

**UNIVERZITET U BEOGRADU**  
**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

**ANĐELKA TOMAŠEVIĆ**

**PRILOG PROUČAVANJU MEHANIZMA**  
**FOTODEGRADACIJE KARBAMATNIH**  
**PESTICIDA**

**BEOGRAD, 2010. GODINE**



**UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

**ANĐELKA TOMAŠEVIĆ**

**PRILOG PROUČAVANJU MEHANIZMA  
FOTODEGRADACIJE KARBAMATNIH  
PESTICIDA**

**BEOGRAD, 2010. GODINE**

**TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

**KATEDRA ZA ORGANSKU HEMIJU**

**MENTOR:**

-----

Dr DUŠAN MIJIN, vanredni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

**ČLANOVI KOMISIJE:**

-----

Dr SLOBODAN PETROVIĆ, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

-----

Dr GORDANA UŠĆUMLIĆ, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

-----

Dr ERNE KIŠ, redovni profesor  
Tehnološki fakultet, Novi Sad

DATUM ODBRANE DOKTORSKE DISERTACIJE: -----

*Dragoj mami Mileni Tomašević koja je otišla pre nego što sam ja uspela da završim ovaj rad*

*Hvala svim mojim učiteljima i profesorima  
zato što su nadahnuli moju dušu  
i moje srce ispunili srećom*

*Eksperimentalni deo ove disertacije najvećim delom je urađen u Institutu za zaštitu bilja i životnu sredinu u Beogradu-Topčider, u Laboratoriji za fizičku hemiju i katalizu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu i na Katedri za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, kao i u Institutu za pesticide i zaštitu životne sredine u Beogradu-Zemun. Zahvaljujem se na pomoći i podršci.*

*Izražavam neizmernu zahvalnost dragim ljudima bez čije pomoći moja disertacija ne bi izgledala ovako:*

*Mom mentoru profesoru Dušanu Mijinu zato što mi je pomogao da odaberem temu za doktorat, strpljivo rukovodio njegovom izradom, pomagao mi da napišem naučne radove i svo vreme imao puno razumevanja za mene.*

*Dragom profesoru Erne Kišu zato što je prihvatio da radi sa nama, pomagao mi prilikom pisanja naučnih radova, pružao podršku, imao uvek beskonačno razumevanje za mene i iznad svega, zato što je verovao u rezultate naših istraživanja.*

*Mom dugogodišnjem saradniku Aleksandru Tomašiju koji je uradio kompletnu tehničku obradu ove disertacije, svih mojih naučnih radova, prezentaciju za odbranu disertacije i prezentaciju svih mojih izlaganja na naučnim skupovima u poslednjih jedanaest godina.*

*Profesorici Gordani Ušćumlić se zahvaljujem na savetima tokom pisanja rada.*

*Profesoru Slobodanu Petroviću se zahvaljujem na korisnim savetima, pomoći vezanoj za TOC analize metomila i za nabavku standarda pesticida.*

*Najtopliju zahvalnost izražavam nekadašnjim studentima a sada diplomiranim inženjerima tehnologije Goranu Bogojeviću, Tamari Lalić, Mariji Murić, Jeleni Đaja, Nadici Ristić i Nenadu Popoviću koji su na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu i na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu pod rukovodstvom mojih mentora profesora Kiša, Mijina i Petrovića uradili svoje diplomske radove koji su sastavni deo ove disertacije.*

*Hvala od srca dragoj kolegini Ivani Deršek-Timotić, diplomiranom hemičaru koja je na jonskom hromatografu uradila sve analize anjona i katjona i time jako doprinela kvalitetu rezultata ove disertacije.*

*Hvala kolegama iz Gradskog zavoda za javno zdravlje u Beogradu koji su u svojim laboratorijama uradili TOC analize metomila što je značajno popravilo kvalitet naših rezultata.*

*Dr Antoniju Onjii se zahvaljujem na izuzetno korisnim savetima vezanim za tumačenje rezultata jonske hromatografije i TOC analiza kao i na pruženoj mogućnosti da neke od ovih analiza uradim u laboratoriji "Anahem".*

*Dr Nešku Neškoviću se zahvaljujem na vrlo korisnim savetima i pomoći oko pisanja dela disertacije koji se odnosi na istorijat razvoja pesticida i mehanizme njihovog delovanja.*

*Zahvaljujem se profesoru Goranu Boškoviću koji je profesora Mijina i mene upoznao sa profesorom Kišom i na taj način pomogao da ova disertacija bude bogatija za jedno divno poglavlje koje se odnosi na foto-Fenton procese.*

*Dr Panteliji Periću se zahvaljujem na razumevanju i podršci koju sam dobijala tokom izrade i pisanja ove disertacije.*

*Hvala Mr Zoranu Milićeviću sa kojim sam godinama radila u Institutu u Topčideru i od koga sam naučila puno iz analitike pesticida i računarske tehnike.*

*Takođe se najtoplije zahvaljujem kompanijama "Agrimatco Group Dipkom d.o.o." iz Novog Sada i "DuPont SRB d.o.o." iz Beograda koje su mi poklonile standarde metomila i Mr Vladimiru A. Stankoviću, konsultantu za balkanske zemlje kompanije FMC koji mi je poklonio standard karbofurana.*

*Hvala svim kolegama iz inostranstva čije sam radove iz oblasti fotohemije pročitala i koristila tokom izrade disertacije i iz kojih sam jako puno naučila o fotodegradacijama pesticida i ostalih jedinjenja.*

*Zahvaljujem se osoblju Katedre za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, takođe i svim svojim nekadašnjim i sadašnjim saradnicima.*

*Zahvaljujem se Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i European Agency for Reconstruction through the Ministry of International Economic Relations within the Neighbouring Programme Hungary-Serbia (action entitled "Regional Water Resources Investigations in the Scope of Sustainable Development", grant no. 04SER02/01/009) koji su finansirali projekte u okviru kojih je urađen deo ove doktorske disertacije.*

*Najlepše hvala svima koji su mi svih ovih godina dok sam radila disertaciju pomogli na bilo koji način a koje nisam ovde spomenula ili koje sam nenamerno zaboravila da pomenem.*

## **PRILOG PROUČAVANJU MEHANIZMA FOTODEGRADACIJE KARBAMATNIH PESTICIDA**

### **IZVOD**

U radu je ispitivana fotoliza i fotokatalizovano uklanjanje niskih koncentracija karbamatnih pesticida-insekticida metomila i karbofurana i herbicida desmedifama iz različitih vrsta voda (dejonizovana, destilovana, morska) i iz organskih rastvarača, primenom UV, vidljive ili prirodne sunčeve svetlosti, u prisustvu katalizatora  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ , takođe i primenom katalizatora Fe-ZSM-5 zeolita i AlFe-pilarnog montmorijonita (foto-Fenton proces). Ispitivan je uticaj različitih parametara kao što su vrsta svetlosti, udaljenost lampe od površine rastvora, vrsta vode, reakciona temperatura, pH vrednost, vrsta organskog rastvarača, početna koncentracija pesticida, početna koncentracija katalizatora, početna koncentracija NaCl na brzinu razgradnje navedenih pesticidnih jedinjenja. Takođe je ispitivan uticaj različitih katalizatora na brzinu fotodegradacije metomila, karbofurana i desmedifama. Stepem fotodekompozicije metomila, karbofurana i desmedifama je određivan primenom UV spektrofotometrije i HPLC analizom, a njihova mineralizacija je ispitivana pomoću jonske hromatografije (IC) i analizom ukupnog sadržaja organskog ugljenika (TOC). Fotohemijsko uklanjanje metomila, karbofurana i desmedifama je prirodan i primenljiv model za prečišćavanje voda.

**Ključne reči:** metomil; karbofuran; desmedifam; fotoliza; fotokataliza; foto-Fenton; titan(IV)-oksid; cink(II)-oksid; heterogeni katalizatori na bazi gvožđa.



## **CONTRIBUTION TO THE STUDIED OF THE PHOTODEGRADATION MECHANISM OF CARBAMATE PESTICIDES**

### **ABSTRACT**

This paper describes the photolytic and photocatalytic removal of the carbamate pesticides-insecticides methomyl and carbofuran and herbicide desmedipham, at low concentration from different types of water (deionized, distilled, seawater), also from organic solvents, upon UV, visible or natural solar light radiation, in the presence of TiO<sub>2</sub> and ZnO, as well as using Fe-ZSM-5 zeolite and AlFe-pillared montmorillonite (photo-Fenton process). The effects of different parameters such as kind of light, lamp distance, water type, reaction temperature, pH, organic solvent type, initial concentration of pesticide, initial concentration of catalyst and initial concentration of NaCl were studied. The effect of various catalysts on the photodegradation of methomyl, carbofuran and desmedipham was also studied. The rate of photodecomposition of methomyl was measured using UV spectrometry and HPLC, while its mineralization was investigated by ion chromatography (IC) and total organic carbon (TOC) analysis. The photochemical removal of methomyl, carbofuran and desmedipham is a natural and applicable model for the purification of water.

**Keywords:** methomyl; carbofuran; desmedipham; photolysis; photocatalysis; photo-Fenton; titanium dioxide; zinc oxide; heterogeneous iron catalysts.

# SADRŽAJ

## UVOD

## TEORIJSKI DEO

<b>1. PESTICIDI</b> .....	1
1.1 DEFINICIJA PESTICIDA.....	1
1.2 ISTORIJAT RAZVOJA PESTICIDA.....	2
1.3 PODELA PESTICIDA.....	3
1.4 FORMULACIJE PESTICIDA.....	6
<b>2. KARBAMATNI PESTICIDI</b> .....	8
2.1. DEFINICIJA I PODELA KARBAMATNIH PESTICIDA .....	8
2.2. NAČINI DOBIJANJA KARBAMATNIH PESTICIDA .....	10
2.3. MEHANIZAM DELOVANJA KARBAMATNIH PESTICIDA.....	11
2.4. METOMIL.....	12
2.5. KARBOFURAN.....	13
2.6. DESMEDIFAM.....	15
<b>3. DEGRADACIJA PESTICIDA POMOĆU FOTOHEMIJSKIH PROCESA</b> .....	17
3.1. PREČIŠĆAVANJE VODA ZAGAĐENIH PESTICIDIMA.....	17
3.2. PROCESI FOTODEGRADACIJE-OSNOVNI POJMOVI I PODELA.....	19
3.3. FOTOLIZA (DIREKTNE FOTODEGRADACIJE).....	22
3.3.1. POJAM I DEFINICIJA FOTOLIZE.....	22
3.3.2. PARAMETRI KOJI UTIČU NA REAKCIJU FOTOLIZE.....	24
3.3.2.1. UTICAJ VRSTE SVETLOSTI I DUŽINE OZRAČIVANJA .....	24
3.3.2.2. UTICAJ VRSTE MEDIJUMA.....	24
3.3.2.3. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE PESTICIDA .....	25
3.3.2.4. UTICAJ TEMPERATURE REAKCIJE.....	26
3.3.2.5. UTICAJ VRSTE VODE.....	27
3.3.2.6. UTICAJ pH VREDNOSTI RASTVORA I HIDROLIZE .....	28

3.3.2.7. UTICAJ O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> I H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
3.3.2.8. UTICAJ SOLI I NJIHOVE KONCENTRACIJE .....	30
3.3.2.9. UTICAJ ORGANSKIH MATERIJA RASTVORENIH U VODI .....	30
3.3.2.10. UTICAJ HUMINSKIH I FULVINSKIH KISELINA .....	31
3.3.2.11. UTICAJ ZEMLJIŠTA I SEDIMENATA .....	33
3.3.2.12. UTICAJ SASTOJAKA IZ FORMULACIJE (ADITIVA) .....	33
3.3.2.13. UTICAJ SALINITETA (KOD MORSKE VODE) .....	33
3.3.2.14. UTICAJ VRSTE RASTVARAČA I NJIHOVE POLARNOSTI .....	34
3.4 FOTOLENZITIVNE DEGRADACIJE .....	36
3.4.1. POJAM I DEFINICIJA FOTOSETLJIVE DEGRADACIJE .....	36
3.4.2. UTICAJ RAZLIČITIH FOTOLENZITIZERA .....	37
3.4.2.1. ANTRAHINON .....	37
3.4.2.2. NATRIJUM-SULFIT .....	38
3.4.2.3. DIETIL-AMIN .....	38
3.4.2.4. CIKLODEKSTRINI .....	38
3.4.2.5. BENGALSKO ROZE .....	38
3.4.2.6. TRIS(BIPRIDIL)RUTENIJUM KOMPLEKSI .....	39
3.4.2.7. METILENSKO PLAVO .....	39
3.4.2.8. RIBOFLAVIN .....	40
3.4.2.9. ACETON .....	41
3.4.2.10. HUMINSKE I FULVINSKE KISELINE .....	43
3.5. VIŠI OKSIDACIONI PROCESI (ADVANCED OXIDATION PROCESSES) .....	44
3.6. FOTOKATALIZOVANE DEGRADACIJE .....	47
3.6.1. HETEROGENA FOTOKATALIZA-OSNOVNI POJMOVI I MEHANIZAM .....	47
3.6.2. KINETIKA HETEROGENE FOTOKATALIZE .....	48
3.6.3. HETEROGENA FOTOKATALIZA U PRISUSTVU TiO <sub>2</sub> .....	49
3.6.3.1. TITAN(IV)-OKSID .....	49
3.6.3.2. MEHANIZAM HETEROGENE FOTOKATALIZE U PRISUSTVU TiO <sub>2</sub> .....	52
3.6.4. HETEROGENA FOTOKATALIZA U PRISUSTVU ZnO .....	54
3.6.4.1. CINK(II)-OKSID .....	54
3.6.4.2. MEHANIZAM HETEROGENE FOTOKATALIZE U PRISUSTVU ZnO .....	56
3.6.5. PARAMETRI KOJI UTIČU NA KINETIKU HETEROGENE FOTOKATALIZE U PRISUSTVU TiO <sub>2</sub> I ZnO .....	57
3.6.5.1. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE REAKTANATA .....	57

3.6.5.2. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE KATALIZATORA.....	58
3.6.5.3. UTICAJ pH VREDNOSTI RASTVORA .....	58
3.6.5.4. UTICAJ INTENZITETA SVETLOSTI .....	61
3.6.5.5. UTICAJ TEMPERATURE REAKCIJE.....	61
3.6.5.6. UTICAJ ELEKTRON-AKCEPTORA.....	61
3.6.5.7. UTICAJ ETANOLA.....	64
3.6.5.8. UTICAJ NEORGANSKIH ANJONA .....	64
3.7. DEGRADACIJE POMOĆU FOTO-FENTON REAKCIJA .....	66
3.7.1. FOTO-FENTON REAKCIJA-OSNOVNI POJMOVI I MEHANIZAM .....	66
3.7.2. KATALIZATORI KOJI SE KORISTE U HETEROGENIM FOTO-FENTON REAKCIJAMA .....	71
3.7.2.1. AlFe-PILARNI MONTMORIJONIT (AlFe-PILC) KATALIZATOR .....	71
3.7.2.2. Fe-ZSM-5 ZEOLIT KATALIZATOR.....	73
3.7.3. PARAMETRI KOJI UTIČU NA KINETIKU FOTO-FENTON REAKCIJE.....	75
3.7.3.1. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE REAKTANATA .....	75
3.7.3.2. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE GVOŽĐA.....	75
3.7.3.3. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	76
3.7.3.4. UTICAJ pH VREDNOSTI RASTVORA .....	76
<b>4. DEGRADACIJA KARBAMATNIH PESTICIDA POMOĆU FOTOHEMIJSKIH PROCESA .....</b>	<b>79</b>
4.1. DEGRADACIJA METOMILA .....	79
4.2. DEGRADACIJA KARBOFURANA .....	87
<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	
<b>1. MATERIJALI.....</b>	<b>92</b>
<b>2. APARATI I UREĐAJI .....</b>	<b>93</b>
<b>3. METODE.....</b>	<b>93</b>
3.1. FOTOLITIČKI I FOTODEGRADACIONI POSTUPCI.....	93
3.1.1. OPŠTI POSTUPAK FOTOLIZE METOMILA, KARBOFURANA I DESMEDIFAMA NA 254 nm.....	93
3.1.2. OPŠTI POSTUPAK FOTOLIZE METOMILA NA 366 nm.....	94

