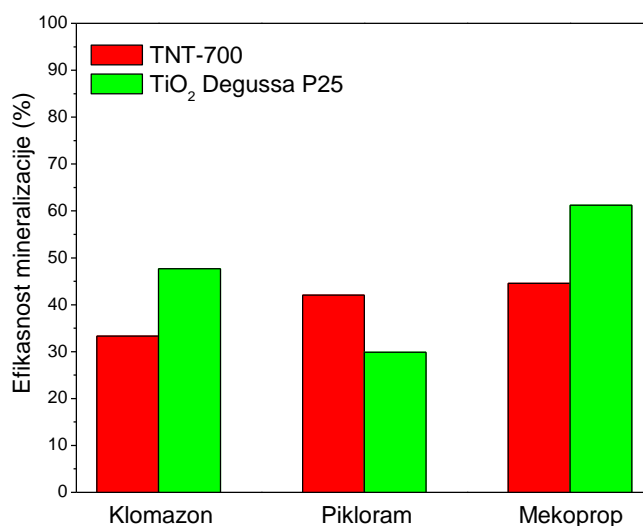
Razlika u efikasnosti fotokatalitičke razgradnje klomazona, piklorama i mekopropa može biti posledica elektron-donorskih i elektron-akceptorskih osobina supstituenata na aromatičnom/piridinskom prstenu koji mogu da aktiviraju/deaktiviraju prsten nakon čega dolazi do elektrofilnog napada $\cdot\text{OH}$ -radikala (Šojić i dr., 2010). Naime, veća fotoreaktivnost mekopropa u poređenju sa klomazonom i pikloramom verovatno je posledica prisustva aktivirajuće CH₃ grupe na benzenovom prstenu (slika 4.62).

U cilju praćenja stepena mineralizacije ispitivanih herbicida u prisustvu TNT-700 i TiO₂ Degussa P25 odabrana je TOC tehnika. Nađeno je da je efikasnost mineralizacije klomazona, piklorama i mekopropa nakon 50 min ozračivanja u prisustvu TNT-700 iznosila 33%, 42%, odnosno 44% (slika 4.63).



Slika 4.62. Pozitivni (zelene linije) i negativni (crvene linije) elektrostatički potencijali ispitivanih herbicida: (a) klomazona; (b) piklorama i (c) mekopropa

Dobijeni rezultati pokazuju da je u slučaju klomazona i mekopropa efikasnost mineralizacije bila veća u prisustvu TiO_2 Degussa P25 u poređenju sa TNT-700. Međutim, u slučaju piklorama efikasnost mineralizacije u prisustvu TiO_2 Degussa P25 bila je manja i iznosila je samo 30% (slika 4.63). Odnos brzina mineralizacije klomazona u prisustvu TiO_2 Degussa P25 i TNT-700 je 1,4. Ovaj odnos je sličan kao i kod mekopropa, dok je u slučaju piklorama 0,7. Nadalje, nađeno je da je odnos brzina razgradnje u slučaju klomazona, odnosno mekopropa u prisustvu oba katalizatora veći nego odnos brzina mineralizacije i iznosi ~ 2 , odnosno 3,8. Odnos brzina razgradnje piklorama u prisustvu istih katalizatora iznosio je $\sim 2,6$. Poredeći fotoaktivnost TiO_2 Degussa P25 i TNT-700 zapažena je veća efikasnost TiO_2 Degussa P25 u slučaju razgradnje osnovnog jedinjenja, dok se TNT-700 pokazao kao efikasniji kod mineralizacije nastalih intermedijera, posebno u slučaju piklorama.



Slika 4.63. Efikasnost mineralizacije ispitivanih herbicida ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) nakon 50 min ozračivanja u prisustvu TNT-700 i TiO_2 Degussa P25 ($1,00 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja na $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

5. IZVOD

Zagađenje zemljišta i voda pesticidima može biti posledica njihove direktne upotrebe, zatim njihovog isparavanja i naknadnog taloženja, spiranja sa useva, i sa površine zemljišta atmosferskim padavinama i/ili spiranja kroz slojeve zemljišta do vodotoka. S obzirom na to da je primenom pesticida moguće direktno ili indirektno uticati na zagađenje životne sredine, poslednjih decenija sve veća pažnja se poklanja proučavanju prisustva pesticida u površinskim i podzemnim vodama, kao i vodi za piće.

Na polju hemijskog tretmana voda došlo je do razvoja oksidativnih postupaka razgradnje poznatih kao viši procesi oksidacije (Advanced Oxidation Processes, AOPs,). Razlaganje organskih jedinjenja primenom ovih procesa zasnovano je na oksidativnoj razgradnji i uklanjanju organskih polutanata pod dejstvom slobodnih radikala, naročito hidrosil-radikala ($\bullet\text{OH}$). Prednost AOPs u odnosu na druge procese prečišćavanja voda je u tome što u većini slučajeva dolazi do potpune mineralizacije zagađujućih materija. U ovoj disertaciji proučavani su kinetika, mehanizam i efikasnost fotorazgradnje odabranih herbicida primenom različitih AOPs postupaka.

Pre ispitivanja optimalnih uslova fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka primenom TiO_2 Degussa P25, upoređena je fotokatalitička aktivnost katalizatora primenom UV i vidljivog zračenja sa direktnom fotolizom herbicida. Nađeno je da primenom vidljivog zračenja praktično ne dolazi do razgradnje kvinmeraka u prisustvu katalizatora, kao i bez njega. Međutim, primenom UV zračenja dolazi do razgradnje kvinmeraka, s tim da je fotokatalitička razgradnja 55 puta brža u poređenju sa direktnom fotolizom. Uticaj količine TiO_2 Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje kvinmeraka ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) ispitan je u opsegu od $0,10$ do $2,00 \text{ mg/cm}^3$, pri čemu je ustanovljena optimalna masena koncentracija TiO_2 Degussa P25 od $0,25 \text{ mg/cm}^3$. Na osnovu Arenijusove krive izračunata je ukupna prividna energija aktivacije koja iznosi $13,7 \text{ kJ/mol}$. Za dalje praćenje toka fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka temperatura od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je izabrana kao optimalna. Pored toga, ispitan je uticaj početnog pH na brzinu razgradnje kvinmeraka u intervalu od $2,0$ do $10,5$. U cilju povećanja broja $\bullet\text{OH}$ -radikala i suzbijanja rekombinacije $e^- - h^+$ ispitan je uticaj KBrO_3 , H_2O_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na efikasnost fotorazgradnje. Dodatak elektron-akceptora (u opsegu

koncentracija od 0,5 do 8,0 mmol/dm³) pokazuje značajan i različit efekat na kinetiku fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka. Pri ispitivanju uticaja etanola kao hvatača •OH-radikala, nađeno je da je reakcija oko 5 puta sporija sa etanolom u odnosu na istu reakciju bez dodatka etanola, što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje uglavnom odvija preko •OH-radikala. Nakon 60 min razgradnje (koliko je potrebno za potpunu razgradnju kvinmeraka) oko 90% hlora prelazi u hlorid, dok se za isto vreme ozračivanja 51% od ukupnog azota prevodi u NH₄⁺ (44%) i NO₃⁻ (7%). Na osnovu TOC merenja zaključeno je da je nakon potpune razgradnje kvinmeraka stepen mineralizacije iznosio 65%. Međutim, do potpune mineralizacije jedinjenja dolazi nakon 120 min ozračivanja. LC–ESI–MS/MS analizom nađeno je da tokom procesa fotorazgradnje kvinmeraka nastaje osam intermedijera. Na osnovu identifikovanih intermedijera predložen je mehanizam fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka. Pored ispitivanja fotokatalitičke razgradnje kvinmeraka u dvaput destilovanoj vodi, ispitana je brzina njegove razgradnje u rečnoj (Dunav) i pijaćoj vodi. Nađeno je da je brzina razgradnje kvinmeraka u rečnoj i pijaćoj vodi bila oko pet puta manja nego u dvaput destilovanoj vodi. Dodatak HCO₃⁻ do oko 180 mg/dm³, dovodi do blagog povećanja brzine razgradnje u odnosu na dvaput destilovanu vodu. Međutim, povećanje koncentracije HCO₃⁻ iznad 180 mg/dm³ dovodi do smanjenja efikasnosti fotorazgradnje. Dodatak huminske kiseline (HA) u intervalu koncentracija od 5 do 40 mg/dm³ dovodi do smanjenja brzine razgradnje herbicida u poređenju sa dvaput destilovanim vodom.

U slučaju razgradnje klomazona nađeno je da se supstrat potpuno razlaže primenom sunčevog zračenja u prisustvu TiO₂ Degussa P25 u periodu od 7 dana, dok u odsustvu katalizatora ne dolazi do razgradnje ispitivanog herbicida ni nakon 4 meseca ispitivanja. Pri ispitivanju fotorazgradnje klomazona primenom vidljivog zračenja nađeno je da ne dolazi do razgradnje herbicida, kako direktnom fotolizom, tako i u prisustvu katalizatora. Međutim, primenom UV zračenja klomazon se razgrađuje u oba slučaja, s tim da je direktna fotoliza mnogo sporija u poređenju sa fotokatalizom u prisustvu komercijalnih TiO₂ katalizatora Degussa P25, Aeroxide P25 i Hombikat. S druge strane, u prisustvu TiO₂ rutil praktično ne dolazi do razgradnje klomazona. Uticaj količine TiO₂ Degussa P25 na kinetiku fotorazgradnje klomazona ispitan je u opsegu masenih koncentracija od 0,25 do 2,00 mg/cm³ i nađeno je da je optimalna količina katalizatora 0,50 mg/cm³. Uticaj početne koncentracije klomazona na efikasnost fotorazgradnje ispitan je u intervalu koncentracija od 0,05 do 1,50 mmol/dm³, pri čemu je nađeno da sa povećanjem koncentracije supstrata

konstanta brzine razgradnje opada. Pri ispitivanju uticaja temperature izračunata je ukupna prividna energija aktivacije koja iznosi 5,6 kJ/mol. Ispitivanjem uticaja prisustva različitih koncentracija elektron-akceptora na brzinu razgradnje pokazalo se da je KBrO_3 najefikasniji elektron-akceptor za fotorazgradnju klomazona. Uticaj početnog pH na efikasnost fotorazgradnje klomazona je ispitan u intervalu pH od 3,4 do 10,3. Primećeno je da je vrednost konstante brzine reakcije najveća i približno ista pri pH 3,4 i 10,3, dok je najniža pri pH 7,2. Jonskom hromatografijom je nađeno da se za 45 min razgradnje (koliko je potrebno za potpunu razgradnju klomazona) praktično oko 100% hlora prevede u hlorid, dok se 45,5% od ukupnog azota transformiše u: NH_4^+ (32,6%), NO_3^- (12,3%) i NO_2^- (1,2%). Isto tako, jonskom hromatografijom je praćeno nastajanje/nestajanje formijata i acetata. Rezultati TOC merenja pokazuju da do potpune mineralizacije klomazona dolazi nakon 55 min fotorazgradnje. Na osnovu LC-ESI-MS/MS i ^1H NMR merenja identifikovano je pet intermedijera. Na osnovu identifikovanih intermedijera predložen je mehanizam fotorazgradnje klomazona. Za 30 min ozračivanja efikasnost razgradnje klomazona u dvaput destilovanoj vodi je iznosila 97%, u rečnoj 60% (Tisa), odnosno 75% (Dunav) i oko 40% u termalnoj i podzemnoj vodi. Ispitan je uticaj koncentracije HCO_3^- u intervalu od 241 do 955 mg/dm^3 , odnosno huminske kiseline od 9 do 18 mg/dm^3 , na brzinu razgradnje klomazona. U cilju procene citotoksičnosti nađeno je da rastvor klomazona inhibira rast ćelijskih linija MRC-5 i H-4-II-E za 15%, odnosno 17%. Poređenjem rezultata dobijenih na obe ćelijske linije, zaključeno je da se tokom razgradnje smanjuje toksičnost reakcione smeše, što je verovatno posledica smanjenja koncentracije polaznog jedinjenja, odnosno nastanka manje toksičnih intermedijera.

Prilikom fotokatalitičke razgradnje piklorama primenom TiO_2 Wackherr ispitana je fotokatalitička aktivnost pomenutog katalizatora u prisustvu UV i vidljivog zračenja. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima razgradnje piklorama sa do sada najčešće korišćenim TiO_2 Degussa P25. Nađeno je da primenom vidljivog zračenja ne dolazi do razgradnje piklorama u prisustvu oba katalizatora. Suprotno tome, primenom UV zračenja dolazi do razgradnje piklorama u prisustvu oba katalizatora, s tim da je razgradnja mnogo brža primenom TiO_2 Wackherr. Ispitivanjem uticaja početne koncentracije piklorama na kinetiku fotorazgradnje u opsegu koncentracija od 0,25 do 1,00 mmol/dm^3 nađeno je da su brzine razgradnje polaznog jedinjenja u prisustvu TiO_2 Wackherr veće u poređenju sa Degussa P25. Uticaj količine TiO_2 na efikasnost fotorazgradnje piklorama ispitan je u opsegu koncentracija od 0,25 do 2,00 mg/cm^3 . Pokazalo se da efikasnost razgradnje

piklorama u slučaju TiO₂ Wackherr raste sa povećanjem količine katalizatora u ispitivanom opsegu koncentracija, dok je u slučaju TiO₂ Degussa P25 plato dostignut pri količini katalizatora od 0,50 mg/cm³. Dodatak elektron-akceptora ne pokazuje značajniji uticaj na kinetiku fotokatalitičke razgradnje piklorama u prisustvu TiO₂ Wackherr, osim u slučaju KBrO₃ kada je reakcija oko dvaput brža u poređenju sa reakcijom samo u prisustvu kiseonika. Efikasnost razgradnje u prisustvu etanola znatno je manja u odnosu na istu bez dodatka etanola, što je dokaz da se reakcija fotokatalitičke razgradnje praktično u potpunosti odvija preko •OH-radikala, posebno u slučaju TiO₂ Wackherr. Dobijeni rezultati dovode do zaključka da se tokom fotorazgradnje piklorama izdvajaju CO₂, H₂O, Cl⁻, NH₄⁺ i mala količina NO₃⁻. U cilju identifikacije intermedijera koji nastaju fotokatalitičkom razgradnjom piklorama odabrane su: LC-ESI-MS/MS, GC-EI-MS i ¹H NMR tehnika. Tokom fotorazgradnje herbicida u prisustvu TiO₂ Wackherr identifikovani su isti intermedijeri kao i kod Degussa P25, s tim da su koncentracije intermedijera različite. Da bi se ustanovio uticaj strukture supstrata na efikasnost razgradnje, ispitivana je i fotorazgradnja triklopiri i mekopropa u prisustvu pomenutih katalizatora. U slučaju triklopiri, fotorazgradnja pomenutog herbicida je bila efikasnija u prisustvu TiO₂ Degussa P25, dok je brzina razgradnje piridinskog prstena bila ista u slučaju oba katalizatora. Međutim, kod mekopropa brzina razgradnje polaznog jedinjenja i aromatičnog prstena je bila veća u prisustvu TiO₂ Degussa P25 u poređenju sa TiO₂ Wackherr.

Pri ispitivanju efikasnosti fotorazgradnje klopivalida u prisustvu TiO₂ Wackherr i Degussa P25 uz korišćenje vidljivog i UV zračenja nađeno je da primenom vidljive svetlosti u prisustvu/odsustvu oba katalizatora praktično ne dolazi do razgradnje herbicida. S druge strane, direktnom fotolizom u bliskoj UV oblasti klopivalid se razlaže ali znatno manjom brzinom u odnosu na fotokatalitičku razgradnju, s tim da je fotoaktivnost TiO₂ Wackherr nešto veća u poređenju sa TiO₂ Degussa P25. Poređenjem efikasnosti mineralizacije klopivalida u prisustvu UV svetlosti, primenom TiO₂ Wackherr i Degussa P25 tokom 240 min ozračivanja, uočeno je da je stepen mineralizacije herbicida u prisustvu TiO₂ Wackherr znatno veći (90%) nego u prisustvu Degussa P25 (60%). Uticaj masene koncentracije TiO₂ Wackherr na efikasnost fotorazgradnje klopivalida ispitan je u opsegu koncentracija od 0,20 do 2,00 mg/cm³ pri čemu je nađeno da efikasnost razgradnje klopivalida raste sa povećanjem količine katalizatora do 1,00 mg/cm³, nakon čega brzina razgradnje počinje da opada. Nadalje je zapaženo da u ispitivanom opsegu početnih koncentracija supstrata (0,25–1,00 mmol/dm³) brzina fotokatalitičke razgradnje opada sa

porastom koncentracije klopivalida iznad 0,50 mmol/dm³. Ukupna prividna energija aktivacije iznosi 37,9 kJ/mol. Uticaj pH na brzinu fotorazgradnje klopivalida u vodenoj suspenziji TiO₂ Wackherr je ispitivan u intervalu pH od 2,4 do 9,8. U slučaju primene H₂O₂ zapaženo je smanjenje brzine razgradnje klopivalida (za faktor 1,7) i brzine mineralizacije (za faktor 1,3) u poređenju sa reakcijom u prisustvu samo kiseonika. Tokom fotorazgradnje u prisustvu TiO₂ Wackherr identifikovano je šest intermedijera, pri čemu su tri već identifikovana u slučaju razgradnje klopivalida u prisustvu TiO₂ Degussa P25. Isto tako, nađeno je da je brzina razgradnje klopivalida u pijaćoj i rečnoj vodi (Dunav) oko dva, odnosno tri puta manja nego u dvaput destilovanoj vodi. Dodatak hidrogenkarbonata i huminske kiseline u ispitivanom opsegu koncentracija dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje klopivalida. Nađeno je da čist rastvor klopivalida inhibira rast ćelijskih linija MRC-5 i H-4-II-E za 5%, odnosno 7%. U ispitivanom koncentracionom opsegu nijedan tretman ne inhibira rast ćelijskih linija iznad 50%.

Pri proučavanju fotokatalitičke efikasnosti sintetisanih TiO₂ nanocevi (TNT) i nanocevi kalciniranih u temperaturnom intervalu od 400 do 800 °C (TNT-400-800) pri fotorazgradnji klomazona primenom UV zračenja, nađeno je da je razgradnja klomazona efikasnija u prisustvu TNT-400-800 u odnosu na TNT, pri čemu se TNT-700 pokazao kao najefikasniji. Nadalje, u cilju ispitivanja uticaja kristalne strukture i morfologije na fotoaktivnost TiO₂ nanocevi, upoređena je efikasnost razgradnje klomazona, piklorama i mekopropa u prisustvu TNT, TNT-700 i TiO₂ Degussa P25. Dobijeni rezultati pokazuju da u prisustvu TNT ne dolazi do razgradnje ispitivanih herbicida. TNT-700 se pokazao fotokatalitički efikasniji kod ispitivanih herbicida u poređenju sa TNT. Dobijeni rezultati pokazuju da struktura herbicida nema značajniji uticaj na efikasnost razgradnje primenom TNT-700. S druge strane, u prisustvu TiO₂ Degussa P25 proces fotorazgradnje se odvija znatno većom brzinom nego u slučaju primene TNT-700, posebno u slučaju mekopropa. Dobijeni rezultati pokazuju da je u slučaju klomazona i mekopropa efikasnost mineralizacije bila veća u prisustvu TiO₂ Degussa P25 u poređenju sa TNT-700 za razliku od piklorama gde je efikasnost mineralizacije u prisustvu TiO₂ Degussa P25 bila manja.