3.1.3. OPŠTI POSTUPAK FOTOLIZE METOMILA NA 315-400 nm .....	94
3.1.4. OPŠTI POSTUPAK FOTOKATALIZE METOMILA NA 366 nm.....	95
3.1.5. OPŠTI POSTUPAK FOTOKATALIZE METOMILA, KARBOFURANA I DESMEDIFAMA NA 315-400 nm.....	95
3.1.6. OPŠTI POSTUPAK SOLARNE FOTOKATALIZE METOMILA, KARBOFURANA I DESMEDIFAMA .....	96
3.1.7. OPŠTI POSTUPAK DEGRADACIJE METOMILA I KARBOFURANA POMOĆU FOTO-FENTON PROCESA NA 575,6 nm.....	97
3.2. ANALITIČKI POSTUPCI.....	98
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA.....</b>	<b>99</b>
4.1. FOTOLIZA I FOTOKATALIZA METOMILA.....	99
4.1.1. FOTOLIZA METOMILA NA 254 nm .....	99
4.1.1.1. FOTOLIZA METOMILA U VODI .....	99
4.1.1.2. FOTOLIZA METOMILA U ORGANSKIM RASTVARAČIMA .....	107
4.1.2. FOTOLIZA METOMILA NA 366 nm .....	113
4.1.3. FOTOLIZA METOMILA NA 315-400 nm .....	114
4.1.4. FOTOKATALIZA METOMILA NA 366 nm.....	115
4.1.5. FOTOKATALIZA METOMILA NA 315-400 nm .....	124
4.1.6. SOLARNA FOTOKATALIZA METOMILA .....	135
4.1.7. DEGRADACIJA METOMILA POMOĆU FOTO-FENTON PROCESA NA 575,6 nm .....	138
4.2. FOTOLIZA I FOTOKATALIZA KARBOFURANA .....	152
4.2.1. FOTOLIZA, FOTOKATALIZA I FOTOLENZITIVNO RAZLAGANJE KARBOFURANA NA 254 nm, SOLARNA FOTOKATALIZA I FOTO-FENTON PROCES NA 575,6 nm.....	152
4.2.2. FOTOKATALIZA KARBOFURANA NA 315-400 nm .....	153
4.3. FOTOLIZA I FOTOKATALIZA DESMEDIFAMA .....	158
4.3.1. FOTOLIZA DESMEDIFAMA NA 254 nm, SOLARNA FOTOKATALIZA I FOTOKATALIZA NA 315-400 nm .....	158
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>159</b>

<b>LITERATURA</b> .....	162
<b>PRILOG</b> .....	178
<b>BIOGRAFIJA</b> .....	196
<b>SPISAK OBJAVLJENIH NAUČNIH RADOVA I SAOPŠTENJA</b> .....	197

## UVOD

Prema nekim demografskim pokazateljima na našoj planeti će sredinom 21. veka živeti preko osam milijardi stanovnika. Kao ozbiljan problem može se pojaviti obezbeđivanje dovoljnih količina hrane, vode zadovaljavajućeg kvaliteta kao i odeće za tako veliku populaciju. Glavni izvor hrane na Zemlji su biljke. Na svetskom nivou gubici prouzrokovani raznim štetočinama, biljnim bolestima i korovima izražavaju se stotinama biliona dolara godišnje. Jedan od načina da se ovi gubici smanje jeste i upotreba pesticida. Imajući u vidu savremena tehnološka kretanja može se očekivati da će se procenat poljoprivrednog zemljišta, kojeg i sada nema dovoljno, i dalje smanjivati. Obezbediti dovoljno hrane biće moguće jedino intenziviranjem poljoprivredne proizvodnje i zaštite bilja. Ukoliko nauka ne ponudi neka humanija rešenja, u procesu zaštite bilja moraće se i dalje primenjivati pesticidi u obliku kakav mi danas poznajemo.

Svako potencijalno pesticidno jedinjenje danas se detaljno ispituje hemijski, biološki i toksikološki pre nego što se odobri njegova primena u zaštiti bilja. Posebna pažnja se posvećuje mogućim štetnim efektima na čoveka, korisne organizme i životnu sredinu.

Jedan od najvećih problema koji prate primenu pesticida jeste veliko zagađivanje voda, kako površinskih tako i podzemnih, što je posebno nepovoljno ako se zna koliki je značaj podzemnih voda za život na Zemlji. Poznato je da samo jedan minimalni deo upotrebljenih pesticida napada ciljani štetni organizam, dok najveći njihov deo, na žalost, odlazi u površinske i podzemne vode i zemljište. Većina pesticida je manje ili više toksična, neki od njih su i jako rastvorljivi u vodi. Posebna pažnja se poklanja razvoju metoda koje bi pomogle da se prečiste vode zagađene ostacima pesticida kako bi se, bar delimično, smanjio ili eliminisao njihov dalji štetan uticaj na čoveka, biljke, životinje i životnu sredinu uopšte.

Fotohemijske metode poseduju više prednosti u odnosu na tradicionalne metode koje se koriste za tretman voda i otpadnih voda zagađenih perzistentnim zagađivačima među kojima pesticidima pripada značajno mesto. U poslednjih 10-15 godina u svetu je objavljeno puno knjiga i publikovano je jako puno radova o fotohemijskim procesima koji se primenjuju za razgradnju pesticidnih zagađivača u vodi. Mnogo više je radova posvećenih fotokatalitičkim nego fotolitičkim metodama degradacije. Najviše je radova koji se odnose na primenu Viših oksidacionih procesa (Advanced Oxidation Processes, skraćeno AOPs).

U fotohemijskim postupcima kao svetlosni izvori se mogu primenjivati UV i vidljiva svetlost različitih talasnih dužina, kako monohromatska, tako i polihromatska. Takođe se fotohemijski procesi degradacije pesticida (i ostalih jedinjenja) mogu izvoditi i u vakuumskoj UV oblasti, kao i primenom tehnike laserske fleš fotolize, mada se ove metode ne koriste tako često. Posebno mesto pripada tehnikama koje koriste sunčevu svetlost kao energiju za procese razgradnje pesticida što daje vrlo ohrabrujuće rezultate. Solarni fotokatalitički tretmani vode zagađene pesticidima u nekim zemljama su već na nivou *pilot plant* i pre-industrijskom nivou.

Ispituju se uticaji različitih parametara na brzinu i efikasnost fotohemijskih procesa, uticaji vrste i količine različitih katalizatora koji se koriste u fotokatalitičkim reakcijama. Uticaji mnogih parametara, na primer prisustvo raznih soli i drugih prirodnih organskih materija prisutnih u vodi još uvek nisu dovoljno razjašnjeni.

Danas se u naučnim krugovima smatra da ne postoji kompletno efikasan metod za remedijaciju voda kontaminiranih zagađivačima, uključujući i pesticide. Direktna UV degradacija je vrlo efikasna, ali i vrlo skupa za komercijalnu upotrebu. Fotosenzitivni i fotokatalitički procesi su popularni, ali poznato je, da su neki fotosenzitizatori ili korišćeni metalni katalizatori biotoksični. Kao jedan od nedostataka indirektnih degradacija pomoću hidroksil-radikala, koje su inače efikasne i jeftine, navodi se, da se u nekim slučajevima u ovim reakcijama produkuju jedinjenja koja su toksičnija od početnih.

Bez obzira na nedostatke koje imaju, primena fotohemijskih procesa u postupku prečišćavanja voda zagađenih ostacima pesticida danas je ogromna i nezamenljiva. Sa aspekta zaštite životne sredine ovi procesi su posebno značajni jer daju realnu mogućnost da se otrovne i za okruženje štetne supstance degradiraju u neškodljive, i preferirajuće mineralne fotoprodukte, kao što je slučaj kod na primer, foto-Fenton procesa ili procesa sa titan(IV)-oksidom. A za očuvanje životne sredine to i jeste najvažnije.

Cilj ovog rada je proučavanje fotolitičkih i fotokatalitičkih degradacija karbamatnih pesticida metomila, karbofurana i desmedifama u različitim vrstama voda i u organskim rastvaračima, pod uticajem monohromatske (254 i 366 nm) i polihromatske (315-400 nm) svetlosti, u prisustvu sunčeve svetlosti i primenom foto-Fenton procesa. U fotokatalitičkim procesima su kao katalizatori korišćene različite vrste i koncentracije  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ , a kao katalizatori u foto-Fenton reakciji su upotrebljeni katalizatori na bazi gvožđa AlFe-pilarni montmorijonit i Fe-ZSM-5 zeolit. Razgradnja pesticidnih jedinjenja proučavana je primenom analitičkih tehnika UV-VIS spektroskopije, HPLC i jonske hromatografije i TOC analize.



**TEORIJSKI DEO**

## **1. PESTICIDI**

### **1.1. DEFINICIJA PESTICIDA**

Postoje različite definicije pojma pesticidi. Prema Gruzdyevu [1] pesticidi su hemijska jedinjenja koja se koriste za kontrolu štetočina i bolesti bilja, za iskorenjivanje korova, za uništavanje štetočina i mikroorganizama koji izazivaju kvarenje poljoprivrednih proizvoda, materijala i artikala, kao i za kontrolu parazita i vektora bolesti opasnih po čoveka i životinje. Prema Wittu [2] pesticid je hemijsko jedinjenje koje se koristi za direktnu kontrolu štetotina ili za prevenciju ili redukciju oštećenja prouzrokovanih štetočinama. George W. Ware u svojoj knjizi "Fundamentals of Pesticides" [3] navodi da su pesticidi sredstva koja se koristi za upravljanje svim vrstama štetočina. Za poljoprivredne proizvođače pojam štetočine uključuje insekte i grinje koji napadaju useve; korove u njivama i vodene biljke koje ometaju rad irigacionih i drenažnih sistema; biljne bolesti prouzrokovane gljivicama, bakterijama i virusima; nematode; puževe i puževe golaće, kao i glodare i ptice koji uništavaju prevelike količine biljaka i semena iz useva i hrane koja služi za ishranu domaćih životinja. Za urbanu populaciju pojam štetočine uključuje štetne insekte kao i insekte koji su prenosioci bolesti, komarce i bubašvabe; moljce koji uništavaju odeću; puževe, lisne vaši, grinje, gusenice i insekte koji se hrane travnjacima, baštenskim i ukrasnim biljem; termite koji se nalaze u ljudskim staništima; korove u travnjacima i baštama; bolesti koje uništavaju ukrasno bilje; alge koje zagađuju bazene za plivanje; buđi koje se pojavljuju na vlažnim mestima; pacove i miševе, kao i ptice koje prljaju trotoare, prozore i spomenike [3]. Američka Agencija za zaštitu životne sredine (Environmental Protection Agency, EPA) je definisala pesticid kao bilo koju supstancu ili smešu supstanci, koje su namenjene za uništavanje, suzbijanje i sprečavanje dejstva štetnih organizama. Pesticid može biti hemijska supstanca ili biološki agens koji se koristi protiv insekata, korova, mikroorganizama koji šire bolesti ili su štetni na neki drugi način [4].

Pesticidi su postali esencijalno oruđe u poljoprivredi i u urbanom životu i bez njih je nemoguće zamisliti savremenu poljoprivrednu proizvodnju [3].

## 1.2. ISTORIJAT RAZVOJA PESTICIDA

Smatra se da je prvi poznati pesticid bio sumpor. U delima grčkog pesnika Homera pominje se da su ljudi koristili zapaljeni sumpor još 1000 godina p.n.e. da bi izvršili fumigaciju svojih domova. U periodu oko 900. godine n.e. Kinezi su koristili arsen kao insekticid u svojim baštama. Do 15. veka toksične hemikalije kao arsen, živa i olovo su korišćene da bi se sprečilo širenje štetočina. Krajem 17. veka nikotin-sulfat koji je ekstrahovan iz lišća biljke *tobako* koristio se kao insekticid. U 19. veku su počela da se koriste dva nova prirodna pesticida: rotenon koji je dobijen iz korena tropskih mahunarki i koji se koristio kao insekticid u Aziji, i piretrum koji je dobijen iz hrizanteme. Sredinom 19. veka počinje sistematsko izučavanje primene hemikalija za zaštitu bilja. Bakarne soli arsenaste kiseline (Parisko zeleno) koristile su se kao insekticid, vodonik-cijanid je prvi put 1877. godine upotrebljen kao fumigant a jedinjenja sumpora su korišćena za suzbijanje gljivičnih oboljenja biljaka. 1896. godine bakar(II)-sulfat je prvi put upotrebljen za selektivno uništavanje korova u zasadima žitarica [5].

Moderna era sintetskih organskih pesticida počinje oko 1930. godine. Ispitivanja u oblasti medicinske i vojne primene dovela su do otkrića velikog broja novih pesticida koji su i danas u upotrebi. Koristili su se nitrofenol, hlorofenol, naftalen, a u Francuskoj je 1932. godine prvi put upotrebljen metil-bromid kao fumigant. U SAD je 1931. godine otkriven fungicid tiram, jedinjenje iz grupe ditiokarbamata.

1938. godine u Americi je počela upotreba DNOC (di-nitro-ortokrezol), prvog dinitrofenol herbicida koji je u Francuskoj počeo da se koristi još 1932. godine za uništavanje korova u žitaricama, a 1939. godine u Švajcarskoj je otkriveno da je DDT [1,1,1-trihlor-2,2-bis(p-hloro-fenil)etan] veoma efikasan insekticid. On je ubrzo postao najšire korišćen pesticid u svetu ali je 1960. godine potvrđeno da je DDT štetan za ptice i da izaziva negativne efekte i kod drugih životinja i čoveka. Njegova je upotreba zabranjena u većini zemalja, ali se još uvek koristi u nekim zemljama u razvoju za suzbijanje insekata prouzrokovala malarije i drugih tropskih bolesti.

1948. godine pojavili su se aldrin i dieldrin, 1949. godine kaptan, a 1950. godine organofosfatni insekticid malation. 1956. godine uveden je u upotrebu karbaril, prvi karbamatni insekticid. 1958. godine počela je upotreba prvog triazinskog herbicida atrazina. 1966. godine pojavili su se karboksini, prvi sistemski fungicid i karbamatni insekticid metomil. 1971. počela je upotreba herbicida glifosata, a 1973. godine je otkriven permetrin,

prvi foto-stabilni sintetski piretroid. 1978. godine EPA je objavila prvi popis pesticida kojima se ograničava upotreba [5].