6. SUMMARY

Photolytic and photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous media

Contamination of soil and water by pesticides may be a direct consequence of their use or other processes such as their evaporation and subsequent deposition, leaching from the crop, and the soil surface atmospheric precipitation and/or leaching through the soil layers to the watercourse. Since application of pesticides can directly or indirectly affect environmental pollution, an increasing interest to studying the presence of pesticides in surface, groundwaters and drinking water has been developed in last decades.

In the field of chemical water treatments, oxidative degradation processes known as higher oxidation processes (Advanced Oxidation Processes, AOPs,) have been developed. Degradation of organic compounds by using these processes is based on the oxidative degradation of organic pollutants and their removing under the influence of free radicals, in particular hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). AOPs advantage as compared to other water treatment processes is that in most cases leads to complete mineralization of pollutants. In this thesis the kinetics, mechanism and efficiency of photodegradations of selected herbicides using different AOPs were studied.

Before investigation of the optimal conditions for photocatalytic degradation of quinmerac using the TiO_2 Degussa P25, the photocatalytic activities of the catalyst by UV and visible irradiation with the direct herbicide photolysis were compared. It was found that under visible light irradiation, quinmerac practically did not degrade, either in the presence or in the absence of TiO_2 . However, the UV irradiation caused the disappearance of quinmerac, and the rate of photocatalysis was by about 55 times higher than direct photolysis. The effect of the loading of TiO_2 Degussa P25 on the efficiency of quinmerac (0.05 mmol/dm^3) photodegradation examined in the range from 0.10 to 2.00 mg/cm^3 showed that the optimum amount of TiO_2 Degussa P25 was 0.25 mg/cm^3 . The overall apparent activation energy calculated based on the Arrhenius plot is 13.7 kJ/mol . Hence all further measurements were carried out at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. The pH effect on the photodegradation rate

of quinmerac was studied in the pH range from 2.0 to 10.5. In order to enhance the formation of $\bullet\text{OH}$ and to inhibit $e^- - h^+$ recombination, the effects of KBrO_3 , H_2O_2 , and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ on photodegradation efficiency were investigated. The addition of electron acceptors (in the concentration range 0.5 to 8.0 mmol/dm^3) showed significant and different effects on the kinetics of photocatalytic degradation of quinmerac. When ethanol was investigated as $\bullet\text{OH}$ scavenger, the results obtained indicated that the degradation rate was by about five times slower compared to that observed in the absence of ethanol, which proved that the reaction of photocatalytic degradation proceeded mainly via $\bullet\text{OH}$. After an irradiation time of 60 min (needed for the disappearance of quinmerac), about 90% of chlorine was converted to Cl^- , while totally 51% of nitrogen was transformed to both NH_4^+ (44%) and NO_3^- (7%). Also, based on the TOC measurements it was concluded that after the full degradation of quinmerac the mineralization amounted to 65%, while its completeness was achieved after 120 min irradiation. The LC-ESI-MS/MS analyses of the irradiated solution of quinmerac indicated the formation of eight intermediates. On the basis of the identified intermediates, the mechanism of photodegradation was proposed. In addition to studies of the photocatalytic degradation of quinmerac in double distilled water, the rates of its degradation in the river (Danube) and drinking water were examined. It has been reported that the rate of quinmerac disappearance in river and tap water was by about five times slower than in double distilled water (DDW). A slight acceleration of the reaction was observed when adding HCO_3^- to double distilled water up to about 180 mg/dm^3 . However, increasing the concentration above 180 mg/dm^3 leads to decreasing photodegradation efficiencies. The addition of humic acid in the concentration range from 5 to 40 mg/dm^3 leads to decreasing of degradation rate compared to double distilled water.

It was found that under the natural sunlight in the presence of TiO_2 Degussa P25 clomazone degraded during 7 d. In all other experimental conditions, no clomazone degradation occurred in the period of 4 months. Also, practically no degradation was observed under the visible light irradiation, either in the presence or absence of TiO_2 Degussa P25. However, it appeared that clomazone could be degraded by direct photolysis in the near UV region, but at a significantly lower rate compared to the photocatalytic process using commercial catalysts TiO_2 Degussa P25, TiO_2 Aeroxide and TiO_2 Hombikat. On the other hand, in the presence of TiO_2 rutile practically no degradation of clomazone was observed. The examination of the effect of TiO_2 Degussa P25 loading on the efficiency of clomazone photodegradation, carried out in the range from 0.25 to 2.00 mg/cm^3 , showed

that the optimum amount was 0.50 mg/cm³. The influence of the initial concentration of clomazone on photodegradation efficiency was examined in the concentration range of 0.05 to 1.50 mmol/dm³, whereby it was found that with increasing the concentration of the substrate decreases the degradation rate constant. In a study of the effect of temperature on the reaction, the apparent activation energy was calculated to be 5.6 kJ/mol. KBrO₃ appeared to be the most efficient electron acceptor for the photodegradation of clomazone. The effect of the initial pH level on the efficiency of the clomazone photodegradation in the UV/TiO₂ process was investigated in the pH range 3.4–10.3. It was found that reaction rate constant value was maximal at pH 3.4 and 10.3 while reaching a minimum at pH 7.2. After an irradiation time of 45 min (needed for the disappearance of clomazone), practically 100% of chlorine was converted to Cl⁻ as well as 45.5% of nitrogen was transformed, viz. 32.6% to NH₄⁺, 12.3% to NO₃⁻, and only 1.2% to NO₂⁻. The ion chromatography method was also used to follow the changes in the concentrations of acetate and formate ions appearing as intermediates. Also, based on the TOC measurements, it was concluded that the complete mineralization occurred after 55 min irradiation. The LC–ESI–MS/MS and ¹H NMR analyses indicated the formation of a total of five photodegradation intermediates. Based on the intermediates identified by the LC–ESI–MS/MS and ¹H NMR methods it was possible to propose a tentative scheme of the photocatalytic degradation of clomazone. In addition, it was found that after 30 min of irradiation clomazone decomposition was about 97% in DDW, while about 60% in the river water (Tisza) and 75% (Danube), and only 40% in the thermal and groundwater. The influences of the HCO₃⁻ concentration in the range from 241 to 955 mg/dm³, humic acids from 9 to 18 mg/dm³, and the decomposition rate of clomazone were investigated. The cell growth inhibition of clomazone reached 15% and 17% in the MRC-5 and H-4-II-E cell line, respectively. A comparison of toxicity and degradation kinetics indicates that the toxicity toward the cell lines decreased after the irradiation. This implies that the irradiation contributed to the decrease of the toxicity of the mixtures that were no longer dominated by the parent compound.

During the photocatalytic degradation of picloram using the TiO₂ Wackherr the photocatalytic activity of the mentioned catalyst in the presence of UV and visible radiation was investigated. The results were compared with the results of the degradation of picloram by the most frequently used TiO₂ Degussa P25. It was found that practically no degradation was observed by visible light, in presence of both TiO₂ catalysts. In contrast, significant picloram degradation can be achieved under UV irradiation, and the process involving TiO₂

Wackherr was significantly faster compared to Degussa P25. The effect of the initial concentration of picloram on the rate of its photodegradation was investigated in the range of concentrations from 0.25 to 1.0 mmol/dm³ and the faster degradation rates by TiO₂ Wackherr compared to Degussa P25 were recorded. The effect of the loading of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 on the efficiency of picloram photodegradation was examined in the range from 0.25 to 2.0 mg/cm³. It has been shown that the efficiency of picloram degradation by means of TiO₂ Wackherr increases with increasing concentration of catalyst in the investigated range, while in the case of TiO₂ Degussa P25 it reached a plateau when the concentration of the catalyst was 0.50 mg/cm³. Addition of an electron-acceptor had no significant effect on the kinetics of the photocatalytic degradation of picloram in the presence of TiO₂ Wackherr, except in the presence of KBrO₃ when the reaction was about two times faster compared with the reaction in the presence of oxygen. The experimental data imply that the photocatalytic degradation of picloram mainly proceeds via •OH, especially in the case of TiO₂ Wackherr. The final mineralization products of picloram were CO₂, H₂O, Cl⁻, and NH₄⁺, with a very small amount of NO₃⁻. Several techniques were adopted in this work to study the intermediates of picloram photodegradation: LC-ESI-MS/MS, GC-EI-MS and ¹H NMR. The same compounds, although in different amounts, were produced with both TiO₂ Wackherr and Degussa P25. In order to examine the effect of the structure of substrate on the efficiency of photocatalytic degradation, other two herbicides were chosen, *viz.* triclopyr and mecoprop. In the case of triclopyr removal, Degussa P25 was more efficient, whereas there was no difference in the kinetics of the pyridine ring degradation. Higher removal efficiency by Degussa P25 was also observed in the case of mecoprop, together with a faster disappearance of the aromatic ring.

In examination the efficiency of photodegradation of clopyralid in the presence of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 under UV and visible irradiation, practically no degradation was observed under the visible light irradiation, either in the presence or absence of TiO₂. In contrast, significant clopyralid removal could be observed under UV, and the process involving TiO₂ Wackherr was slightly faster compared to that observed in the presence of Degussa P25. A comparison of the mineralization capacities of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 revealed that the mineralization efficiency in the presence of TiO₂ Wackherr was significantly higher (90%) when clopyralid was mineralized during 240 min, whereas under the same conditions Degussa P25 removed only 60%. In this study, the optimum was determined by changing the concentration of TiO₂ Wackherr over the loading

range from 0.20 to 2.00 mg/cm³ and it was found that the increase in TiO₂ loading up to 1.00 mg/cm³ was accompanied by an increase in the degradation rate, but a further increase caused an opposite effect. The effect of the initial concentration of clopyralid on the photodegradation rate was studied in the loading range from 0.25 to 1.0 mmol/dm³ and the degradation rate decreased with increasing the clopyralid concentration above 0.50 mmol/dm³. The apparent energy of activation amounted to 37.9 kJ/mol. The pH effect on the photocatalytic rate of clopyralid degradation was studied in the pH range from 2.4 to 9.8. Application of H₂O₂ caused a decrease in both the rate of removal of clopyralid (by a factor of 1.7) and its mineralization (by a factor of 1.3) comparing with the reaction in the presence of oxygen only. The photodegradation of clopyralid indicated the formation of six intermediates where three of them were previously identified in presence TiO₂ Degussa P25. In this study, the effect of the matrix on the photocatalytic degradation of clopyralid was studied on the example of drinking and Danube water. It was found that the rate of clopyralid removal from the samples of tap and river water was by about two/three times slower than that from DDW. The addition of HCO₃⁻ and humic acid to DDW caused a decrease in the rate of photocatalytic degradation. Cell growth inhibition of pure clopyralid reached 5 and 7% in the MRC-5 and H-4-II-E cell line, respectively. In the examined concentration range, none of the treatments produced cell growth inhibition higher than 50%.

In order to check the photocatalytic efficiency of TiO₂ nanotubes synthesized (TNT) and nanotubes calcinated in the temperature range from 400 to 800 °C (TNT-400-800) in clomazone photodegradation by UV light, it has been found that degradation of clomazone in the presence of TNT-400-800 was more efficient in comparison with the TNT, wherein the TNT-700 appeared to be the most efficient. Furthermore, in order to investigate the influence of the crystal structure and morphology on the photoactivity of TiO₂ nanotubes, efficiencies of clomazone picloram and mecoprop degradation in the presence of TNT, TNT-700 and TiO₂ Degussa P25 were compared. The results showed that in the presence of TNT there was no degradation of the investigated herbicides. TNT-700 proved to be photocatalytically more efficient for the tested herbicides comparing to TNT. The results showed that the structure of the herbicide does not significantly affect the efficiency of degradation using the TNT-700. On the other hand, in the presence of TiO₂ Degussa P25 photodegradation process takes place at a faster rate than in the presence of TNT-700, particularly in the case of mecoprop. Finally, in the cases of clomazone and mecoprop the

mineralization efficiency was higher in the presence of TiO₂ Degussa P25 comparing to TNT-700 as opposed to picloram where the efficiency of mineralization in the presence of TiO₂ Degussa P25 was smaller.

7. LITERATURA

- Aarhi, T., Narahari, P., Madras, G., *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2007) 725.
- Abazović, N. D., Mirengi, L., Janković, I. A., Bibić, N., Šojić, D. V., Abramović, B. F., Čomor, M. I., *Nanoscale Research Letters*, **4** (2009) 518.
- Abramović, B. F., Šojić, D. V., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of herbicides in aqueous solution. A Review, *Desalination: Methods, Cost and Technology*, In: Urboniene, I.A. (Ed.) Nova Science Publishers, Inc., New York (2010) 117 (i literatura u radu) .
- Abramović, B. F., Anderluh, V. B., Topalov, A. S., Gaál, F. F., *Journal of the Serbian Chemical Society*, **68** (2003) 961.
- Abramović, B. F., Anderluh, V. B., Topalov, A. S., Gaál, F. F., *Applied Catalysis B: Environmental*, **48** (2004) 213.
- Abramović, B. F., Šojić, D. V., Anderluh, V. B., *Acta Chimica Slovenica* **54** (2007a) 558.
- Abramović, B. F., Anderluh, V. B., Gaál, F. F., Šojić, D. V., *Journal of the Serbian Chemical Society*, **72** (2007b) 809.
- Abramović, B., Kler, S., Šojić, D., Laušević, M., Radović, T., Vione, D., *Journal of Hazardous Materials*, **198** (2011a) 123.
- Abramović, B., Šojić, D., Despotović, V., Vione, D., Pazzi, M., Csanádi, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **105** (2011b) 191.
- Abramović, B., Despotović, V., Šojić, D., Rajić, Lj., Orčić, D., Četojević-Simin, D., Comparative assessment of the photocatalytic efficiency of TiO₂ Wackherr in the removal of clopyralid from various types of water, *Herbicides/Book 3*, Hasaneen, M. N. (Ed.) INTECH, Rijeka (2012) 165.
- Abramović, B. F., Despotović, V. N., Šojić, D. V., Orčić, D. Z., Csanádi, J. J., Četojević-Simin, D. D., *Chemosphere*, **93** (2013) 166.
- Anderluh, V., Proučavanje fotokatalitičke razgradnje nekih hlorovanih derivata piridina, *Magistarska teza*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu (2003).

- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., Hashib, M. A., *Desalination*, **261** (2010) 3.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., Hashib, M. A., *Water, Air and Soil Pollution*, **215** (2011a) 3 (i literatura u radu).
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., Hashib, M. A., *Journal of Environmental Management*, **92** (2011b) 311.
- Akpan, U. G., Hameed, B. H., *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2009) 520 (i literatura u radu).
- Alberici, R. M., Canela, M. C., Eberlin, M. N., Jardim, W. F., *Applied Catalysis B: Environmental*, **30** (2001) 389.
- Alhakimi, G., Studnicki, L. H., Al-Ghazali, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **154** (2003) 219.
- Almquist, C. B., Biswas, P., *Journal of Catalysis*, **212** (2002) 145.
- Anpo, M., Takeuchi, M., *Journal of Catalysis*, **216** (2003) 505.
- Aramendía, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., Moreno, J. M., Urbano, F. J., *Catalysis Today*, **101** (2005) 187.
- Atiqur Rahman, M., Muneer, M., *Journal of Environmental Science and Health*, **40** (2005) 247.
- Autin, O., Hart, J., Jarvis, P., MacAdam, J., Parsons, S. A., Jefferson, B., *Water Research*, **46** (2012) 5655.
- Banić, N., Abramović, B., Krstić, J., Šojić, D., Lončarević, D., Cherkezova-Zhelevac, Z., Guzsvány, V., *Applied Catalysis B: Environmental*, **107** (2011) 363.
- Bahnemann, D. W., Hilgendorff, M., Memming, R., *Journal of Physical Chemistry B*, **101** (1997) 4265.
- Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M. M., *Catalysis Today*, **124** (2007) 133.
- Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E., Villa, C., *Materials Research Bulletin*, **40** (2005) 2014.
- Barakat, M. A., Chen, Y. T., Huang, C. P., *Applied Catalysis B: Environmental*, **53** (2004) 13.
- Basfar, A. A., Khan, H. M., Al-Shahrani, A. A., Cooper, W. J., *Water Research*, **39** (2005) 2085.
- Bauer, J. R., Baker, R. D., Bovey, R. W., Smith, J. D., *Weed Science*, **20** (1972) 305.
- Bavcon Kralj, M., Černigoj, U., Franko, M., Trebše, P., *Water Research*, **41** (2007) 4504.
- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., *Journal of Hazardous Materials*, **B89** (2002) 51.

- Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees J. S., Palmisano, L., Tilley, R. J. D., *Journal of Solid State Chemistry*, **92** (1991) 178.
- Bouanimba, N., Zouaghi, R., Laid, N., Sehili, T., *Desalination*, **275** (2011) 224.
- Brillas, E., Calpe, J. C., Casado, J., *Water Research*, **34** (2000) 2253.
- Budde, W. L., *Mass Spectrometry Reviews*, **23** (2004) 1.
- Bursić V., Lazić S., Tarbuk S., Pucarević M., Šunjka D., *18th Young investigators seminar on analytical chemistry*, Novi Sad, Serbia, June 28th-July 1st, Book of abstract (2011) 69.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17** (1988) 513.
- Byrne, J. A., Eggins, B. R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **457** (1998) 61.
- Bavykin, D. V., Milsom, E. V., Marken, F., Kim, D. H., Marsh, D. H., Riley, D. J., Walsh, F. C., El-Abiary, K. H., Lapkin, A. A., *Electrochemistry Communications*, **7** (2005) 1050.
- Cardoso, L. P., Valim, J. B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67** (2006) 987.
- Carlotti, M. E., Ugazio, E., Gastaldi, L., Sapino, S., Vione, D., Fenoglio, I., Fubini, B., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **96** (2009) 130.
- Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., *Progress in Solid State Chemistry*, **32** (2004) 33.
- Carter, A., *Water*, (2000) 149.
- Chelme-Ayala, P., Gamal El-Din, M., Smith, D. W., *Water Research*, **44** (2010) 2221.
- Chen, D., Ray, A. K., *Water Research*, **32** (1998) 3223.
- Chen, D., Ray, A. K., *Applied Catalysis B: Environmental*, **23** (1999) 143.
- Chen, F., Yang, X., Wu, Q., *Environmental Science and Technology*, **43** (2009) 4606.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E. J., Pan, H., Dai, S., *Chemosphere*, **48** (2002) 59.
- Chen, S., Liu, Y., *Chemosphere*, **67** (2007) 1010.
- Chen, X., Mao, S. S., *Chemical Reviews*, **107** (2007) 2891.
- Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y., Ke, Q., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **142** (2001) 85.
- Chen, Y. C., Lo, S. L., Kuo, J., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **361** (2010) 126.
- Chen, Y. C., Lo, S. L., Kuo, J., *Water Research*, **45** (2011) 4131.
- Chen, Z., Li, W., Zeng, W., Li, M., Xiang, J., Zhou, Z., Huang, J., *Materials Letters*, **62** (2008) 4343.