Upotreba pesticida se višestruko uvećala od 1950. godine i sada se, prema nekim procenama, godišnje potroši oko 2,5 miliona tona pesticida [4]. Asortiman preparata koji se koriste u poljoprivredi se stalno menja, sistematski obnavlja, slabo efektivne materije se zamenjuju efikasnijim i manje opasnim po okolinu. Danas su porasli troškovi uvođenja novog pesticida na tržište uglavnom zbog zahteva za boljom zaštitom životne sredine. Hemikalije različitih struktura, koje se danas koriste kao pesticidi, poseduju i različite fizičke i toksikološke osobine, zbog čega se pojavljuje sve više problema zbog njihove postojanosti u zemljištu i uopšte u biosferi. Nagomilavanje ostataka pesticida u zemljištu i vodenim ekosistemima smatra se ozbiljnim problemom. Pored toga, česta upotreba istog jedinjenja dovodi do pojave rezistentnosti štetnih insekata na određeni pesticid. Imajući u vidu da mnoge hemikalije imaju univerzalno delovanje, tj. da deluju neselektivno, njihovo delovanje može da bude kako korisno, tako i štetno. Kao rezultat toga, dolazi do uginuća korisnih insekata ili ptica, a može i da se naruši ravnoteža u ekosistemu. Zbog toga se danas istraživanja usmeravaju na upotrebu selektivnijih pesticida i preparata koji se koriste u manjoj količini po jedinici površine. Takođe se koriste kombinacije dva ili više pesticida sa različitim mehanizmom delovanjem. Prioritet je da se smanji upotreba pesticida i da se visoko rizične aktivne materije zamene manje rizičnim, sa posebnim naglaskom na zaštiti životne sredine [6].

Broj jedinjenja koja imaju osobine pesticida se stalno povećava. U 1991. godini prema podacima EPA bila je registrovana 681 pesticidna aktivna materija [3], a prema podacima iz 2009. godine registrovano je 1436 aktivnih materija pesticida [7]. U Republici Srbiji, prema podacima iz 2008. godine, registrovano je ukupno 698 preparata pesticida na bazi 198 aktivnih materija [8].

### **1.3. PODELA PESTICIDA**

Pesticidi se mogu klasifikovati na više načina a najčešći su sledeći [1,2]:

1. prema nameni,
2. prema načinu prodiranja u organizam i mehanizmu delovanja, i
3. prema hemijskoj strukturi.

1. Prema nameni pesticidi se dele na više grupa [1,3] :

- akaricidi - za suzbijane štetnih grinja,
- algicidi - za uništavanje algi,
- arboricidi – za uništavanje drveća i žbunja,
- avicidi - za suzbijanje ptica,
- baktericidi - za suzbijanje bakterijskih oboljenja,
- fumiganti - za suzbijanje insekata i drugih organizama,
- fungicidi - za suzbijanje gljivičnih oboljenja,
- herbicidi - za uništavanje korova,
- insekticidi – za suzbijanje insekata,
- larvicidi - za suzbijanje larvi insekata ili grinja,
- moluscidi – za suzbijanje puževa i puževa golaća,
- nematocidi - za suzbijanje opasnih crva (nematoda),
- ovidi – za uništavanje jaja opasnih insekata i grinja,
- pedikulicidi - za uništavanje svih vrsta vaši,
- piscicidi - za kontrolu riba,
- predicidi - za uništavanje predatora (najčešće kojota),
- rodenticidi - za suzbijanje glodara,
- termiticidi - za uništavanje termita.

Ova klasifikacija je uslovna jer mnogi pesticidi imaju univerzalno delovanje i mogu da deluju, kako na insekte, tako i na grinje, kao na primer fenitrotion ili malation i zato je najpogodniji naziv za ova jedinjenja termin insektoakaricidi. Isto tako, mnogi pesticidi mogu da se koriste za suzbijanje različitih gljivičnih oboljenja i grinje (na primer dinokap i jedinjenja sumpora) pa je za njih pogodniji termin akarofungicidi [1].

Dalje, sledeće grupe jedinjenja se mogu klasifikovati kao pesticidi: atraktanti (supstance koje svojim mirisom i ukusom privlače insekte i životinje), hemosterilanti (utiču na sposobnost organizama za reprodukciju), defolijanti (supstance koje izazivaju opadanje lišća), desikanti (ubrzavaju sušenje biljaka), regulatori rasta biljaka i insekata, feromoni (supstance koje proizvode insekti radi delovanja na istu vrstu), repelenti (supstance koje odbijaju insekte), inhibitori (organske ili neorganske supstance koje smanjuju aktivnost enzima ili metabolizam u živim organizmima), retardanti (usporavaju rast biljaka) i hormoni (supstance koje poseduju izuzetnu biološku aktivnost i koje kontrolišu sve vitalne funkcije u organizmu) [1,3].

2. Prema načinu prodiranja u organizam pesticidi se dele na [1]:

- stomačne (digestivne),
- kontaktne, i
- fumigante.

Prema ovoj klasifikaciji pesticidi se razvrstavaju po načinu prodiranja u organizam, pa se na osnovu toga određuju i metode primene. Stomačni pesticidi deluju na štetne insekte kada se unesu u organizam zajedno sa hranom. Kontaktne insekticidi deluju na insekte na mestu kontakta. Fumiganti su hemijske supstance koje prodiru u organizam insekata ili životinja putem disajnih organa. Ova jedinjenja se obično koriste u vidu gasa ili pare. Zbog toga u fumigante mogu da se ubroje i svi oni insekticidi i akaricidi, koji mogu da se prevedu u oblik pare ili gasa. I ova podela je uslovna jer mnogi pesticidi pokazuju istovremeno stomačno, kontaktno i fumigantno delovanje.

Istovremeno se svi pesticidi mogu podeliti u dve velike grupe [1]:

1. sa kontaktnim delovanjem i
2. sa sistemčnim (translokacijskim) delovanjem.

Kontaktne pesticidi deluju na štetne organizme na mestu kontakta sa njima, dok su sistemčni pesticidi takve supstance koje tretirana biljka ili životinja mogu apsorbovati i koje se dalje transportuju kroz organizam ćelijskim putevima i na taj način uništavaju korove, štetne i patogene mikroorganizme.

Herbicidi se prema načinu delovanja mogu podeliti na selektivne i kontaktne [1].

3. Prema hemijskom sastavu svi pesticidi se mogu podeliti u 3 glavne grupe [1]:

- neorganska jedinjenja,
- organska jedinjenja, i
- pesticidi prirodnog porekla.

Najpoznatiji pesticidi neorganskog porekla su jedinjenja žive, fluora, barijuma, sumpora, bakra kao i hlorati i borati. Pesticidi prirodnog porekla (na primer piretrini, antibiotici ili fitocidi) su jedinjenja koja biosintetišu živi organizmi (biljke, životinje, bakterije i gljive).

Najveća grupa pesticidnih materija su jedinjenja organskog porekla i ovoj grupi pripadaju i pesticidi koji imaju veliku fiziološku aktivnost. Zastupljenost bezbroj različitih struktura otežava klasifikaciju pa je prema različitim autorima i klasifikacija različita. Jedna od mogućih klasifikacija je i ova opšta klasifikacija pesticida organskog porekla [6]:

1. ugljovodonici,
2. halogenovani ugljovodonici (alifatični, aliciklični i aromatični),
3. organska jedinjenja sa funkcionalnim grupama (alkoholi, fenoli, etri, aldehidi, ketoni, hinoni, amini, nitro jedinjenja),
4. organske kiseline i njihovi derivati (alifatični, aliciklični, aromatični, ariloksi i njihovi estri),
5. ugljena kiselina i njeni derivati (karbamati, tiokarbamati, derivati uree i tiouree),
6. heterociklična jedinjenja,
7. derivati hidrazina i azo jedinjenja,
8. organska jedinjenja sumpora (merkaptani, sulfidi, derivati sumporne, sumporaste i sulfonske kiseline),
9. organska jedinjenja fosfora,
10. organska jedinjenja žive, kalaja, silicijuma, germanijuma i olova,
11. organska jedinjenja arsena, antimona, bizmuta, gvožđa i bora.

Pesticidi organskog porekla se mogu klasifikovati i na sledeći način [1]:

- organohlorna jedinjenja,
- organofosforna jedinjenja,
- derivati karbonskih, tio- i ditiokarbonskih kiselina,
- nitroderivati fenola,
- ftalimidi,
- mineralna ulja,
- organska jedinjenja žive,
- kvinoni,
- derivati uree,
- 1,3,5-triazini, itd.

#### **1.4. FORMULACIJE PESTICIDA**

Postoji više definicija pojma formulacija pesticida. Prema Wittu [2] formulacija pesticida je mešavina aktivne komponente i inertnih sastojaka. Formulisanje pesticida je proces prerade pesticidne (aktivne) materije pomoću bilo koje metode koja može poboljšati osobine pesticida vezane za čuvanje, rukovanje, primenu, efikasnost ili sigurnost [5]. Dobijeni proizvod je,

uglavnom, fizička smeša jednog ili više jedinjenja. Na izbor formulacije utiču fizičke, hemijske i biološke osobine pesticida. Takođe izbor formulacije zavisi od metode za tretiranje zemljišta, biljaka, semena ili plodova kao i od ekonomskih faktora. Prema agregatnom stanju formulacije se dele na čvrste i tečne. Najpoznatije čvrste formulacije pesticida su prahovi i granule, a najpoznatije tečne formulacije su rastvori pesticida u vodi ili u organskim rastvaračima, koncentracije za emulzije i uljni koncentracije [1].

Klasifikacija može da se izvrši i po drugim kriterijumima pa se tako formulacije pesticida mogu podeliti i na sledeći način [8]:

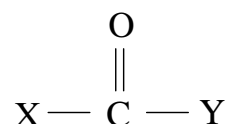
- prašiva (DP, DS),
- kvašljivi prašak (WP),
- koncentrovana suspenzija (SC),
- koncentrat za emulziju (EC),
- koncentrovani rastvor (SL),
- vodorastvorljivi prah (SP),
- granule i mikrogranule (GR, MG),
- vododisperzne granule (WG),
- vodorastvorljive granule (SG),
- suspo-emulzije (SE), i
- ostale formulacije.



## 2. KARBAMATNI PESTICIDI

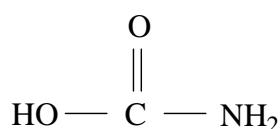
### 2.1. DEFINICIJA I PODELA KARBAMATNIH PESTICIDA

Karbamati su grupa organskih jedinjenja koja u svom molekulu sadrže amidnu vezu. Oni su derivati ugljene kiseline, opšte formule [3,5,6]:



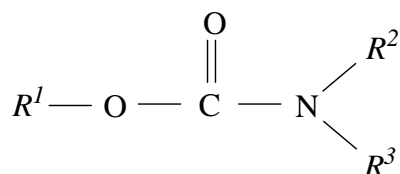
*Slika 1.* Opšta formula karbamata.

gde su X i Y heteroatomi (kiseonik, azot ili halogen) ili atomske grupe. Struktura karbaminske kiseline izvedena iz ugljene kiseline je sledeća:



*Slika 2.* Struktura karbaminske kiseline.

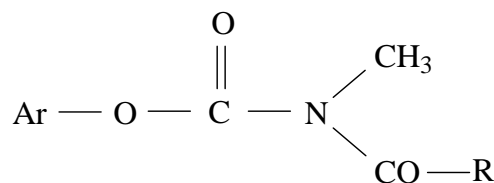
Karbamatni pesticidi su estri karbaminske kiseline opšte formule:



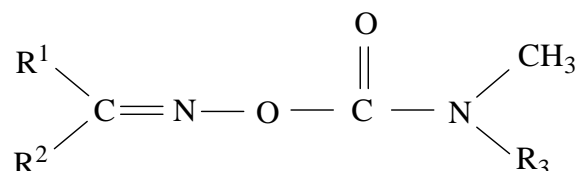
*Slika 3.* Opšta formula karbamata.

Kod najvećeg broja karbamata  $R^1$  je ostatak alkohola (slabe kiseline), dok je  $R^2$  metil-grupa, a  $R^3$  najčešće vodonik, ali može da bude i hemijska grupa ili radikal koji se lako kida hemijskim ili biološkim postupcima.

1962. godine je izdvojena grupa jedinjenja koja je dobijena acilovanjem *N*-metil karbamata. Ova jedinjenja pokazuju veoma nisku toksičnost, ali imaju insekticidno delovanje (slika 4). Od 1962. godine počinje izučavanje oksim-karbamata koji poseduju veoma značajne osobine kao insekticidi (slika 5).



Slika 4. Opšta formula acilovanih N-metilkarbamata.



Slika 5. Opšta formula oksim karbamata.

Prvi karbamatni pesticid koji je počeo da se primenjuje komercijalno 1956. godine bio je insekticid karbaril (1-naftil-N-metilkarbamat). Karbamati se koriste kao insekticidi (na primer propoksur), kao nematocidi (na primer aldikarb), kao akaricidi (na primer oksamil) kao herbicidi (na primer fenmedifam), kao regulatori rasta biljaka (na primer profam) i kao fungicidi (na primer sistemični zemljišni i folijarni fungicid propamokarb-hidrohlid). Mnogi karbamati pokazuju sistemično delovanje jer se kroz tretirani organizam lako mogu transportovati ćelijskim putevima. Takođe su veoma efikasni u teško pristupačnim delovima biljke kao što je koren i ova osobina ih čini vrlo značajnim zemljišnim insekticidima i nematocidima.

Danas se kao pesticidi koristi oko 30 različitih karbamatnih jedinjenja [7]. Oni su podeljeni u 3 grupe [6]:

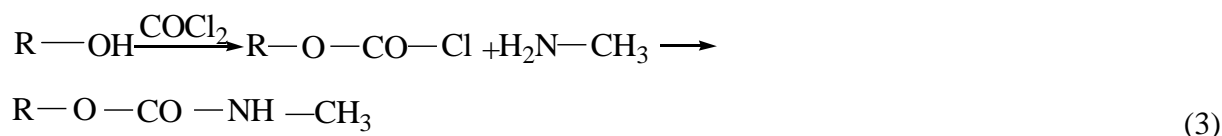
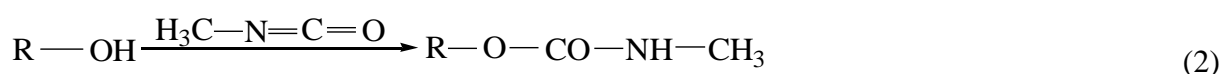
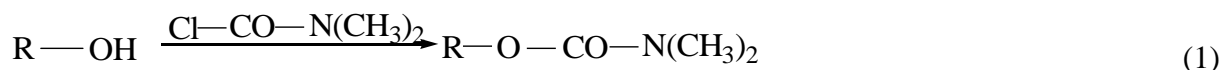
- N, N-dimetilkarbamati enola i heterocikličnih alkohola,
- fenilkarbamati, i
- oksimkarbamati.

Najpoznatiji karbametni pesticidi su: aldikarb, alanikarb, aminokarb, asulam, benfurakarb, desmedifam, etiofenkarb, fenmedifam, formetanat, furatiokarb, fenoksikarb, hlorprofam, iprovalikarb, izoprokarb, karbaril, karbetamid, karbofuran, karbosulfan, metiokarb, metomil, oksamil, pirimikarb, profam, promekarb, propamokarb-hidrohlid, propoksur, tiodikarb i trimetakarb [7].

## 2.2. NAČINI DOBIJANJA KARBAMATNIH PESTICIDA

Sinteza karbamatnih pesticida se, uglavnom, izvodi na tri načina [6]:

1. heterociklična ili enolna jedinjenja reaguju sa *N, N*-dimetilkarbamoil-hloridom (1)
2. alkoholi reaguju sa metil-izocijanatom (2)
3. estar-hloridi mravlje kiseline reaguju sa aminima (3)



Metod (1) se retko koristi za sintezu karbamata. Zasniva se na reakciji supstituisanih fenola ili njihovih soli, kao i heterocikličnih alkohola sa metil-karbamoil-hloridima u rastvaračima kao što je toluen u prisustvu slabe baze koja vezuje oslobođeni hlorovodonik.

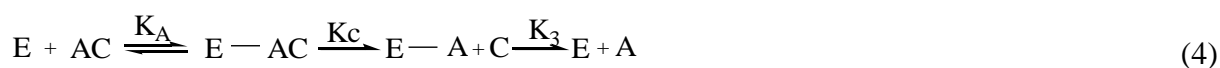
Reakcija fenola sa metilizocijanatom (2) je najjednostavniji i najpogodniji metod sinteze alifatičnih i aromatičnih *N*-metil-karbamata. Prinosi su visoki bez obzira da li se reakcija odigrava u laboratoriji ili u industrijskim uslovima. Reakcija se izvodi tako što se smeša reaktanata u bezvodnom izopropiletru ostavi da stoji u zatvorenom sudu nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Nastali proizvod kristališe ili se njegovo izdvajanje ubrzava hlađenjem. Reakcija može da se modifikuje tako što se izvodi u suvom etru u prisustvu katalizatora trietilamina. Za reakcije koje se odigravaju sporo ili su prinosi niski preporučljivo je da se izvode na povišenim temperaturama (do 100 °C). Na ovaj način dobija se više supstituisanih fenil-*N*-metil-karbamata.

Metod (3) se sastoji u reakciji fenola sa viškom fosgena, tako da se u prvoj fazi dobija fenil-hloro-formijat, koji dalje reaguje sa metil-aminom u cilju dobijanja odgovarajućeg *N*-metil-karbamata. Prvi stupanj, obrazovanje hloro-formijata se odigrava u rastvaračima benzenu ili toluenu i na niskoj temperaturi. Čisti ili sirovi hloro-formijat reaguje sa metilaminom u hladnom toluenu, dioksanu ili u alifatičnim ugljovodonicima.

### 2.3. MEHANIZAM DELOVANJA KARBAMATNIH PESTICIDA

Karbamatni pesticidi, kao i organofosfati, deluju tako što inhibiraju aktivnost enzima acetilholinesteraze (AChE) [9-11]. Ovaj enzim kod kičmenjaka razgrađuje acetilholin (AC) u postsinapsi nervnog sistema na holin i sirćetnu kiselinu. Acetilholin deluje kao neurotransmiter u mozgu sisara i u centralnom nervnom sistemu insekata. Inhibicija enzima acetilholinesteraze sa karbamatima onemogućava razgradnju acetilholina, čije nagomilavanje remeti funkciju nervnog sistema, a kod insekata se javlja nekontrolisano ponašanje i paraliza. Dolazi do toksičnih efekata u životinjama i čoveku koji se ispoljavaju u vidu simptoma trovanja, a mogu da dovedu i do prestanka disanja i smrti. Pošto je inhibicija povratan proces, prestankom dejstva karbamata nivo acetilholina u organizmu se ponovo vraća u normalno stanje. Reakcija hidrolize acetilholina (AC) pomoću AchE (E) i inhibicija enzima inhibitorom (I) odnosno molekulom pesticida prikazana je na sledeći način:

Hidroliza:



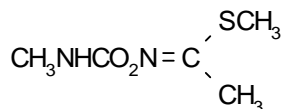
Inhibicija:



U reakciji je sa E-I označen kompleks enzima sa inhibitorom, koji prelazi, obrazovanjem kovalentne veze između karbamoilnog ostatka (na primer CO-NH-CH<sub>3</sub>) i aktivnog centra enzima (valin-OH), u E-I'. Najsporiji proces u inhibiciji sa karbamatima je stepen karbamilovanja (konstanta K<sub>2</sub>) i zbog toga dolazi do nagomilavanja E-I kompleksa. Faktor u određivanju ravnotežne koncentracije je konstanta brzine reakcije K<sub>-1</sub>. Na ovaj način se objašnjava zašto lako dolazi do procesa regeneracije enzima. U praksi, poluvreme hidrolize karbamilovane holinesteraze (konstanta brzine K<sub>3</sub>) traje oko 30 min dok poluvreme hidrolize fosforilovanog enzima iznosi 80 do 480 min. Inhibicija holinesteraze karbamatnim pesticidima šematski se prikazuje tako da aktivni centri enzima reaguju sa funkcionalnim grupama u molekulu karbamata. Objašnjenja aktivnosti karbamata se daju po analogiji reakcije enzima sa svojim supstratom acetilholinom.

## 2.4. METOMIL

Metomil, čija je strukturna formula prikazana na slici 6, jedan je od najpoznatijih predstavnika oksim-karbamatnih pesticida [7].



**Slika 6.** Struktura metomila.

IUPAC ime: S-metil N-(metilkarbamoiloksi)tioacetimidat

CAS (registarski) broj: 16752-77-5

Najčešći trgovački nazivi: Lannate (DuPont), Methomeks (Makhteshim-Agan)

Tip formulacije: SL, SP, WP

*Fizičke karakteristike metomila [7]:* Metomil je smeša *cis*- i *trans*- izomera, od kojih je prvi u višku. To je bezbojna kristalna supstanca blagog mirisa na sumpor.

- molekulska masa: 162,2 g M<sup>-1</sup>
- molekulska formula: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S
- tačka topljenja: 78-79 °C
- napon pare: 0,72 mPa (na 25 °C)
- relativna gustina: 1,2946 g cm<sup>-3</sup> (na 25 °C)
- rastvorljivost u vodi: 57,9 g L<sup>-1</sup> (na 25 °C)
- koeficijent adsorpcije: 72
- rastvorljivost na 25 °C: u metanolu 1000 g L<sup>-1</sup>, u acetonu 730 g L<sup>-1</sup>, u etanolu 420 g L<sup>-1</sup>, u i-propanolu 220 g L<sup>-1</sup>, u toluenu 30 g L<sup>-1</sup>
- rastvorljivost u ugljovodonicima: slaba
- stabilnost: stabilan u vodi do 30 dana na pH vrednostima 5 i 7; stabilan do 140 °C; stabilan prema sunčevoj svetlosti do 120 dana

*Status:* Metomil je visoko toksično jedinjenje po EPA, WHO i EC klasifikaciji. Pripada 1b grupi jedinjenja, vrlo je toksičan za ljude, opasan za životnu sredinu, vrlo toksičan za vodene organizme i može proizvesti dugotrajne negativne efekte u vodenim resursima. Metomil je

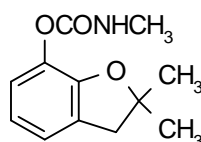
visoko toksičan pri oralnom uzimanju i LD<sub>50</sub> vrednost iznosi 34 mg kg<sup>-1</sup> za mužjake pacova a 30 mg kg<sup>-1</sup> za ženke.

*Istorijat i primena:* Upotrebljava se od 1966. godine [5] kao insekticid širokog spektra delovanja, takođe i za zaštitu biljaka od nematoda. Veliki deo njegove efikasnosti može se pripisati njegovim ovicidalnim osobinama [5]. Posедуje i akaricidne osobine. Veoma je toksičan za toplokrvne životinje. Metomil je kontaktni i sistemični pesticid.

*Zagađivanje životne sredine:* Metomil ima nizak afinitet vezivanja za zemljište a zbog svoje dobre rastvorljivosti u vodi i vremena poluraspada u zemljištu od 33 dana metomil može da zagadi podzemne vode. Veoma je pokretljiv u peskovitim i muljevitim glinenim zemljištima. Brzo se razlaže pod dejstvom zemljišnih mikroorganizama, a vreme poluraspada je od 3 do 6 nedelja. Pod aerobnim uslovima ima vreme poluraspada u zemljištu od 30 do 45 dana i pretežno se razgrađuje do ugljen(IV)-oksida. Pod anaerobnim uslovima glavni produkt u početnim fazama razgradnje je acetonitril a krajnji produkt je ugljen(IV)-oksid. Potpuna konverzija se dešava za 8 dana. Vodeni rastvori metomila se razgrađuju brže pod aerobnim uslovima, na sunčevoj svetlosti ili u alkalnoj sredini [12]. Posle tretiranja zemljišta metomilom biljka ga preko korena usvaja i procesom translokacije on se transportuje kroz sve delove biljke. Kada se nanese na lišće vreme poluraspada iznosi 3 do 7 dana [13]. Zbog svoje vrlo niske sorpcione aktivnosti prema zemljištu metomil lako prouzrokuje zagađenje kako podzemnih tako i površinskih voda [14].

## 2.5. KARBOFURAN

Karbofuran, čija je strukturna formula prikazana na Slici 7 jedan je od najznačajnijih heterocikličnih karbamata [7].



*Slika 7.* Struktura karbofurana.

IUPAC ime: 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il metilkarbamat

CAS (registarski) broj: 1563-66-2

Najčešći trgovački nazivi: Furadan (FMC)

Tip formulacije: FS, GR, SC, WP

*Fizičke karakteristike karbofurana [7]:* Karbofuran je bezbojna kristalna supstanca. Čista supstanca je bez mirisa a tehnički koncentrat ima slab miris fenola.

- molekulska masa: 221,2 g M<sup>-1</sup>
- molekulska formula: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>
- tačka topljenja: 153-154 °C (čista supstanca), 150-152 °C (tehnički koncentrat)
- napon pare: 0,072 mPa (na 25 °C)
- relativna gustina: 1,18 g cm<sup>-3</sup> (na 25 °C)
- rastvorljivost u vodi: 0,320 g L<sup>-1</sup> (na 20 °C), 0,351 g L<sup>-1</sup> (na 25 °C)
- koeficijent adsorpcije: 22
- rastvorljivost na 20 °C: u metilen-hloridu iznad 200 g L<sup>-1</sup>, u i-propanolu 20-50 g L<sup>-1</sup>, u toluenu 10-20 g L<sup>-1</sup>
- stabilnost: nestabilan u alkalnoj sredini; stabilan u kiseloj i neutralnoj sredini; razlaže se iznad 150 °C

*Status:* Karbofuran je visoko toksično jedinjenje po EPA, WHO i EC klasifikaciji. Pripada 1b grupi jedinjenja, vrlo je toksičan za ljude, opasan za životnu sredinu, vrlo toksičan za vodene organizme i može proizvesti dugotrajne negativne efekte u vodenim ekosistemima. Visoko je toksičan pri oralnom unosu i akutna oralna LD<sub>50</sub> iznosi 8 mg kg<sup>-1</sup> za pacova, 15 mg kg<sup>-1</sup> za psa i 14,4 mg kg<sup>-1</sup> za miša. Neophodno je vrlo pažljivo rukovati sa preparatima karbofurana.

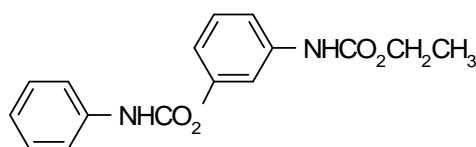
*Istorijat i primena:* Upotrebljava se od 1967. godine kao sistemični, kontakti i stomačni insekticid, nematocid i akaricid širokog spektra delovanja. Koristi se za suzbijanje više od 300 vrsta različitih štetočina. Najčešće se koristi preko zemljišta i za tretiranje semena.

*Zagađivanje životne sredine:* S obzirom da je rastvorljiv u vodi i da poseduje izraženu mobilnost u zemljištu karbofuran se lako ispira i spira u dublje slojeve pa se može javiti kao potencijalni zagađivač podzemnih i površinskih voda. Prisustvo karbofurana i njegovih metabolita (3-hidroksikarbofurana i 3-ketokarbofurana) zabeleženo je u podzemnim i površinskim vodama Evrope i Severne Amerike [15]. Metabolizam karbofurana u vodi sličan

je onom u zemljištu a primarni proces razgradnje je hidroliza. Poluvreme hidrolize na pH = 7,0 iznosi 35 dana a na pH = 6,0 350 dana [16]. Karbofuran se degradira na svetlosti pa se ne zadržava u vodama koje su izložene delovanju sunčevih zraka. Glavni put fotodegradacije je hidroliza praćena hidroksilacijom [17].

## 2.6. DESMEDIFAM

Desmedifam, čija je strukturna formula prikazana na slici 8 pripada grupi fenil-karbamatnih pesticida [7].



Slika 8. Struktura desmedifama.

IUPAC ime: etil 3-fenilkarbamoiloksifenilkarbamat

CAS (registarski) broj: 13648-56-5

Najčešći trgovački nazivi: Betanal AM (Bayer CropScience)

Tip formulacije: EC, SC

*Fizičke karakteristike desmedifama [7]:* Desmedifam je bezbojna kristalna supstanca Tehnički koncentrat ima čistoću oko 97,5 %.

- molekulska masa: 300,2 g M<sup>-1</sup>
- molekulska formula: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- tačka topljenja: 120 °C
- napon pare: 4 x 10<sup>-5</sup> mPa (na 25 °C)
- relativna gustina: 0,563 g cm<sup>-3</sup> (nasipna), 0,620 g cm<sup>-3</sup> (sa potresanjem)
- rastvorljivost u vodi: 0,007 g L<sup>-1</sup> (na 20 °C i na pH = 7,0)
- rastvorljivost na 20 °C: u acetonu 400 g L<sup>-1</sup>, u metanolu 180 g L<sup>-1</sup>, u etil-acetatu 149 g L<sup>-1</sup>, u hloroformu 80 g L<sup>-1</sup>, u benzenu 1,6 g L<sup>-1</sup>, u heksanu 0,5 g L<sup>-1</sup>
- stabilnost: stabilan u vodenim kiselim sredinama; u neutralnoj i alkalnoj sredini podleže hidrolizi; stabilan je do 2 godine na 70 °C



*Status:* Desmedifam je mnogo manje toksičan od karbofurana i metomila. Pri oralnom unosu LD<sub>50</sub> vrednost iznosi preko 10250 mg kg<sup>-1</sup> za pacova i preko 5000 mg kg<sup>-1</sup> za miša.

*Istorijat i primena:* Upotrebljava se od 1969. godine kao selektivni sistemski herbicid. Često se koristi u kombinaciji sa fenmedifamom i etofumesatom.