- Chiou, C. H., Wu, C. Y., Juang, R. S., *Separation and Purification Technology*, **62** (2008) 559.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., *Water Research*, **34** (2000) 366.
- Chiron, S., Comoretto, L., Rinaldi, E., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., *Chemosphere*, **74** (2009).
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., *Water Research*, **44** (2010) 2997 (i literatura u radu).
- Chowdhury, R. R., Charpentier, P., Ray, M. B., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **49** (2010) 6923.
- Chowdhury, R. R., Charpentier, P. A., Ray, M. B., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **219** (2011) 67.
- Chu, W., Wong, C. C., *Water Research*, **38** (2004) 1037.
- Chu, W., Choy, W. K., So, T. Y., *Journal of Hazardous Materials*, **141** (2007) 86.
- Chu, W., Rao, Y., Hui, W. Y., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57** (2009a) 6944.
- Chu, W., Gao, N., Li, C., Cui, J., *Science in China. Series B: Chemistry*, **52** (2009b) 2351.
- Colmenares, J. C., Aramendía, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., Urbano, F. J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **331** (2010) 58.
- Corredor, M. C., Mellado, J. M. R., Montoya, M. R., *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 4302.
- Cox, C., *Journal of pesticide reform*, **18** (1998) 15, <http://www.mindfully.org/Pesticide/Clopyralid.htm> (pristupljeno 01. 03. 2014.).
- Council Directive 98/83/EC, *Official Journal of the European Communities*, **L 330** (1998) 32, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF> (pristupljeno 27. 02. 2014.).
- Crystal Structure Gallery, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
<https://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> (pristupljeno 14. 04. 2014.)
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, *Official Journal of the European Communities*, **L 327** (2000) 1, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:en:PDF> (pristupljeno 27. 02. 2014.).
- Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, *Official Journal of the European Communities*, **L 348** (2008) 84, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ>

- /LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:EN:PDF (pristupljeno 27. 02. 2014.).
- Četojević-Simin, D. D., Velićanski, S. A., Cvetković, D. D., Markov, S. L., Mrđanović, Z. J., Bogdanović, V. V., Šolajić V. S., *Food Bioprocess Technology*, **5** (2012) 1756.
- D'Oliveira, J. C., Ai-Sayyed, G., Pichat, P., *Environmental Science and Technology*, **24** (1990) 990.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **162** (2004) 317.
- Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., Khataee, A. R., *Journal of Environmental Science and Health Part B*, **41** (2006) 1273.
- David Gara, P. M., Bosio, G. N., Arce, V. B., Poulsen, L., Ogilby, P. R., Giudici, R., Gonzalez, M. C., Mártire D. O., *Photochemistry and Photobiology*, **85** (2009) 686.
- Despotović, V. N., Abramović, B. F., Šojić, D. V., Kler, S. J., Dalmacija, M. B., Bjelica, L. J., Orčić D. Z., *Water, Air and Soil Pollution*, **223** (2012) 3009.
- De Witt, J., (Ed.) *Private Pesticide Applicator Study Guide*, 1st Ed., Iowa State University, Ames (2002).
- Diebold, U., *Surface Science Reports*, **48** (2003) 53.
- Donald, D. B., Cessna, A. J., Sverko, E., Glozier, N.E., *Environmental Health Perspectives*, **115** (2007) 1183.
- Du, Z., Feng, C., Li, Q., Zhao, Y., Tai, X., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **315** (2008) 254 (i literatura u radu).
- Duan, X., Li, X., Wang, A., Teng, Y., Wang, Y., Hu, Y., *Catalysis Today*, **149** (2010) 11.
- Dzyadevych, S. V., Chovelon, J. -M., *Materials Science and Engineering C*, **21** (2002) 55.
- Echavia, G. R. M., Matzusawa, F., Negishi, N., *Chemosphere*, **76** (2009) 595.
- Eng, Y. Y., Sharma, V. K., Ray, A. K., *Chemosphere*, **79** (2010) 205.
- Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P. S., Ledin, A., *Desalination*, **215** (2007) 187.
- European Commission (EC), Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, (2003) http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_Biocides/doc/tgd/tgdpart2_2ed.pdf (pristupljeno 18. 09. 2013.).
- Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poullos, I., Albanis, T., *Catalysis Today*, **124** (2007a) 156.
- Evgenidou, E., Bizani, E., Christophoridis, C., Fytianos, K., *Chemosphere*, **68** (2007b) 1877.
- Fenoll, J., Flores, P., Hellín, P., Martínez, C. M., Navarro, S., *Chemical Engineering Journal*, **204–206** (2012) 54.

- Fishel, F., *Pesticides and the Environment*, (1997) <http://extension.missouri.edu/p/G7520> (pristupljeno 20. 09. 2013.).
- Foo, K. Y., Hameed, B. H., *Advances in Colloid and Interface Science*, **159** (2010) 130.
- Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S., Steele, A., *Applied Microbiology and Biotechnology*, **90** (2011) 1847.
- Frank, S. N., Bard, A. J., *Journal of Physical Chemistry*, **81** (1977) 1484.
- Franzén, M., Gustafsson, K., Hallqvist, H., Niemi, L., Wallander, J., Thorin, C., Örn, P., The impact of herbicide tolerant crops on some environmental quality objectives (2007) http://www2.jordbruksverket.se/webdav/files/SJV/trycksaker/Pdf_rapporter/ra07_21gb.pdf. (pristupljeno 25. 02. 2014.).
- Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, **99** (2010) 398.
- Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1** (2000) 1.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., *Surface Science Reports*, **63** (2008) 515.
- Gao, R., Stark, J., Bahnemann, D. W., Rabani, J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148** (2002) 387.
- Gautam, S., Kamble, S. P., Sawant, S. B., Pangarkar, V. G., *Chemical Engineering Journal*, **110** (2005) 129.
- Gaya, U. I., Abdullah, A. H., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9** (2008) 1.
- Ghauch, A., *Chemosphere*, **43** (2001) 1109.
- Gomes da Silva, C. S. C., Synthesis, spectroscopy and characterization of titanium dioxide based photocatalysts for the degradative oxidation of organic pollutants, *PhD Thesis*, Faculty of Engineering, Porto (2008).
- Gong, W., *International Journal of Mineral Processing*, **63** (2001) 147.
- Górska, P., Zaleska, A., Kowalska, E., Klimczuk, T., Sobczak, J. W., Skwarek, E., Janusz, W., Hupka, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **84** (2008) 440.
- Grossmann, K., Scheltrup, F., *Pesticide Science*, **52** (1998) 111.
- Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A., Herrmann, J. M., *International Journal of Photoenergy*, **7** (2005) 1.
- Gültekin, I., Ince, N. H., *Journal of Environmental Management*, **85** (2007) 816 (i literatura u radu).

- Guo, C., Ge, M., Liu, L., Gao, G., Feng, Y., Wang, Y., *Environmental Science and Technology*, **44** (2010) 419.
- Gruzdyev, G. S., (Ed.) *The Chemical Protection of Plants*, 2nd Ed., Mir Publishers, Moscow (1988).
- Habibi, M. H., Hassanzadeh, A., Mahdavi, S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **172** (2005) 89.
- Han, J., Qui, W., Gao, W., *Journal of Hazardous Materials*, **178** (2010) 115.
- Haque, M. M., Muneer, M., *Journal of Hazardous Materials*, **145** (2007) 51.
- Harada, K., Hisanaga, K., Tanaka, K., *Water Research*, **24** (1990) 1415.
- Henderson, M. A., *Surface Science Reports*, **66** (2011) 185.
- Henderson, M. A., White, J. M., Uetsuka, H., Onishi, H., *Journal of the American Chemical Society*, **125** (2003) 14974.
- Herrmann, J. M., *Catalysis Today*, **53** (1999) 115.
- Herrmann, J. M., Guillard, C., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris, Série IIC, Chimie/Chemistry*, **3** (2000) 417.
- Herrmann, J. M., Guillard, C., Disdier, J., Lehaut, C., Malato, S., Blanco, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **35** (2002) 281.
- Hincapié, M., Maldonado, M. I., Oller, I., Gernjak, W., Sánchez-Pérez, J. A., Ballesteros, M. M., Malato, S., *Catalysis Today*, **101** (2005) 203.
- Hincapié Pérez, M., Peñuela, G., Maldonado, M. I., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, **64** (2006) 272.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., *Chemical Reviews*, **95** (1995) 69.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M., *Applied Catalysis B: Environmental*, **31** (2001) 145.
- Hu, C., Yu, J. C., Hao, Z., Wong, P. K., *Applied Catalysis B: Environmental*, **46** (2003) 35.
- Huang, X., Pedersen, T., Fischer, M., White, R., Young, T. M., *Environmental Science and Technology*, **38** (2004) 3263.
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C., *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 4545.
- Ilisz, I., Dombi, A., *Applied Catalysis A: General*, **180** (1999) 35.
- Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 5483.
- Ishiki, R. R., Ishiki, H. M., Takashima, K., *Chemosphere*, **58** (2005) 1461.

- Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., Yu, W. W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **351** (2011) 17.
- Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R., *International Journal of Chemical Kinetics*, **41** (2009) 275.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., *Langmuir*, **14** (1998) 3160.
- Kidd, H., James D. R., (Eds.) *The Agrochemicals Handbook*, 3rd Ed., Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge (1991).
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D., *Desalination*, **151** (2002) 1.
- Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M., Anpo, M., *Applied Catalysis A: General*, **325** (2007) 1.
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **42** (2003) 319 (i literatura u radu).
- Konstantinou, I. K., Sakkas, V. A., Albanis, T. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **34** (2001) 227.
- Kusvuran, E., Samil, A., Atanur, O. M., Erbatur, O., *Applied Catalysis B: Environmental*, **58** (2005) 211.
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., Oelgemöller, M., *Environmental Chemistry Letters*, **12** (2014) 27 (i literatura u radu).
- Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., Herrmann, J. M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **193** (2008) 193.
- LeBlanc, L. A., Kuivila, K. M., *Hydrobiologia*, **604** (2008) 151.
- Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J. G., *Journal of Hazardous Materials*, **157** (2008) 209 (i literatura u radu).
- Lianos, P., *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2011) 575.
- Lin, C., Lin, K. S., *Chemosphere*, **66** (2007) 1872.
- Litter, M. I., *Applied Catalysis B: Environmental*, **23** (1999) 89 (i literatura u radu).
- Ljubas, D., *Energy*, **30** (2005) 1699.
- Low, G. K. C., McEvoy, S. R., Matthews, R. W., *Environmental Science and Technology*, **25** (1991) 460.
- Lu, J., Zhang, T., Ma, J., Chen, Z., *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 140.
- Lu, M. C., Chen, J. N., Tu, M. F., *Journal of Environmental Science and Health-Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **34** (1999) 859.
- Ma, J., Graham, N. J. D., *Water Research*, **33** (1999) 785.