*Zagađivanje životne sredine:* Desmedifam se ne akumulira u zemljištu. Zbog njegovih povoljnih fizičko-hemijskih osobina ne postoji opasnost da zagađi podzemne vode [7].

### 3. DEGRADACIJA PESTICIDA POMOĆU FOTOHEMIJSKIH PROCESA

Zbog velikog razvoja industrije agrohemijskih, pre svega, pesticida, njihov broj i koncentracija u površinskim, podzemnim i otpadnim vodama se iz dana u dan dramatično povećavaju. Razvoj adekvatnih metoda za remedijaciju kontaminiranih voda je jako važan jer je većina pesticidnih materija rezistentna prema hemijskoj i prirodnoj fotohemijskoj degradaciji, isto tako i prema biološkim tretmanima [18]. Zbog ovih osobina pesticida kao i zbog njihove potencijalne opasnosti po zdravlje, zagađenje površinskih i podzemnih voda do kojih oni mogu dovesti u mnogim zemljama je prepoznato kao realno.

#### 3.1. PREČIŠĆAVANJE VODA ZAGAĐENIH PESTICIDIMA

Različiti procesi i tretmani su ispitivani da bi se smanjila koncentracija pesticida u vodi i da bi se umanjio potencijalni zdravstveni rizik do koga može doći usled kontakta sa ovako zagađenim vodama [19]. Prvu grupu voda koje mogu biti kontaminirane pesticidima čine otpadne vode iz industrije pesticida, poljoprivrednih poseda ili vode koje potiču od ispiranja ambalaže u kojoj su bili već iskorišćeni pesticidni preparati, dok drugu grupu čine površinske i podzemne vode. Dok otpadne vode najčešće sadrže visoke koncentracije pesticida ( $\text{mg L}^{-1}$  ili više), površinske i podzemne vode obično sadrže tragove pesticida ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ili manje), ali i jedne i druge često mogu biti kompleksne smeše pesticida [20,21].

Tretmani koji se koriste za prečišćavanje otpadnih voda razlikuju se od onih koji se primenjuju za dekontaminaciju površinskih i podzemnih voda. Za prečišćavanje otpadnih voda koriste se različiti fizički tretmani, kao na primer adsorpcija aktivnim ugljenikom, hemijski tretmani, kao što su fotoliza, hidroliza i hemijska oksidacija, kao i razni biološki postupci [20,22]. Felsot *et al.* predlažu kombinaciju fizičkih ili hemijskih metoda sa biološkim tretmanom kao dobro rešenje za detoksifikaciju otpadnih voda koje su zagađene pesticidima [22].

Nije uobičajeno da se za uklanjanje tragova pesticide iz vode koristi biodegradacija izuzev u slučaju filtracije inokuliranim granuliranim aktivnim ugljenikom [23,24]. Fizički procesi poput nanofiltracije i reverzne osmoze [25-28], spore peščane filtracije [29],

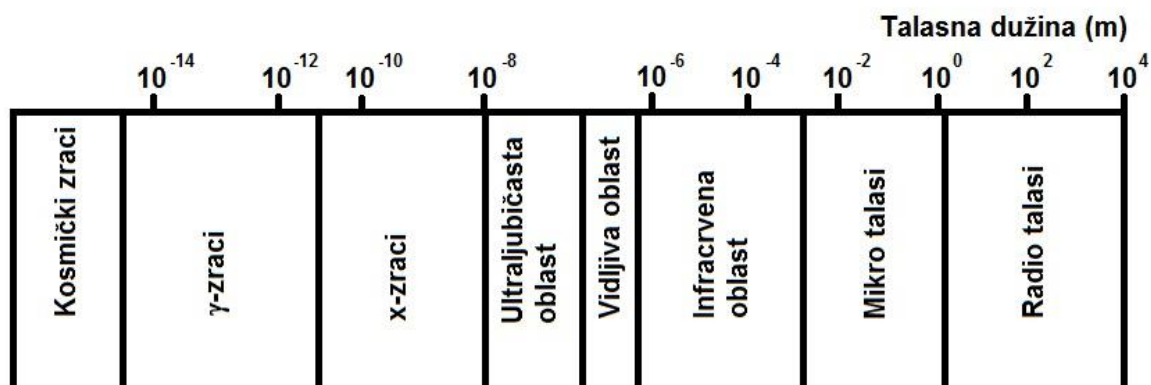
adsorpcije aktivnim ugljenikom [30-32], kao i hemijska oksidacija [33-34] su dokazano korisni u uklanjanju rezidua pesticida tokom tretmana vode. Ipak, ni fizički ni hemijski postupci sami ne mogu ostvariti kompletno uklanjanje pesticida iz vode. Tradicionalni postupci koji se koriste za tretman kontaminiranih voda kao što su na primer adsorpcija pomoću aktivnog ugljenika, hemijska oksidacija ili različiti biološki tretmani imaju više loših strana [35]. Adsorpcija pomoću aktivnog ugljenika povlači za sobom fazni transfer zagađivača bez dekompozicije i ovo stvara dodatne probleme jer je potom neophodno da se adsorbovani pesticidi degradiraju [35], a takođe nije primenljiva na polarne supstance [30]. Hemijska oksidacija može dovesti do nepotpune destrukcije pesticidnih molekula i do nastajanja neželjenih sporednih proizvoda, nije primenljiva na sve organske zagađivače i ekonomski je opravdana samo kod uklanjanja zagađivača prisutnih u velikim koncentracijama [35,36]. Kod bioloških tretmana glavni nedostaci su slabe brzine reakcija, odstranjivanje mulja i potreba stroge kontrole pogodnih pH vrednosti i temperature procesa [35]. Isto tako, mikroorganizmi mogu da budu osetljivi na različite toksične komponente prisutne u vodi koja se prečišćava i da se usled toga inaktiviraju. Zato se predlaže da se ovako zagađene vode prvo tretiraju nekim oksidacionim procesom [37].

Idealna metoda za tretiranje otpada koji potiče od pesticida i njihovih metabolita trebala bi da bude neselektivna i da može ostvariti njihovu brzu i kompletnu razgradnju, ako je moguće, do produkata koji se onda mogu lako ukloniti. Iz ovoga proizilaze i dve glavne strategije koje se danas mogu primeniti za tretman vode: na jednoj strani, hemijski tretman zagađene vode za piće, površinskih voda i podzemnih voda, i na drugoj strani, hemijski tretman otpadnih voda koje sadrže biocidna ili nebiodegradabilna jedinjenja. Često se kao ključna tehnologija za uklanjanje pesticida kako iz voda, tako i iz otpadne vode predlaže hemijska oksidacija koja uključuje hlor, hlor(IV)-oksid, kalijum-permanganat, ozon i vodonik-peroksid. Ipak, ovi hemijski oksidanti, sa izuzetkom ozona koji ima relativno visok oksidacioni potencijal (2,07 V u odnosu na vodoničnu elektrodu), nisu dovoljno efikasni da razgrade sintetička organska jedinjenja kao što su pesticidi [36]. Zato se danas u svetu velika pažnja poklanja fotohemijским procesima koji se koriste kako za prečišćavanje vode za piće, površinskih i podzemnih voda, tako i otpadnih voda koje su zagađene pesticidima.

### 3.2. PROCESI FOTODEGRADACIJE-OSNOVNI POJMOVI I PODELA

Fotodegradacija je reakcija razlaganja fotodegradabilnih molekula koja se javlja tako što molekul apsorbira fotone određene talasne dužine iz dela ultraljubičastog (UV), vidljivog (VIS) ili infracrvenog (IR) spektra. Apsorpcija zračenja može se dogoditi samo u prisustvu molekula hromofora ili hromofornih grupa. Svaki molekul-hromofor apsorbira zračenje tačno određene talasne dužine [38]. Tokom reakcije fotodegradacije dolazi do fotohemijske transformacije molekula u strukture manje molekulske mase što je obično praćeno procesom oksidacije. Ona je moguća kroz različite fotohemijske procese koji zahtevaju veštački izvor svetlosti ili prirodnu svetlost.

Svetlost je samo jedan deo spektra elektromagnetnog zračenja (slika 9) koji pokriva vrlo široku oblast talasnih dužina od radio talasa čije su talasne dužine reda veličine metra ili više do visoko energetskih gama-zraka čija je talasna dužina manja od milijarditog dela metra [38].



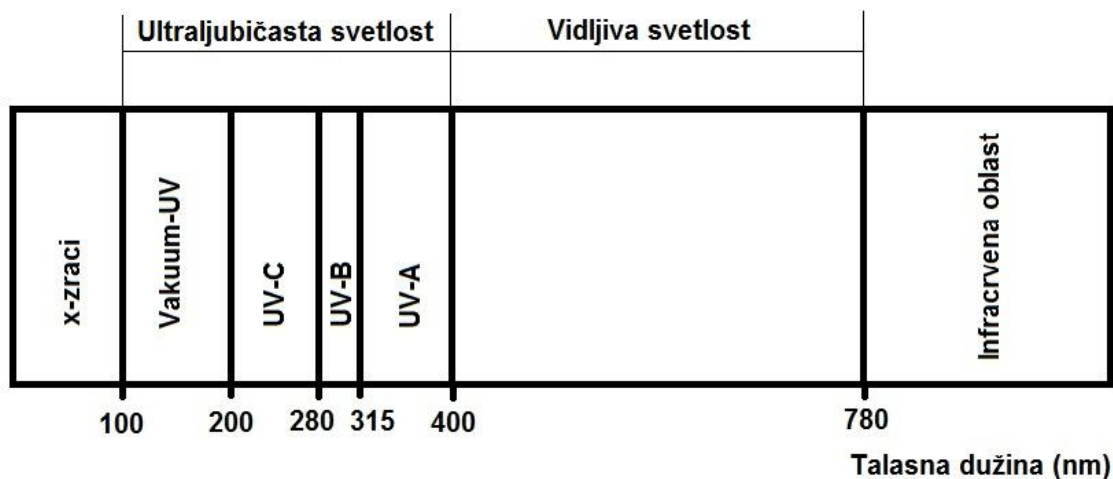
Slika 9. Spektar elektromagnetnog zračenja.

Optičko zračenje je deo zračenja čije talasne dužine pokrivaju interval od 100 do 10 000 nm (slika 10). Uobičajeno je da se optički deo spektra deli na 3 oblasti [21,22]:

- ultraljubičastu oblast (UV), u opsegu talasnih dužina od 100 do 400 nm,
- vidljivu oblast (VIS), u opsegu talasnih dužina od 400 do 780 nm i
- infracrvenu oblast (IR), u opsegu talasnih dužina od 780 do 10 000 nm.

Ultraljubičasta oblast prema talasnim dužinama koje ona obuhvata može se podeliti na četiri podoblasti [38,39]:

1. Vakuum-UV oblast, od 100 do 200 nm,
2. UV-C oblast, od 200 do 280 nm,
3. UV-B oblast, od 280 do 315 nm i
4. UV-A oblast, od 315 do 400 nm.



Slika 10. Optički spektar.

Granice između pojedinih delova ultraljubičastog spektra nisu tako stroge pa se gornja podela može smatrati za jednu od podela. Granica između UV-C i UV-B oblasti može da bude i 290 nm jer je mala verovatnoća da zračenje kraćih talasnih dužina stigne do površine Zemlje, osim na velikim nadmorskim visinama [38]. Kao što je poznato [38-40] na površinu zemlje dolaze sunčevi zraci talasne dužine od 290 do 3000 nm, od čega UV zračenje čini 5 % i to u oblasti od 290 do 380 (ili do 400) nm, tj. pretežno UV-A sa različitom količinom UV-B zraka. Vidljivo zračenje (do 780 nm) obuhvata 39 % sunčevog zračenja, a najveći deo (čak 56 %) predstavljaju IR zraci. Zračenje talasnih dužina od 100 do 200 nm može se prenositi jedino u vakuumu.

Parametri koji mogu uticati na brzinu i mehanizam fotodegradacije jesu: tip svetlosti koja se koristi, koncentracija jedinjenja koje se razlaže, temperatura i pH vrednost reakcije, dužina izlaganja jedinjenja izvoru svetlosti, prisustvo različitih anjona i katjona u reakcionom rastvoru, vrsta i količina katalizatora, i slično [37]. Za proučavanje mehanizama fotodegradacije koriste se različite analitičke tehnike i metode: UV-VIS spektrofotometrija, biosenzori, elektrohemijske metode, takođe i hromatografske metode: gasna hromatografija (GC), tečna hromatografija visoke performanse (HPLC) koja se dosta koristi jer može da se

primeni na nestabilna i polarna jedinjenja, jonska hromatografija (IC) i masena spektrometrija (MS) zbog visoke osetljivosti i selektivnosti [41].

Fotohemijski procesi, uopšte, pa i oni koji se koriste za uklanjanje pesticida iz raznih vrsta voda, mogu se klasifikovati na razne načine. Jedan od načina klasifikacije je i sledeći [42]:

- Direktne fotodegradacije (ova reakcija se najčešće naziva fotoliza),
- Fotosenzitivne degradacije,
- Fotokatalizovane degradacije,
- Degradacije pomoću reakcija sa hidroksil-radikalom.

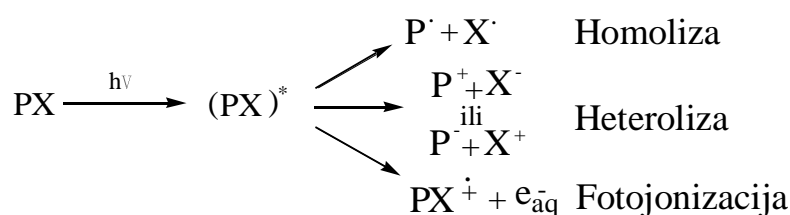
Ovu podelu treba shvatiti uslovno, odnosno, više kao način da se objasne glavni tipovi reakcija i njihovi mehanizmi. Šta više, u nekim slučajevima dolazi i do preklapanja tipova procesa kao što je slučaj sa fotokatalizovanim degradacijama i sa degradacijama pomoću reakcija sa hidroksil-radikalom ili sa fotokatalizovanim i fotosenzitivnim degradacijama [42]. Najbolji primer za ovo preklapanje su Viši oksidacioni procesi, tj. Advanced Oxidation Processes (AOPs). AOPs obuhvataju pogodnu grupu procesa koji se koriste za remedijaciju životne sredine i koji se oslanjaju na pomoć hemijskih inicijatora (slobodnih radikala) i energije (toplote) da bi razgradili ciljane zagađivače prisutne u vodi, otpadnoj vodi, zemljištu i vazduhu. AOPs uključuju ozonizaciju, UV zračenje, fotokatalizu, sonolizu, Fenton i foto-Fenton reakcije, elektrohemijske oksidacije, vlažne oksidacije pomoću vazduha (wet air oxidation) i takođe sve različite kombinacije napred navedenih procesa. Mogu se koristiti kako za potpunu mineralizaciju svih zagađivača do ugljen(IV)-oksida, vode i mineralnih soli, tako i za selektivno uklanjanje većine biorezistentnih zagađivača i njihovu konverziju u biodegradibilne intermedijare. Svi ovi procesi su bazirani na hemijskim i fotohemijskim reakcijama i uključuju hemijske oksidante (na primer  $H_2O_2$  ili  $O_3$ ) ili katalizatore (poluprovodnike  $TiO_2$  i  $ZnO$ , ili soli gvožđa, na primer  $Fe_2O_3$ ) u prisustvu nekog zračenja (najčešće UV-VIS) [36]. Svi AOPs procesi podrazumevaju stvaranje hidroksil-radikala ( $\bullet OH$ ) koji je glavni intermedijar u oksidacionom procesu i drugi najjači poznat oksidant [36,37,42].