- Macwan, D. P., Dave, P. N., Chaturvedi, S., *Journal of Materials Science*, **46** (2011) 3669.
- Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L., Chan, C. K., *Journal of Catalysis*, **192** (2000) 185.
- Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A. R., Agüera, A., Rodríguez, A., *Catalysis Today*, **76** (2002) 209.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcón, D., Maldonado, M. I., Cáceres, J., Gernjak, W., *Solar Energy*, **75** (2003) 329.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak W., *Catalysis Today*, **147** (2009) 1.
- Marinas, A., Guillard, C., Marinas, J. M., Fernández-Alba, A., Agüera, A., Herrmann, J. M., *Applied Catalysis B: Environmental*, **34** (2001) 241.
- Martell, A. E., Smith, R. M., Motekaitis, R. J., *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, Version 4.0 (1997).
- Martin, S. T., Lee, A. T., Hoffmann, M. R., *Environmental Science and Technology*, **29** (1995) 2567.
- Martínez, C., Canle, M. L., Fernández, M. I., Santaballa, J. A., Faria, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **102** (2011) 563.
- Martínez-Zapata, M., Aristizábal, C., Peñuela, G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **251** (2013) 41.
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., Giménez, J., *Water Research*, **42** (2008) 585.
- Menezes, C. C., Loro V. L., Fonseca, M., Cattaneo, R., Pretto, A., Miron, D. S., Santi, A., *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **100** (2011) 145.
- Mervosh, T. L., Sims, G. K., Stollert, E. W., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43** (1995) 537.
- Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C., Fatta-Kassinos, D., *Water Research*, **44** (2010) 5450.
- Mills, A., Morris, S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **71** (1993) 75.
- Mills, A., Hill, G., Bhopal, S., Parkin, I. P., O'Neill, S. A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **160** (2003) 185.
- Minero, C., Vione, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, **67** (2006) 257.
- Minero, C., Catozzo, F., Pelizzetti, E., *Langmuir*, **8** (1992) 481.
- Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Pelizzetti, E., *Langmuir*, **16** (2000) 2632.
- Monllor-Satoca, D., Gómez, R., González-Hidalgo, M., Salvador, P., *Catalysis Today*, **129** (2007) 247.

- Moore, M. T., Lizotte Jr., R. E., Knight, S. S., Smith Jr., S., Cooper, C. M., *Chemosphere*, **67** (2007) 2184.
- Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A. W., *Desalination*, **185** (2005) 449.
- Montoya, J. F., Velasquez, J. A., Salvador, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, **88** (2009) 50.
- Muneeer, M., Bahnemann, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, **36** (2002) 95.
- Muneeer, M., Theurich, J., Bahnemann, D., *Research on Chemical Intermediates*, **25** (1999) 667.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., *Dyes and Pigments*, **68** (2006) 133.
- Navío, J. A., Macias, M., Garcia-Gómez, M., Pradera, M. A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **82** (2008) 225.
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., *Journal of Hazardous Materials*, **B89** (2002) 303.
- Nezamzadeh-Ejhi, A., Moeinirad, S., *Desalination*, **273** (2011) 248.
- Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., Sumathy, K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11** (2007) 401.
- Ogunsola, O. M., *Journal of Hazardous Materials*, **B74** (2000) 187.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez J. A., *Science of the Total Environment*, **409** (2011) 4141.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, N., Serpone, N. u: Serpone, N., Pelizzetti, E., (Eds.) *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York (1989).
- Osajima, J. A., Ishiki, H. M., Takashima, K., *Monatshefte für Chemie*, **139** (2008) 7.
- Özcan, A., Şahin, Y., Kopal, A. S., Oturan, M. A., *Journal of Hazardous Materials*, **153** (2008) 718.
- Palma, P., Kuster, M., Alvarenga, P., Palma, V. L., Fernandes, R. M., Soares, A. M. V. M., López de Alda, M. J., Barceló, D., Barbosa I. R., *Environment International*, **35** (2009) 545.
- Parra, S., Malato, S., Pulgarin, C., *Applied Catalysis B: Environmental*, **36** (2002) 131.
- Pavlović, I., Barriga, C., Hermosin, M. C., Cornejo, J., Ulibarri, M. A., *Applied Clay Science*, **30** (2005) 125.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Sheaf, K., Entezari, M. H., Dionysiou, D. D., *Applied Catalysis B: Environmental*, **125** (2012) 331.

- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., Esplugas S., *Applied Catalysis B: Environmental*, **47** (2004) 219.
- Pignatello, J., *Environmental Science and Technology*, **26** (1992) 944.
- Pimentel, D., *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, **8** (1995) 17.
- Poulios, I., Kositzi, M., Kouras, A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **115** (1998) 175.
- Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Ferro-garcía, M., *Water Research*, **45** (2011) 393.
- Qamar, M., Muneer, M., *Journal of Hazardous Materials*, **B120** (2005) 219.
- Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D., *Journal of Environmental Management*, **80** (2006) 99.
- Radoičić, M. B., Janković, I. A., Despotović, V. N., Šojić, D. V., Savić, T. D., Šaponjić, Z. V., Abramović, B. F., Čomor, M. I., *Applied Catalysis B: Environmental*, **138–139** (2013) 122.
- Rachel, A., Sarakha, M., Subrahmanyam, M., Boule, P., *Applied Catalysis B: Environmental*, **37** (2002) 293.
- Rajeswari, R., Kanmani, S., *Journal of Scientific and Industrial Research*, **68** (2009) 1063.
- Reck, E., Richards, M., *Pigment and Resin Technology*, **28** (1999) 149.
- Rincón, A. G., Pulgarin, C., *Applied Catalysis B: Environmental*, **44** (2003) 263.
- Roberts, T. R., Hutson, D. H., (Eds.) *Metabolic Pathways of Agrochemicals*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999).
- Sakaliene, O., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C., Kavoliunaite, I., Brazenaiteih, J., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57** (2009) 1975.
- San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., Çınar, Z., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **139** (2001) 225.
- Senthilnathan, J., Philip, L., *Solar Energy*, **86** (2012) 2735.
- Sherman, T. D., Vaughn, K. C., Duke, S. O., Mechanisms of action and resistance to herbicides, *Herbicide Resistant Crops*, Duke, S. O. (Ed.), Lewis Publishers, Florida (1996) 14.
- Sin, J. C., Lam, S. M., Mohamed, A. R., Lee, K. R., *International Journal of Photoenergy*, **2012** (2012) ID 185159 (i literatura u radu).
- Singh, H. K., Muneer, M., *Research on Chemical Intermediates*, **30** (2004) 317.
- Singh, H. K., Muneer, M., Bahnemann, D., *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2** (2003) 151.

- Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., Muneer, M., Bahnemann, D. W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **264** (2007a) 66.
- Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., Muneer, M., *Journal of Hazardous Materials*, **142** (2007b) 374.
- Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., Warren, J. T., Bokesch, H., Kenney, S., Boyd, M. R., *Journal of the National Cancer Institute*, **82** (1990) 1107.
- Sohrabi, M. R., Davallo, M., Miri, M., *International Journal of ChemTech Research*, **1** (2009) 446.
- Son, H. S., Lee, S. J., Cho, I. H., Zoh, K. D., *Chemosphere*, **57** (2004) 309.
- Stockholm Convention, The 12 initial POPs under the Stockholm Convention, <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx> (pristupljeno 25. 09. 2013).
- Stockholm Convention, The new POPs under the Stockholm Convention, <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx> (pristupljeno 25.09.2013).
- Swarnalatha, B., Anjaneyulu, Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **223** (2004) 161.
- Šojić, D. V., Anderluh, V. B., Orčić, D. Z., Abramović, B. F., *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2009) 94.
- Šojić, D. V., Despotović, V. N., Abazović, N. D., Čomor, M. I., Abramović, B. F., *Journal of Hazardous Materials*, **179** (2010) 49.
- Šojić, D., Despotović, V., Orčić, D., Szabó, E., Arany, E., Armaković, S., Illés, E., Gajda-Schranz, K., Dombi, A., Alapi, T., Sajben-Nagy, E., Palágyi, A., Vágvölgyi, Cs., Manczinger, L., Bjelica, L., Abramović, B., *Journal of Hydrology*, **472–473** (2012) 314.
- Šunjka, D. B, Ostaci atrazina i njegovih degradacionih produkata u podzemnim vodama Srbije, *Doktorska disertacija*, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu (2012).
- Šćepanović, M., Abramović, B., Golubović, A., Kler, S., Grujić-Brojčin, M., Dohčević-Mitrović, Z., Babić, B., Matović, B., Popović, Z. V., *Journal Sol-Gel Science and Technology*, **61** (2012) 390.
- Tachikawa, T., Fujitsuka, M., Majima, T., *The Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 5259.