### 3.3. FOTOLIZA (DIREKTNE FOTODEGRADACIJE)

#### 3.3.1. POJAM I DEFINICIJA FOTOLIZE

Većina pesticida poseduje UV-VIS apsorpcione trake na relativno kratkim talasnim dužinama. Pošto sunčeva svetlost koja dopire do površine Zemlje sadrži samo malu količinu kratkog UV zračenja [39,40] direktna degradacija (fotoliza) pesticida sunčevom svetlošću je ograničenog značaja pa su zato više u upotrebi veštački izvori UV zračenja: lampe sa volframom, živine lampe niskog, srednjeg i visokog pritiska, ksenonove i fluorescentne lampe i laseri [42].

Direktno ozračivanje molekula pesticida dovodi do njihovog pobuđivanja u ekscitovana singlet stanja koja mogu međusobno da reaguju i daju triplet molekule. Molekuli u tako pobuđenom stanju mogu proći kroz 3 sledeća procesa: homolizu, heterolizu ili fotojonizaciju kao što je predstavljeno na slici 11.



**Slika 11.** Mogući mehanizam reakcije direktne fotolize (fotodegradacije) [42].

U preglednom radu autora Burrows *et al.* [42] mogu se pronaći podaci o fotolizi najrazličitijih grupa pesticida: anilid i bupiridin herbicida, karbamatnih insekticida, hlorfenol jedinjenja, dikarboksimidnih fungicida, dinitroanilina, organofosfornih jedinjenja, pirazol i pirimidin jedinjenja, sulfonilurea i tiokarbamatnih herbicida, triazinskih preparat, triazol fungicida i ostalih jedinjenja. Mnogi autori, poput Blatchley *et al.* [43], smatraju da je upotreba UV ozračivanja svetlošću adekvatne talasne dužine danas najefikasnija metoda za prečišćavanje voda koje su zagađene kako pesticidima, tako i antibioticima, dezinficijensima, hlorovanim ugljovodonicima, rastvaračima, fenolima, nitrofenolima, halofenolima, itd. Posebno se ističe upotreba UV svetlosti pri dezinfekciji vode za piće.

Medijumi u kojima se fotoliza može odigravati su sledeći [42]:

1. Različite vrste voda: površinska (rečna, jezerska) različitih pH vrednosti i sadržaja organskog ugljenika, sa različitim jonima, sa ili bez kiseonika, voda sa česme, pijaća voda u

prisustvu O<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, morska voda (prirodna, veštačka, stara, sterilizovana), destilovana, deionizovana, HPLC, deaerisana voda,

2. Različiti vodeni rastvori i medijumi: puferovani rastvori, vodeni rastvori obogaćeni kiseonikom, kiseli i alkalni vodeni rastvori, vodeni rastvori koji sadrže različite jone, voda sa sastojcima zemlje, voda sa sedimentima, voda sa dodatkom različitih koncentracija organskih rastvarača (acetonitril/voda, metanol/voda, etanol/voda, hloroform/voda, 2-propanol/voda),

3. Različiti organski rastvarači: i-propanol, cikloheksan, n-heksan, metanol, 2-propanol, hloroform, etanol, n-butanol, benzen, metilen-hlorid, dietil-etar, toluen, acetonitril i različite mešavine organskih rastvarača, npr. hloroform/metanol,

4. Ostali medijumi: voda/zemlja suspenzija, zemljište različitih procenata vlažnosti, površina Zemlje, gasna faza na visokoj temperature, tanki film, čvrsta faza, atmosfera azota, atmosfera kiseonika, staklo, površina silikagela, tanki film metilen-hlorida, čvrste čestice sa oksalnom kiselinom.

U fotolitičkim procesima se mogu koristiti sledeće vrste svetlosti [42]: sve vrste UV svetlosti (UVA, UVB, UVC) kako monohromatska (254 nm, 290 nm, 300 nm, 313nm, 365 nm) tako i polihromatska (240-260 nm, 254-290 nm, 254-350 nm); laser fleš fotoliza (193 nm, 266 nm); sunčeva svetlost (njena primena je ograničenog značaja); simulirana (veštačka) sunčeva svetlost (300-450 nm); veštačka fluorescentna svetlost (300-400 nm).

Svetlosni izvori koji se koriste u fotolitičkim reakcijama su sledeći [42]: živine lampe (niskog, srednjeg i visokog pritiska), lampe sa volframom, živine lampe sa metalnim halogenidima, ksenonove lampe (za UV oblast i za simuliranu sunčevu svetlost), živa-ksenon lampe, vodonične i deuterijumske lampe, sijajuće cevi, izvori sa električnim pražnjenjem (lukovi za zavarivanje, ugljenični lukovi), halogenske lampe, fluorescentne lampe (fluorescentni lukovi za osvetljavanje, fluorescentne lampe koje emituju UV-B zračenje, fluorescentni UV-A lukovi), laseri (sa halogenidima, obojeni, gasni laseri), simulatori sunčeve svetlosti i elektron-jonizujući izvori. Najčešće se koriste živine lampe i razne vrste lasera.

Direktna sunčeva svetlost izaziva kod većine pesticida male efekte koji vode do problema njihove duge perzistencije u prirodi. Nasuprot ovome je mnogo efikasnija UV degradacija ali ovi procesi su prilično skupi za komercijalnu upotrebu pa se postavlja pitanje njihove ekonomske opravdanosti.



### 3.3.2. PARAMETRI KOJI UTIČU NA REAKCIJU FOTOLIZE

#### 3.3.2.1. UTICAJ VRSTE SVETLOSTI I DUŽINE OZRAČIVANJA

Generalno, vrsta, tj. tip svetlosti, kojom se osvetljava jedinjenje čija se dekompozicija želi postići, utiče na brzinu, mehanizam i kinetiku svih fotodegradacionih procesa, pa samim tim i na reakciju fotolize svih jedinjenja. U vezi sa ovim je i dužina izlaganja jedinjenja čija se destrukcija vrši izvoru svetlosti. Podaci o ovim uticajima mogu se naći, takoreći, u svakom radu koji se bavi proučavanjem fotohemijjskih procesa. Ovde će biti navedeno samo nekoliko radova posvećenih fotolizi pesticida više kao ilustracija značaja ovog parametra.

Kopf i Schwack [44] su proučavali fotolizu karbamatnog insekticida etiofenkarba u prisustvu UV svetlosti ( $\lambda > 280$  nm) i u prisustvu prirodne sunčeve svetlosti i ustanovili da kao rezultat fotolize nastaju različiti fotoprodukti etiofenkarba.

Pirisi *et al.* [45] su ispitivali fotolizu pirimikarba upotrebom živinih lampi niskog i visokog pritiska i koristeći prirodnu sunčevu svetlost i pokazali da različite talasne dužine upotrebljenih svetlosti nisu promenile reakcione puteve fotolize pirimikarba već su samo uticale na stepen razlaganja ovog jedinjenja.

Sanjuan *et al.* [46] su koristeći živinu lampu srednjeg pritiska od 125 W postigli konverziju propoksura od 90 %, dok je prilikom upotrebe živine lampe od 400 W ( $\lambda > 350$  nm) konverzija propoksura pri njegovoj fotolizi u vodi iznosila 0 %.

Liu i Li [47] su proučavali fotolizu insekticida spinosina A i D na 300 nm i na 350 nm, kao i primenom sunčeve svetlosti ( $\lambda = 280-1100$  nm) i pokazali da je fotoliza brža na 300 nm nego na 350 nm. Isto tako fotoliza spinosina izazvana sunčevom svetlošću brža je od fotolize na 350 nm, ali je sporija od fotolize na 300 nm.

Campbell *et al.* [48] su ispitivali fotolizu insekticida karbofurana i pokazali da je brzina fotolize u svim medijima mnogo brža ako se koristi veštačka UV svetlost od 300 nm nego direktna sunčeva svetlost.

#### 3.3.2.2. UTICAJ VRSTE MEDIJUMA

Fotoliza različitih pesticidnih jedinjenja najčešće je proučavana u vodi, zatim u različitim organskim rastvaračima ili u kombinaciji rastvarača, takođe i u vodi u koju je dodat neki organski rastvarač.

Pirisi *et al.* [45] su proučavali fotolizu pirimikarba u vodi i u čvrstoj fazi i pokazali da u vodenom rastvoru nastaju tri fotoprodukta od kojih se treći dalje razgrađuju na još dva

jedinjenja, tako da ukupno nastaje pet fotoprodukata pirimikarba. Ako se fotoliza pirimikarba dešava u čvrstoj fazi nastaju samo dva fotoprodukta koja su identična prvom i drugom jedinjenju iz fotolize u vodenom rastvoru.

Climent i Miranda [49] su ispitivali fotolizu sedam različitih heterocikličnih karbamatnih jedinjenja (bendiokarb, izoprokarb, promekarb, etiofenkarb, furatiokarb, fenoksikarb, pirimikarb) u vodenom rastvoru i u cikloheksanu upotrebom živine lampe srednjeg pritiska od 125 W. Koristeći GC-MS tehniku pokazali su da u vodi, uglavnom, nastaju odgovarajuća fenolna jedinjenja. Kada se fotoliza pirimikarba odvijala u cikloheksanu dobijena je kompleksna mešavina u kojoj je identifikovano preko dvanaest produkata.

Palm i Zetzsch [50] su proučavali fotolizu triazinskih pesticida ametrina, atratona, atrazina, propazina, simazina i terbutilazina primenom ksenonove lampe u vodi i u acetonitrilu i heksanu. Pokazali su da je razgradnja terbutilazina duplo brža u vodi nego u acetonitrilu i heksanu.

### 3.3.2.3. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE PESTICIDA

Poznato je da početna koncentracija pesticida ima uticaj na kinetiku fotohemijjskih reakcija. Brzina fotodegradacije (i fotolize) većine organskih zagađivača [51] može se dobro opisati koristeći jednačine za kinetiku pseudo-prvog reda:

$$\ln (C_0/C) = k \cdot t \quad (6)$$

$$C = C_0 e^{-k \cdot t} \quad (7)$$

gde je:

$C_0$  - početna koncentracija zagađivača,

$C$  - koncentracija zagađivača u vremenu  $t$ ,

$k$  – konstanta brzine pseudo-prvog reda,

$t$  – vreme ozračivanja.

Za reakcije pseudo-prvog reda, poluvreme reakcije može se izračunati koristeći sledeću jednačinu:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (8)$$

Masimalani i Hutchins [52] proučavali su fototransformaciju etil-*N*-fenilkarbamata i potvrdili uticaj njegove početne koncentracije na prirodu nastalih degradacionih produkata u smislu da zavisno od početne koncentracije karbamata nastaju različita degradaciona jedinjenja. Za razliku od njih, Herweh i Hoyle [53] u svojoj vrlo detaljnoj studiji o UV fotodegradaciji različitih alkil-*N*-arilkarbamata u etilpropionatu i cikloheksanu nisu uočili nikakav uticaj početne koncentracije bilo kog karbamata na nastajanje produkata degradacije.

Fotodekompozicija metalaksila [54] ispitivana je u dejonizovanoj vodi pomoću 30 W germicidalne lampe, u trajanju od 1-5 dana. Početne koncentracije metalaksila su iznosile 5, 10, 20, 30 i 50 mg L<sup>-1</sup>. Posle 5 dana preostalo je 12, 18, 21, 23 i 33 % početnog metalaksila u vodi. Istovremeno, poluvremena raspada metalaksila iznosila su 2,3, 2,5, 2,7, 2,9 i 3,3 dana idući od nižih ka višim početnim koncentracijama metalaksila. Ovi rezultati jasno pokazuju da je fotoliza metalaksila u vodi brža pri nižim početnim koncentracijama metalaksila.

#### 3.3.2.4. UTICAJ TEMPERATURE REAKCIJE

Kao što je poznato temperatura na kojoj se odigrava bilo koja hemijska reakcija utiče, pre svega, na brzinu reakcije. Najčešće, viša početna temperatura omogućava da se ta reakcija završi brže. Kada su u pitanju fotohemijski procesi, uključujući i fotolizu, oni se obično izvode na sobnoj temperaturi. U literaturi postoje i podaci o drugačijim vrednostima temperatura na kojima se izvodi fotoliza pesticida.

Hebert *et al.* [55] su proučavali fotolizu dinitroanilinskog pesticida trifluralina u gasnoj fazi na povišenim temperaturama primenjujući simuliranu sunčevu svetlost. Utvrdili su da promena temperature od 60 do 80 °C ne utiče na stepen degradacije trifluralina.

Fotodegradacija triazinskog jedinjenja cianazina [56] ispitivana je u vodi sa kiseonikom pomoću živine lampe niskog pritiska koja emituje svetlost talasne dužine 254 nm. Ustanovljeno je da se kvantni prinos menja od 0,05 do 0,10 % na temperaturama od 10 do 40 °C.

Palm i Zetzsch [50] su proučavali fotolizu triazinskih pesticida ametrina, atratona, atrazina, propazina, simazina i terbutilazina primenom ksenonove lampe u puferovanoj vodi (7-9) sa malim procentom acetonitrila. Ustanovljeno je da razgradnja terbutilazina zavisi od temperature i da je za razgradnju potrebna aktivaciona energija od približno 13 kJ M<sup>-1</sup>.

Proučavana je prirodna sunčeva fotoliza više biocida iz grupe merkaptopiridina u različitim vrstama morske vode (veštačka morska voda i stara prirodna morska voda sterilizovana u autoklavu) i utvrđeno je da se ne može sa sigurnošću reći da temperatura reakcije utiče na fotolizu ovih jedinjenja [57].

### 3.3.2.5. UTICAJ VRSTE VODE

Voda je medijum u kojem se najčešće odvija fotoliza pesticida. Liu i Li [47] su proučavali fotolizu insekticida spinosina A i D u morskoj i tekućoj vodi, kao i u vodi sa česme i destilovano-dejonizovanoj vodi, a kao svetlosni izvor korišćene su lampe koje proizvode svetlost talasnih dužina 300 ili 350 nm. Fotoliza oba insekticida je uvek bila najbrža u vodi sa česme a najsporija u destilovano-dejonizovanoj vodi. U prisustvu sunčeve svetlosti ( $\lambda = 280-1100$  nm) fotoliza oba insekticida proučavana je samo u tekućoj i destilovano-dejonizovanoj vodi i pokazano je da je njihova fotoliza dva puta brža u tekućoj nego u destilovano-dejonizovanoj vodi.

Campbell *et al.* [48] su proučavali fotolizu insekticida karbofurana u destilovano-dejonizovanoj vodi i u morskoj vodi. Pokazali su da je fotoliza karbofurana u prisustvu svetlosti od 300 nm trideset jedan put brža u morskoj ( $t_{1/2} = 0,1$  h) nego u destilovano-dejonizovanoj vodi ( $t_{1/2} = 3,1$  h). U prisustvu direktne sunčeve svetlosti fotoliza karbofurana u destilovano-dejonizovanoj vodi je aproksimativno šest puta sporija nego u morskoj vodi.

Navarro *et al.* [58] su ispitivali fotolizu četiri s-triazinska herbicida (terbutilazin, simazin, atrazin i prometrin) u rečnoj, morskoj i podzemnoj vodi. Njihova istraživanja su pokazala da je fotoliza simazina najbrža u morskoj a najsporija u podzemnoj vodi, a fotoliza terbutilazina je mnogo brža u morskoj nego u podzemnoj i rečnoj vodi. Atrazin se najbrže raspada u morskoj, zatim u rečnoj, a najsporije u podzemnoj vodi. Prometrin se najbrže degradira u rečnoj, sporije u morskoj a najsporije u podzemnoj vodi.

Miille i Crosby [59] su proučavali fotodegradaciju hlorfenolnog pesticida pentahlorfenola u morskoj i destilovanoj vodi primenom simulirane sunčeve svetlosti. Pokazano je da je reakcija sporija u morskoj vodi što se objašnjava fononukleofilnom interakcijom substrata i hloridnih jona. Pored fononukleofilne supstitucije u morskoj vodi se dešavaju i fotooksidacija i fotoredukcija. Količina fotoredukovanih produkata veća je u morskoj nego u destilovanoj vodi.

Stangroom *et al.* [60] su ispitivali fotodegradaciju hlorfenolnog pesticida MCPA (4-hlor-2-metilfenoksi sirćetna kiselina) u destilovanoj i rečnoj vodi koristeći UV svetlost slabog intenziteta u opsegu 300-450 nm kao i sunčevu svetlost. U prisustvu UV svetlosti u destilovanoj vodi degradacija MCPA je bila skoro neznatna, dok je u rečnoj vodi bila ubrzana.

Beltran *et al.* [61] su proučavali UV fotolizu dva produkta (deetilatrazin i deizopropilatrazin) koja su nastala fotodegradacijom atrazina u površinskim vodama. Uočena

je značajna redukcija brzine degradacije što su autori pripisali prisustvu prirodnih hvatača radikala (natural radical scavengers) u ovim vodama.

### 3.3.2.6. UTICAJ pH VREDNOSTI RASTVORA I HIDROLIZE

pH vrednost vodenih rastvora utiče na fotolizu supstanci koje su rastvorene u njima, takođe i na fotolizu pesticida.

Yao *et al.* [54] su proučavali fotodekompoziciju metalaksila u dejonizovanoj vodi pomoću 30 W germicidalne lampe, u trajanju od 1-5 dana i na različitim pH vrednostima: 2,8, 4,8, 6,8 i 8,8. Pokazali su da brzina transformacije metalaksila zavisi od početne pH vrednosti vode i da je fotoliza najbrža u kiseloj sredini, tj. na  $\text{pH} = 2,8$ . Takođe su pokazali da nema neke značajnije razlike u brzini fotolize na  $\text{pH} = 4,8$  i  $\text{pH} = 6,8$ . Ustanovljeno je i da se metalaksil najsporije transformiše u produkte u alkalnoj sredini, tj. na  $\text{pH} = 8,8$ .

Liu i Li [47] su ispitivali fotolizu insekticida spinosina A i D na talasnoj dužini od 300 nm i na različitim pH vrednostima između 6 i 8 (u 0,1 M natrijum-fosfatnom puferu). Pokazali su da se spinosini fotodegradiraju brže u baznoj ili u neutralnoj nego u kiseloj sredini. I spinosin A i spinosin D se najbrže razlažu na  $\text{pH} = 8,0$ , sporije na  $\text{pH} = 7,0$  a najsporije na  $\text{pH} = 6,0$ .

U svojoj knjizi [62] Aly i El-Dib su proučavali fotodekompoziciju četiri karbamatna pesticida: karbarila, propoksura, pirolana i dimetilana u vodenoj sredini. Kada je reč o karbarilu i propoksuru pokazano je da se sa povećanjem pH vrednosti medijuma stepen fotolize povećava, dok za pirolan i dimetilan ovaj efekat nije primećen.

Benitez *et al.* [63] su ispitivali fotooksidaciju propoksura u vodenoj sredini u prisustvu živine lampe niskog pritiska. Pokazali su da brzina fotolize ne zavisi od pH vrednosti vode. Za razliku od njih Panades *et al.* [64] su pokazali da se brzina fotolize karbendazima (metil-2-benzimidazol karbamat) povećava sa povećanjem pH vrednosti vode u prisustvu živine lampe koja emituje svetlost opsega 250 do 750 nm.

Gal *et al.* [65] su proučavali fotolizu organofosfornog pesticida parationa u vodi koristeći UV svetlost živine lampe. Njihovi rezultati su pokazali da se brzina degradacije povećava sa povećanjem pH vrednosti vode pa autori preporučuju da se fotoliza parationa odvija u alkalnoj sredini.

Ellis i Mabury [66] su ispitivali fotolizu lampricida, pesticida na bazi fenola u prisustvu svetlosti talasne dužine 365 nm i ustanovili da se degradacija odvija četiri puta brže u alkalnoj nego u neutralnoj sredini. Na  $\text{pH} = 9,0$  poluvreme degradacije je  $t_{1/2} = 22$  h, a na  $\text{pH} = 7,0$   $t_{1/2} = 91,7$  h.

Scrano *et al.* [67] su proučavali fotolizu sulfonilurea herbicida rimsulfurona i njegovih komercijalnih formulacija u vodi koristeći živinu lampu visokog pritiska i solarni simulator. Pokazali su da solarna fotoliza zavisi od pH vrednosti vode i da je brža u slabokiseljoj nego u alkalnoj sredini, tj. da se poluvreme degradacije rimsulfurona menja od jednog dana na pH = 5,0 do 9 dana na pH = 9,0. Takođe su pokazali da su produkti koji nastaju u toku fotodegradacije posledica fotolize i hidrolize.

Fotoliza tri herbicida na bazi uree: heksaflumurona, teflubenzurona i diflubenzurona ispitivana je u rečnoj vodi [68]. Najbrže se degradirao heksaflumuron ( $t_{1/2} = 8,6$  h na pH = 7,0 i  $t_{1/2} = 5,0$  h na pH = 9,0) a najsporije se degradirao diflubenzuron ( $t_{1/2} = 17,0$  h na pH = 7,0 i  $t_{1/2} = 8,0$  h na pH = 9,0). Iz dobijenih rezultata se zaključuje da je fotoliza oba herbicida brža u alkalnoj sredini.

Neihof *et al.* [57] su ispitivali prirodnu sunčevu fotolizu više biocida iz grupe merkaptopiridina u različitim vrstama morske vode i utvrdili da se ne može sa sigurnošću reći da pH vrednost vode utiče na fotolizu ovih jedinjenja.

Singles *et al.* [69] su proučavali fotolizu sulfonilurea herbicida flupirsulfuron-metil u vodenoj sredini. Identifikovali su fotodegradacione produkte i pokazali da je hidroliza brža od fotolize.

### 3.3.2.7. UTICAJ $O_2$ , $O_3$ , $O_2/O_3$ I $H_2O_2$

Panades *et al.* [64] su proučavali fotolizu karbamatnog pesticida karbendazima u vodi u prisustvu živine lampe koja emituje svetlost opsega 250 do 750 nm. Pokazali su da se brzina fotolize povećava sa povećanjem koncentracije kiseonika u vodi.

Neihof *et al.* [57] su ispitivali prirodnu sunčevu fotolizu više biocida iz grupe merkaptopiridina u različitim vrstama morske vode i utvrdili da prisustvo kiseonika negativno utiče na fotolizu odnosno da je brzina smanjenja toksičnosti vode niža u prisustvu kiseonika.

Kotzias i Korte [70] u revijalnom radu o fotohemiji fenilurea herbicida i njihovim reakcijama u životnoj sredini su pokazali da prisustvo kiseonika povoljno utiče na degradaciju supstituisanih fenilurea herbicida u vodi, metanolu i benzenu ako se odvija u prisustvu UV i sunčeve svetlosti.

Mansour *et al.* [71] su proučavali fotolizu karbofurana u vodi i voda/zemljište suspenziji u prisustvu UV svetlosti i pokazali da se fotoliza značajno povećava u prisustvu ozona i vodonik-peroksida.

Fotooksidacija karbamatnog jedinjenja propoksura u vodenoj sredini [63] je proučavana u prisustvu živine lampe niskog pritiska. Pokazano je da se u prisustvu kiseonika proces deli u tri dela: direktna reakcija sa  $O_2$ , fotoliza i kombinacija oba procesa.

Zwiener *et al.* [72] su proučavali fotolizu organofosfornog pesticida paration-metila pomoću UV svetlosti u probnom postrojenju za pijaću vodu u prisustvu kiseonika ili koristeći  $O_2/O_3$  kombinaciju. Pokazali su da se fotoliza ubrzava u prisustvu  $O_2/O_3$  uz uvažavanje koncentracije  $O_2$ . Takođe su proučavali fotolizu atrazina i pokazali da se brzina fotolize ne povećava u prisustvu  $O_2/O_3$ , ali su pokazali da se povećava u prisustvu čistog ozona.

Bourgine *et al.* [73] su ispitivali karakteristike industrijske UV komore za redukciju količine atrazina u pijaćoj vodi i pokazali da efikasnost uklanjanja atrazina zavisi jedino od intenziteta UV zračenja. Pokazali su takođe i da dodatak vodonik-peroksida poboljšava efikasnost fotolize ali da je u tom slučaju potrebno koristiti još veće doze UV zračenja.

#### 3.3.2.8. UTICAJ SOLI I NJIHOVE KONCENTRACIJE

U literaturi ima malo podataka o uticaju neorganskih soli prisutnih u vodi na brzinu fotolize pesticida.

Huang i Mabury u svojim radovima [74] i [75] bavili su se proučavanjem uloge karbonatnog i bikarbonatnog anjona u solarnoj fotolizi organofosfatnog insekticida fentiona u prirodnim vodama. Pokazali su da se fotoliza fentiona odvija brže u prisustvu  $CO_3^{2-}/HCO_3^-$  anjona nego u vodi koja ne sadrži ove anjone.

Nasuprot prethodnim autorima, Kochany je u svom radu [76] ukazao na drugačiju ulogu karbonatnog i bikarbonatnog anjona. On je proučavao fotolizu halobenzonitrilnog pesticida bromoksinila u vodenom rastvoru u prisustvu  $CO_3^{2-}/HCO_3^-$  jona. Kao izvor svetlosti korišćena je živa-ksenon lampa koja je produkovala svetlost talasne dužine iznad 300 nm. Kochany je primetio da u prisustvu karbonatnih jona dolazi do ometanja fotolize (quenching effect), isto tako i u prisustvu bikarbonatnih jona samo u manjem obimu. Dobijeni rezultati pokazuju da ovi joni mogu komplikovati fotolizu bromoksinila, mada priroda procesa koji nastaje kao posledica prisustva ova dva jona u toku fotolize nije potpuno jasna.

#### 3.3.2.9. UTICAJ ORGANSKIH MATERIJA RASTVORENIH U VODI

Bachman i Patterson [77] bavili su se proučavanjem fotolize karbofurana u vodi na 254 nm i pokazali da prisustvo rastvorenih organskih materija inhibira fotodegradaciju karbofurana.

Liu i Li [47] su ispitivali fotolizu insekticida spinosina A i D u morskoj i tekućoj vodi, kao i u vodi sa česme i destilovano-dejonizovanoj vodi, a kao svetlosni izvor korišćene su

lampe koje proizvode svetlost talasnih dužina 300 ili 350 nm. Uticaj vrste vode na fotolizu spinosina objašnjen je u delu 3.3.2.5. Na osnovu dobijenih rezultata autori su zaključili da supstance koje su prisutne u površinskim vodama mogu da ubrzavaju fotolizu spinosina.

Navarro *et al.* [58] proučavali su fotolizu četiri s-triazinska herbicida (terbutilazin, simazin, atrazin i prometrin) u rečnoj, morskoj i podzemnoj vodi. Uticaj vrste vode na fotolizu ovih jedinjenja objašnjen je u delu 3.3.2.5. Istraživanja ovih autora pokazala su da je uklanjanje navedenih pesticida iz voda obrnuto proporcionalno koncentraciji rastvorenih organskih materija u vodi, tj. da u slučaju navedenih triazinskih pesticida rastvorene organske materije ne deluju kao senzitizeri.

#### 3.3.2.10. UTICAJ HUMINSKIH I FULVINSKIH KISELINA

Huminske supstance predstavljaju jednu od najzastupljenijih grupa prirodnih jedinjenja na Zemlji i nalaze se svuda: u vodi, zemljištu i sedimentima [78]. One čine glavnu frakciju rastvorenih organskih materija u površinskim vodama i obuhvataju oko 90 % sadržaja rastvorenog organskog ugljenika u vodi [79-81]. Huminske supstance se formiraju tokom degradacije biljnog i životinjskog materijala i njihovom nastajanju doprinose i mikrobiološki i abiotski procesi. Podela huminskih supstanci je bazirana na proceduri njihove izolacije i one se dele na tri frakcije: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin. Huminske kiseline su frakcija huminskih supstanci koje nisu rastvorljive u vodi pri kiselim uslovima (ako je pH vode ispod 2), ali su rastvorljive na višim pH vrednostima vode. Fulvinske kiseline su frakcija huminskih supstanci koja je rastvorljiva u vodi na svim pH vrednostima, a humin je frakcija koja je nerastvorljiva u vodi na bilo kojoj pH vrednosti. Huminske supstance mogu biti žuto do crno obojene i imaju veliku molekulsku masu, od nekoliko stotina do nekoliko hiljada. Sadrže ugljenični skelet sa visokom stepenom aromatičnog karaktera gde veliki procenat molekulske mase pripada funkcionalnim grupama od kojih većina sadrži kiseonik [82]. Fulvinske kiseline imaju manju molekulsku masu od huminskih kiselina i humina, takođe u svom molekulu sadrže više funkcionalnih grupa sa kiseonikom [81]. Huminske supstance jako apsorbuju UV zračenje u vodenim sistemima i prema podacima [83] oko 20 % smanjenja obojenosti jezerske vode može se objasniti prirodnom UV radijacijom.

Postoji više radova u kojima se mogu pronaći podaci o uticaju huminskih i fulvinskih kiselina na fotolizu pesticida u različitim vrstama voda.

De Bertrand i Barcelo [84] su proučavali fotolizu karbamatnih pesticida aldikarba, karbarila i karbofurana primenom UV i solarnog zračenja u destilovanoj, jezerskoj i veštačkoj vodi u prisustvu ili u odsustvu huminskih kiselina. Primećen je fotoosetljivi efekat koji vodi



ka povećanju fotolize karbarila i karbofurana kada se fotoliza odvijala u vodi koja sadrži huminske kiseline. Za razliku od prethodnih autora, Albanis i Konstantinou [85] su proučavali fotolizu tiokarbamatnog pesticida molinata i anilid herbicida propahlora i propanila u vodi i u zemljištu i zaključili da prisustvo huminskih kiselina u vodi smanjuje brzinu fotolize dok je primećeno izvesno povećanje brzine fotolize u zemljištu koje je sadržalo huminske kiseline.