- Tennakone, K., Wijayantha, K. G. U., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **113** (1998) 89.
- Tizaoui, C., Mezughi, K., Bickley, R., *Desalination*, **273** (2011) 197.
- Tomco, P. L., Tjeerdema, R. S., *Pest Management Science*, **68** (2012) 1141.
- Tomlin, C., (Ed.) *The Pesticide Manual*, 15th Ed., Hampshire: Crop Protection Publications (2009).
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., Singh, V., *Dyes and Pigments*, **68** (2006) 53.
- Topalov, A., Molnár-Gábor, D., Kosanić, M., Abramović, B., *Water Research*, **34** (2000) 1473.
- Topalov, A. S., Šojić, D. V., Molnár-Gábor, D. A., Abramović, B. F., Čomor, M. J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **54** (2004) 125.
- Torrents, A., Stone, A. T., *Environmental Science and Technology*, **25** (1991) 143.
- Tothill, I. E., Turner, A. P. F., *Trends in Analytical Chemistry*, **15** (1996) 178.
- Tu, M., Hurd, C., Randall, J. M., *Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas*, The Nature Conservancy, (2001).
- Turchi, C. S., Ollis, D. F., *Journal of Catalysis*, **122** (1990) 178.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), National Primary Drinking Water Regulations (2009) <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf> (pristupljeno 20. 09. 2013.).
- Vasudevan, D., Cooper, E. M., Van Exem, O. L., *Environmental Science and Technology*, **36** (2002) 501.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Murugesan, V., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **273** (2007) 177.
- Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Vincenti, M., Pelizzetti, E., *Chemosphere*, **44** (2001) 237.
- Vione, D., Minero, C., Maurino, V., Carlotti, M. E., Picatonotto, T., Pelizzetti, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, **58** (2005) 79.
- Wang, C., Zhu, L., Wei, M., Chen, P., Shan, G., *Water Research*, **46** (2012) 845.
- Wang, K. H., Hsieh, Y. H., Chou, M. Y., Chang, C. Yu., *Applied Catalysis B: Environmental*, **21** (1999) 1.
- Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Yang, S., Chen, Y., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165** (2004) 201.
- Watts, M. J., Cooper, A. T., *Solar Energy*, **82** (2008) 206.

- Ware, G. W., *Fundamentals of Pesticides, A Self-Instruction Guide*, 3th Ed., Thomson Publications, Fresno (1991).
- Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z., *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2009) 154.
- Wong, C. L., Tan, Y. N., Mohamed, A. R., *Journal of Nanotechnology*, **2011** (2011) ID 904629.
- Worsley, D. A., Searle, J. R., *Materials Science and Technology*, **18** (2002) 681.
- Wu, R. J., Chen, C. C., Lu, C. S., Hsu, P. Y., Chen, M. H., *Desalination*, **250** (2010) 869.
- Yamashita, H., Harada, M., Misaka, J., Takeuchi, M., Ikeue, K., Anpo, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148** (2002) 257.
- Yamashita, H., Harada, M., Misaka, J., Takeuchi, M., Neppolian, B., Anpo, M., *Catalysis Today*, **84** (2003) 191.
- Yang, Y., Li, X.-J., Chen, J.-T., Wang, L.-Y., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163** (2004) 517.
- Yu, H., Yu, J., Cheng, B., Lin, J., *Journal of Hazardous Materials*, **147** (2007) 581.
- Zanella, R., Primel, E. G., Machado, S. L. O., Goncalves, F. F., Marchezan, E., *Chromatographia*, **55** (2002) 573.
- Zanella, R., Primel, E. G., Gonçalves, F. F., Martins, M. L., Adaime, M. B., Marchesan, E., Machado, S. L. O., *Journal of Brazilian Chemical Society*, **19** (2008) 987.
- Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J. A., Maldonado, M. I., Malato, S., *Catalysis Today*, **144** (2009) 94.
- Zhang, W. B., An, T. C., Xiao, X. M., Fu, J. M., Sheng, G. Y., Cui, M. C., *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **A38** (2003) 2599.
- Zhang, W., Li, Y., Su, Y., Mao, K., Wang, Q., *Journal of Hazardous Materials*, **215–216** (2012) 252.

BIOGRAFIJA

Vesna N. Despotović rođena je 30. 03. 1979. godine u Šapcu. Gimnaziju "Vera Blagojević" (prirodno-matematički smer) je završila 1998. godine u Šapcu. Iste godine se upisuje na Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, smer diplomirani hemičar. Diplomski rad pod nazivom "Određivanje viškova molarne zapremine za binarne tečne smeše N-metilformamida sa acetonom, tetrahidrofuranom i etilacetatom" je odbranila 21. 12. 2004. godine.



Od 2005. godine upisala je posle diplomiranja studije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, Odsek za hemiju iz oblasti fizičke hemije. Magistarsku tezu pod nazivom "Hromatografska karakterizacija derivata hidantoina primenom HPTLC i HPLC hromatografije" je odbranila 15. 01. 2009. godine.

Od 2005. godine vodi vežbe iz predmeta Fizička hemija I i Fizička hemija II na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Od 01. 01. 2008. godine zaposlena je na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu i angažovana je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. Jula 2005. godine je izabrana u zvanje istraživač-pripravnik. 15. 05. 2009. godine izabrana je u zvanje istraživač-saradnik, a reizabrana 15. 04. 2012. Decembra 2013. godine izabrana je u zvanje asistenta na Katedri za fizičku hemiju. Trenutno je angažovana na projektu "Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine" (ON 172042), čiji je rukovodilac prof. dr Biljana Abramović.

Tema za izradu doktorske disertacije pod nazivom "Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini" je prihvaćena od strane Naučno-nastavnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta 30. 09. 2010. godine.

Koautor je 1 praktikuma, 2 poglavlja u knjizi, 12 naučnih radova i 19 saopštenja prezentovanih na međunarodnim i domaćim skupovima.

Član je Srpskog hemijskog društva – Hemijskog društva Vojvodine i Udruženja za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo.

Govori i piše engleski jezik.

Novi Sad,

mr Vesna Despotović

23. 04. 2014.

SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

Poglavlje u knjizi **M14**

1. B. Abramović, V. Despotović, D. Šojić, Lj. Rajić, D. Orčić, D. Četojević-Simin, Comparative assessment of the photocatalytic efficiency of TiO₂ Wackherr in the removal of clopyralid from various types of water, Chapter 10, M. N. Hasaneen, (Eds.), "Herbicides/Book 3", INTECH, Rijeka, (2012) 165.
2. B. Abramović, S. Jakšić, I. Jajić, V. Despotović, D. Šojić, Lj. Jovanović, J. Čosić, K. Vrandečić, D. Jurković, Co-occurrence of Fumonisin and Deoxynivalenol in Wheat and Corn Harvested in Serbia, Chapter 5, E. Alexa, B. Abramović, J. Čosić, (Eds.), *Occurrence of Fungi and Mycotoxins in Cereals and Medicinal Plants from Romania-Serbia-Croatia Area*, EUROBIT Publishing House, Timisoara, (2012) 124.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu **M21**

1. D. V. Šojić, V. N. Despotović, N. D. Abazović, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, **179** (2010) 49.
2. B. Abramović, D. Šojić, V. Despotović, D. Vione, M. Pazzi, J. Csanádi, A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram, *Applied Catalysis B: Environmental*, **105** (2011) 191.
3. D. Šojić, V. Despotović, D. Orčić, E. Szabó, E. Arany, S. Armaković, E. Illés, K. Gajda-Schranz, A. Dombi, T. Alapi, E. Sajben-Nagy, A. Palágyi, Cs. Vágvölgyi, L. Manczinger, L. Bjelica, B. Abramović, Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetic, degradation intermediates and toxicity, *Journal of Hydrology*, **472–473** (2012) 314.
4. M. B. Radoičić, I. A. Janković, V. N. Despotović, D. V. Šojić, T. D. Savić, Z. V. Šaponjić, B. F. Abramović, M. I. Čomor, The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification, *Applied Catalysis B: Environmental*, **138–139** (2013) 122.

5. B. F. Abramović, V. N. Despotović, D. V. Šojić, D. Z. Orčić, J. J. Csanádi, D. D. Četojević-Simin, Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO₂: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products, *Chemosphere*, **93** (2013) 166.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu **M22**

1. D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, N. Todorova, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, Photocatalytic degradation of mecoprop and clopyralid in aqueous suspensions of nanostructured N-doped TiO₂, *Molecules*, **15** (2010) 2994.
2. V. N. Despotović, B. F. Abramović, D. V. Šojić, S. J. Kler, M. B. Dalmacija, L. J. Bjelica, D. Z. Orčić, Photocatalytic degradation of herbicide quinmerac in various types of natural water, *Water, Air and Soil Pollution*, **223** (2012) 3009.

Rad u međunarodnom časopisu **M23**

1. A. Nikolić, L. Gobor, V. Despotović, S. Majkić, Excess molar volumes of N-methylformamide + tetrahydrofuran, + 2- butanone, + ethylacetate at the temperatures between 303.15 K and 318.15 K, *Journal of Molecular Liquids*, **126** (2006) 95.
2. T. Djaković-Sekulić, V. Despotović, G. Ušćumlić, Quantitative structure-retention relationships study of the retention of 5,5 disubstituted hydantoins, *Journal of Planar Chromatography*, **23** (2010) 201.
3. V. Despotović, N. Trišović, A. Mandić, G. Ušćumlić, T. Đaković-Sekulić, Lipophilicity assessment of some 5,5 disubstituted hydantoins by the means of reversed phase liquid chromatography, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **19** (2013) 1.
4. S. Jakšić, B. Abramović, I. Jajić, M. Živkov Baloš, Ž. Mihaljev, V. Despotović, D. Šojić, Co-occurrence of fumonisins and deoxynivalenol in wheat and maize harvested in Serbia, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **89** (2012) 615.

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini **M33**

1. V. Despotović, D. Šojić, N. Abazović, M. Čomor, B. Abramović, Fotokatalitička razgradnja (4-hlor-2-metilfenoksi)sirćetne kiseline u vodenoj suspenziji Fe-TiO₂, *Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Zlatibor (2009) 148.
2. D. Šojić, V. Despotović, N. Abazović, M. Čomor, B. Abramović, Kinetika fotokatalitičke razgradnje mekopropa u vodenoj suspenziji N-TiO₂, *Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Zlatibor (2009) 143.

3. D. V. Šojić, V. N. Despotović, N. D. Abazović, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Photocatalytic activity of doped nano-titania under visible light irradiation, *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, Sydney (2010) 23.
4. M. Radoičić, I. Janković, V. Despotović, D. Šojić, Z. Šaponjić, B. Abramović, M. I. Čomor, Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles modified with dopamine, *10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Beograd (2010) 143.

Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu **M34**

1. B. Abramović, D. Šojić, V. Anderluh, V. Despotović, D. Vione, C. Minero, Fotokatalitička razgradnja nekih herbicida derivata piridin-karboksilne kiseline, *5. simpozijum Hemija i zaštita životne sredine*, Tara (2008) 194.
2. N. D. Abazović, M. Mitrić, D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, M. I. Čomor, Synthesis and characterization of anatase nanopowders doped with Fe ions, *Eleventh Annual Conference, "YUCOMAT 2009"*, Herceg Novi (2009) 159.
3. D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, N. Todorova, T. Vaimakis, C. Trapalis, Photocatalytic degradation of mecoprop and clopyralid in aqueous suspension of nanostructured N-doped TiO₂, *2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes*, Kipar (2009).
4. V. Despotović, D. Šojić, D. Vione, Lj. Rajić, F. Gaál, B. Abramović, Comparative assessment of the photocatalytic efficiency of TiO₂ Wackherr in various types of water suspensions, *The 11th European Meeting on Environmental Chemistry, "EMEC 11"*, Portorož (2010) 254.
5. S. Kler, D. Šojić, V. Despotović, K. Gajda Schrantz, Photodegradation of metoprolol using UV, O₃ and O₃/UV in different natural waters, *16th European Conference on Analytical Chemistry*, Beograd (2011) 70.
6. S. M. Jakšić, B. F. Abramović, B. Z. Prunić, Ž. A. Mihaljev, M. M. Živkov Baloš, I. M. Jajić, V. N. Despotović, L. J. Bjelica, Incidence of aflatoxins and fumonisins in cereal food from Serbian market, *The 2nd International Conference on Food Chemistry & Technology*, Temišvar (2011) P3.
7. B. Abramović, S. Jakšić, I. Jajić, M. Živkov Baloš, Ž. Mihaljev, V. N. Despotović, D. Šojić, Natural contamination and co-occurrence of fumonisins and deoxynivalenol in wheat and corn samples, *6th Central European Congress on Food, CEFood 2012*, Novi Sad (2012) 274.

8. D. Šojić, V. Despotović, D. Orčić, E. Szabó, E. Arany, S. Armaković, E. Illés, K. Gajda-Schrantz, A. Dombi, T. Alapi, E. Sajben-Nagy, A. Palágyi, Cs. Vágvölgyi, L. Manczinger, L. Bjelica, B. Abramović, Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetic, degradation intermediates and toxicity, *The 18th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil*, Florida (2012) 95.
9. V. Despotović, D. Šojić, B. Abramović, Fotolitička i fotokatalitička razgradnja herbicida klorazona u prirodnim vodama, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, EnviroChem 2013, Vršac (2013) 162.

Rad u naučnom časopisu **M53**

1. S. M. Jakšić, B. F. Abramović, B. Z. Prunić, Ž. A. Mihaljev, M. M. Živkov Baloš, I. M. Jajić, V. N. Despotović, L. J. Bjelica, Incidence of aflatoxins and fumonisins in cereal food from Serbian market, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, **17** (2011) 108.

Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u izvodu **M64**

1. T. Lj. Djaković-Sekulić, V. N. Despotović, A. Mandić, G. S. Ušćumlić, Ispitivanje retencionog ponašanja derivata hidantoina primenom HPTLC i HPLC hromatografije, *45. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad (2007) 44.
2. D. V. Šojić, V. N. Despotović, J. J. Čanadi, D. Vione, C. Minero, B. F. Abramović, Kinetika i mehanizam fotokatalitičke razgradnje piklorama, *47. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (2009) 71.
3. V. N. Despotović, D. V. Šojić, D. Vione, B. F. Abramović, Fotokatalitička razgradnja klopuralida primenom TiO₂ Wackherr, *48. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad (2010) 83.
4. D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, F. Gaál, Survey of the research results concerning the photocatalytic degradation of herbicides, *The fifth Scientific-Technical Meeting, "InterRegioSci 2010"*, Novi Sad (2010) 27.
5. B. F. Abramović, V. N. Despotović, D. V. Šojić, S. J. Kler, M. B. Dalmacija, L. J. Bjelica, Fotokatalitička razgradnja kvinmeraka u vodenoj suspenziji TiO₂, *49. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Kragujevac (2011) 72.

6. V. N. Despotović, D. V. Šojić, M. Vranješ, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, B. F. Abramović, Fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj suspenziji TiO₂ nanocevi, 50. *Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd (2012) 87.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	mr Vesna Despotović
Mentor: MN	dr Biljana Abramović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu
Naslov rada: NR	Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2014.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 7; Stranica: 186; Literaturnih citata: 258; Slika: 83; Tabela: 24;
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Fizička i analitička hemija
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	fotokatalitička razgradnja herbicida, TiO ₂ Degussa P25, TiO ₂ Wackherr, TiO ₂ nanocevi, prirodne vode, toksičnost, mehanizam fotorazgradnje
UDK	
Čuva se: ČU	U biblioteci Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema

Izvod: IZ	<p>Ispitana je kinetika i mehanizam fotokatalitičke razgradnje herbicida kvinmeraka i klomazona u prisustvu UV/TiO₂ Degussa P25, odnosno piklorama i klopiralida primenom UV/TiO₂ Wackherr pri različitim eksperimentalnim uslovima. Praćena je i kinetika razgradnje odabranih herbicida direktnom fotolizom uz primenu sunčevog, UV i vidljivog zračenja, kao i u odsustvu svetlosti. Pored toga, upoređena je efikasnost UV/TiO₂ Degussa P25, odnosno UV/TiO₂ Wackherr sa vidljivim zračenjem, kao i direktnom fotolizom u prisustvu pomenutih izvora svetlosti. U cilju procene citotoksičnosti klomazona i klopiralida, kao i smeše klomazona i klopiralida i njihovih intermedijera nastalih tokom fotokatalitičke razgradnje ispitan je <i>in vitro</i> rast ćelijskih linija MRC-5 i H-4-II-E. Nakon ispitivanja fotokatalitičke razgradnje odabranih herbicida u dvaput destilovanoj vodi, praćena je njihova razgradnja i u prirodnim vodama. Takođe, ispitan je uticaj dodatka hidrogenkarbonata i huminske kiseline na efikasnost razgradnje odabranih herbicida. Fotokatalitička razgradnja klomazona, piklorama i mekopropa je ispitivana i u prisustvu UV/TiO₂ nanocevi. Aktivnost katalizatora TiO₂ Wackherr i TiO₂ nanocevi je upoređena sa TiO₂ Degussa P25.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	30. 09. 2010.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO Predsednik: Mentor: Član: Član: Član:	<p>dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad</p> <p>dr Biljana Abramović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad</p> <p>dr Mirjana Čomor, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke, Vinča, Beograd</p> <p>dr Aleksandar Nikolić, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad</p> <p>dr Daniela Šojić, docent, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad</p>

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monography
Type of record: TR	Printed text
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	MSc Vesna Despotović
Mentor: MN	Dr Biljana Abramović, Full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Title: TI	Photolytic and photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous media
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2014
Publisher: PU	Author`s reprint
Publication place: PP	Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Physical description: PD	Chapters: 7; Pages: 186; Literature: 258; Tables 24; Pictures 83;
Scientific field SF	Chemistry
Scientific discipline SD	Physical and Analytical Chemistry
Subject, Key words SKW	photocatalytic degradation of herbicides, natural water, TiO ₂ Degussa P25, TiO ₂ Wackherr, TiO ₂ nanotube, toxicity, mechanism photodegradation
UC	
Holding data: HD	Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (Library), Trg D. Obradovića 3, Novi Sad
Note: N	None

Abstract: AB	<p>The kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of the herbicides quinmerac and clomazone in the presence of UV/TiO₂ Degussa P25, and of picloram and clopyralid using UV/TiO₂ Wackherr under different experimental conditions were studied. The kinetics of degradation of selected herbicides by direct photolysis using sunlight, UV and visible radiation, and in the absence of light were followed. In addition, the efficiencies of UV/TiO₂ Degussa P25 and UV/TiO₂ Wackherr were compared with visible radiation and direct photolysis in the presence of the above mentioned light sources. In order to evaluate the cytotoxicity of clomazone and clopyralid alone and in their mixture with intermediates formed during the photocatalytic degradation, <i>in vitro</i> growth of cell lines, MRC-5 and H-4-II-E was followed. After examining the photocatalytic degradation of selected herbicides in double distilled water, their decomposition in natural waters was also followed. Also, the influence of hydrogencarbonate and humic acid addition on the efficiency of degradation of selected herbicides was studied. Photocatalytic degradations of clomazone, picloram and mecoprop were investigated in the presence of UV/TiO₂ nanotubes. Activities of the catalysts TiO₂ Wackherr and TiO₂ nanotubes were compared to TiO₂ Degussa P25.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	September 30, 2010
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB President: Mentor: Member: Member: Member:	<p>Dr. Ljiljana Jovanović, Full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad</p> <p>Dr. Biljana Abramović, Full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad</p> <p>Dr. Mirjana Čomor, Scientific advisor, Vinča, Institute of Nuclear Sciences, Beograd</p> <p>Dr. Aleksandar Nikolić, Full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad</p> <p>Dr. Daniela Šojić, Assistant Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad</p>