U radovima [86,87] je ispitivana fotoliza karboksamid fungicida karboksina i oksikarboksina i pokazano je da se u prisustvu huminskih kiselina poluvreme degradacije karboksina smanjuje za 25 %, ali da se fotoliza oksikarboksina posle 8 h povećala sa 10 % na 25 %. Takođe je proučavana fotoliza triazolskog fungicida triadimefona i pokazano je da se posle 4 h u prisustvu huminskih kiselina njegova degradacija povećava sa 87 % na 91 %.

Hustert i Moza [88] su proučavali fotolizu dikarboksimidnih fungicida prosimidona i vinklozolina u vodi sa česticama zemljišta koristeći živinu lampu. Pokazali su da se u prisustvu huminskih i fulvinskih kiselina povećava brzina degradacije navedenih fungicida.

Mansour *et al.* [71] su proučavali fotolizu fosforotioat insekticida diazinona u vodi i voda/zemljište suspenziji u prisustvu UV svetlosti. Koristili su rečnu vodu i destilovanu vodu u koju su dodavali huminske kiseline. Pokazali su da je fotoliza diazinona brža u rečnoj nego u destilovanoj vodi, odnosno da je uticaj dodatih huminskih kiselina niži od uticaja komponenata prisutnih u rečnoj vodi. Takođe su pokazali da se diazinon brže razlaže u prisustvu prirodne sunčeve svetlosti.

Jensen-Korte *et al.* [89] su ispitivali fotolizu različitih pesticida na bazi karbamata, fosfata, piretroida, triazola i uree u vodi primenom živine lampe visokog pritiska. Njihovi rezultati su potvrdili da se u prisustvu huminskih kiselina brzina fotolize svih jedinjenja povećala.

Mountacer *et al.* [90] su proučavali fotolizu triazinskog pesticida terbutilazina u destilovanoj vodi i u zemljištu primenom simulirane sunčeve svetlosti u prisustvu i odsustvu huminskih kiselina. Poluvreme degradacije terbutilazina u vodi sa i bez huminskih kiselina iznosilo je 8 ili 23 h, što ukazuje da se njegova fotoliza tri puta ubrzava u prisustvu huminskih kiselina.

Liu i Li [47] su ispitivali fotolizu insekticida spinosina A i D u destilovano-dejonizovanoj vodi primenom UV svetlosti talasne dužine 300 nm. Koristili su huminske kiseline polazeći od pretpostavke da se one koriste kao supstanca koja ubrzava razlaganje nekog jedinjenja. Međutim, njihovi rezultati su pokazali da huminske kiseline imaju mali uticaj na fotolizu spinosina, naročito spinosina A. Naime, poluvreme razlaganja spinosina A u vodi bez huminskih kiselina iznosilo je 1,37 h, a u vodi sa huminskim kiselinama 1,33 h. Za

spinosin D poluvreme razlaganja u vodi bez huminskih kiselina iznosilo je 1,25 h, a u vodi sa huminskim kiselinama 1,00 h.

#### 3.3.2.11. UTICAJ ZEMLJIŠTA I SEDIMENATA

U literaturi ima jako malo podataka o uticaju ovih parametara na fotolizu pesticida.

Ying i Williams [91] su proučavali solarnu fotolizu difenil-etar herbicida oksifluorfena u vodi i u zemljištu. Pokazali su da je fotoliza brža u vodi nego u zemljištu, a detektovani fotoproducti ukazuju na gubitak nitro grupe, dehlorinaciju i ciklizaciju.

Aguer *et al.* [92] su ispitivali fotolizu herbicida napropamida koristeći fotoreaktor koji je emitovao svetlost opsega talasnih dužina između 300 i 450 nm sa maksimumom na 365 nm. Ispitivali su uticaj zemljišta i sastava sedimenata na fotodegradaciju napropamida. Pokazali su da i zemljište i sedimenti smanjuju brzinu fotolize, dok sastav sedimenata ne utiče na njenu brzinu.

#### 3.3.2.12. UTICAJ SASTOJAKA IZ FORMULACIJE (ADITIVA)

Meallier *et al.* [93] su proučavali fotolizu karbamatnog pesticida karbetamida u vodi, etanolu, metanolu i vodi koja sadrži 1% acetona koristeći svetlost talasne dužine 290 nm. Prisustvo aditiva iz formulacije u svim slučajevima je izazvalo smanjenje stepena degradacije.

Scrano *et al.* [67] su ispitivali fotolizu sulfonilurea herbicida rimsulfurona i njegovih komercijalnih formulacija u organskim rastvaračima koristeći živinu lampu visokog pritiska i solarni simulator. Pokazali su da je fotoliza komercijalnih formulacija rimsulfurona u organskim rastvaračima brža od fotolize čistog rimsulfurona.

#### 3.3.2.13. UTICAJ SALINITETA (KOD MORSKE VODE)

Miille i Crosby [59] su proučavali fotodegradaciju hlorfenolnog pesticida pentahlorfenola u morskoj i destilovanoj vodi primenom simulirane sunčeve svetlosti. Uticaj hloridnih jona na fotolizu pentahlorfenola objašnjen je u delu 3.3.2.5.

Mateus *et al.* [94,95] ispitivali su fotolizu pirimidinskog fungicida fenarimola i pokazali da hloridni joni ometaju njegovu fotolizu. Takođe su proučavali kinetiku i mehanizam fotodegradacije fenarimola u prirodnoj vodi i uticaj rastvora soli koristeći sunčevu svetlost i svetlost talasne dužine 313 nm. Pokazali su da se brzina fotolize smanjuje sa povećanjem saliniteta.

Rezultati ispitivanja prirodne sunčeve fotolize više biocida iz grupe merkaptopiridina u različitim vrstama morske vode pokazali su da se ne može smatrati da salinitet utiče na fotolizu ovih jedinjenja [57].

#### 3.3.2.14. UTICAJ VRSTE RASTVARAČA I NJIHOVE POLARNOSTI

Osim u vodi fotoliza pesticida je puno proučavana i u organskim rastvaračima.

Kopf i Schwack [44] su proučavali fotolizu karbamatnog insekticida etiofenkarba u cikloheksanu, cikloheksenu i izopropanolu. Koristili su UV svetlost ( $\lambda > 280$  nm) i prirodnu sunčevu svetlost. Pokazali su da je fotoliza najefikasnija u najmanje polarnim rastvaračima i da se poluvreme raspada kreće od 75 min do više od 20 h. Takođe su pokazali da u različitim rastvaračima nastaju različiti fotoprodukti etiofenkarba.

Sanz-Asensio *et al.* [96] su proučavali fotolizu etiofenkarba u vodenim i ne-vodenim medijumima (heksan i metanol) koristeći simuliranu sunčevu svetlost. Pokazali su da je reakcija fotolize uvek pseudo-prvog reda i da zavisi od polarnosti rastvarača. Reakcija je najbrža u vodi (etiofenkarb se degradira za manje od 30 h), zatim u metanolu (za manje od 50 h) i najsporija u heksanu (potrebno je oko 98 h da se etiofenkarb razloži). Tokom fotolize u različitim rastvaračima nastaju različiti fotoprodukti etiofenkarba.

U radu [97] je proučavana fotoliza tiokarbamatnog pesticida kaptana u cikloheksanu, cikloheksenu i izopropanolu koristeći UV svetlost živine lampe visokog pritiska. Pokazano je da je fotoliza kaptana brža u cikloheksenu i izopropanolu nego u cikloheksanu.

Meallier *et al.* [98] su ispitivali fotolizu karbamatnog jedinjenja karbetamida u vodi, metanolu i etanolu na 290 nm. Njihovi rezultati su pokazali da je fotoliza najbrža u metanolu a najsporija u vodi.

Nag i Dureja [99] su proučavali fotolizu azolskog fungicida triadimefona u metanolu, heksanu i acetonu koristeći živinu lampu srednjeg pritiska. Eksperimenti u metanolu su trajali 24 h, a u heksanu i acetonu po 48 h. Sve reakcije su bile pseudo-prvog reda. Poluvreme raspada triadimefona iznosilo je 2,83 h u metanolu, 2,49 h u heksanu i 36,7 min u acetonu. Na osnovu dobijenih rezultata autori su zaključili da se metanol i heksan ponašaju kao zaštitni rastvarači za triadimefon zbog svoje tendencije da imaju absorpcioni maksimum na kraćim talasnim dužinama što redukuje molarnu absorptivnost na 270 nm i daje slabiju degradaciju triadimefona. Za razliku od njih aceton se ponaša kao trostruki (triplet) senzitizer i zato ubrzava degradaciju triadimefona.

Clark [100] je proučavao fotolizu fungicida vinklozolina u etanolu, metanolu i vodi i pokazao da se 23 % vinklozolina razložilo u metanolu a 25 % u etanolu u toku 24 h.

Morley *et al.* [101] su ispitivali fotolizu azobenzena i azotiofena u anaerobnim uslovima koristeći ksenonovu lampu kao izvor svetlosti. Kao medijum korišćeni su različiti primarni, sekundarni i tercijarni alkoholi: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-heptanol, i-propanol, cikloheksanol i t-butanol. Rezultati koje su dobili pokazuju da se brzina degradacije u prisustvu primarnih alkohola ravnog niza jako povećava sa povećanjem dužine alkilnog lanca rastvarača. U odnosu na metanol reakcija degradacije je oko 4,6 puta brža u etanolu, dok je u n-butanolu brža 10,1 put nego u metanolu a u n-heptanolu je brža 23,5 puta nego u metanolu. Autori su takođe pokazali da je fotoliza brža u sekundarnim nego u primarnim alkoholima. Tako je degradacija azobenzena u i-propanolu aproksimativno sedam puta brža nego u n-propanolu. Sličan efekat je primećen i kod sekundarnog alkohola cikloheksanola.

Xie *et al.* [102] su proučavali fotolizu deka-bromdifetil etra (BDE-209) u tetrahidrofuranu, metilen-hloridu, i-propanolu, acetonu, etanolu, metanolu, acetonitrilu i dimetil-sulfoksidu. Sve reakcije su bile pseudo-prvog reda. Autori su pokazali da se BDE-209 najbrže razgrađuje u tetrahidrofuranu, zatim u etanolu, u metilen-hloridu, u dimetil-sulfoksidu, u i-propanolu, acetonitrilu i metanolu, a daleko najsporije u acetonu. Kao jedan od razloga za izuzetno sporu fotolizu BDE-209 u acetonu autori su naveli intenzivno razređenje svetlosti prouzrokovano acetonom.

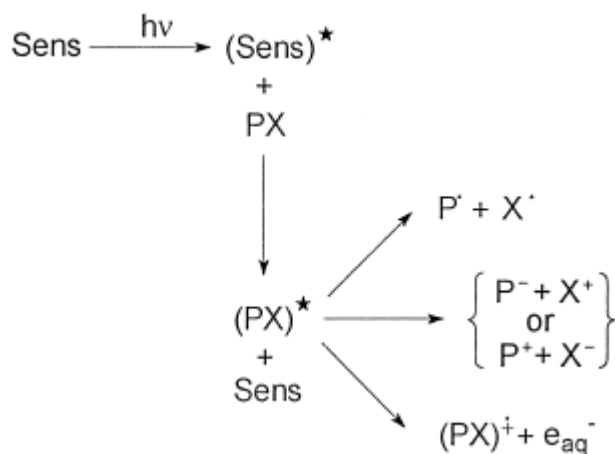
Mushtaq *et al.* [103] su ispitivali fotolizu insekticida emamektin benzoata koristeći ksenonovu lampu u puferovanom vodenom rastvoru kome je dodato 1% acetonitrila ili etanola. U prvom slučaju degradacija je trajala 64,5 dana a u prisustvu 1% etanola 8,5 dana. Autori su acetonitril i etanol tretirali kao korastvarače.

### 3.4. FOTOLENITIVNE DEGRADACIJE

#### 3.4.1. POJAM I DEFINICIJA FOTOLENITIVNE DEGRADACIJE

Fotosenzibilizacija je fotohemijski proces koji nastaje kada se energija prenosi sa molekula koji je apsorbirao zračenje (hromofore, koje se u ovom slučaju nazivaju fotosenzitizeri) na neki drugi molekul (supstrat). Kao rezultat javlja se hemijska promena molekula-supstrata [38].

Fotosenzitivne degradacije [42] su specifična vrsta degradacija koje se odvijaju uz prisustvo supstanci koje povećavaju fotosenzitivnost jedinjenja koje se degradira, na primer fotosenzitivnost nekog pesticida. Prema jednom od tumačenja fotosenzitivna fotodegradacija se odvija zahvaljujući molekulu fotosenzitizera koji apsorbira svetlost i vrši njen transfer sa svog ekscitovanog oblika do, na primer, molekula pesticida koji se degradira. Molekul pesticida može dalje pretrpeti različite fotodegradacione promene kao što je prikazano na slici 12 gde je Sens senzitizer, (Sens)\* senzitizer u pobuđenom stanju, PX pesticid, a (PX)\* pesticid u pobuđenom stanju.



**Slika 12.** Mogući mehanizam reakcije fotosenzitivne fotolize koja uključuje energetski transfer [42].

Fotosenzitivizacija može da obuhvati i redoks procese, kao na primer foto-Fenton reakciju, gde početni elektron ili atom učestvuju u produkciji slobodnih radikala, ali oksidisani ili redukovani senzitizer se stalno podvrgava sledećim reakcijama u cilju regeneracije [60,104-107].

Takođe, važna prednost fotosenzitivnih degradacija je mogućnost korišćenja svetlosti većih talasnih dužina od onih koje odgovaraju apsorpcionim karakteristikama zagađivača [42,

108]. Ovo je jako važno imajući u vidu činjenicu da većina zagađivača ne može apsorbovati svetlost talasnih dužina iznad 300 nm i da se njihova direktna fotoliza odvija sa vrlo malom efikasnošću [109].

Fotosenzitizeri su ili fotoosetljive ili UV osetljive supstance. Među najpoznatije spadaju: antrahinon, hidrohionon, natrijum-sulfit, dietil-amin, huminske i fulvinske kiseline, aceton, metilensko plavo, toluidin plavo, riboflavin, bengalsko roze, neutral crveno, flavin mononukleotid, hlorofil, ciklodekstrini i tris(bipiridil)rutenijum kompleksi, sami ili adsorbovani na  $\text{TiO}_2$  [42]. Poželjno je da izbor odgovarajućeg senzitizera uobičajeno prati balansirano razmatranje različitih faktora. Jedan od najvažnijih jeste da triplet pobuđeno energetska stanje senzitizera i produkta koji se degradira budu slični. Među mogućim senzitizerima koji ispunjavaju ove uslove najpodesniji su oni koji potiču iz poljoprivrednog otpada, kao što je na primer riboflavin koji se nalazi u opni pirinča [110].

Medijumi u kojima se fotosenzitivne degradacije mogu odvijati su sledeći [42]: voda sa česme, destilovana voda, površinska voda, dejonizovana voda, voda različitih pH vrednosti, morska voda, dejonizovano-destilovana voda, voda sa huminskim kiselinama, smeše metanol/voda, etanol/voda, metanol/acetonitril, rastvarači metanol, etanol, itd.

U fotosenzitivnim procesima se puno koriste sledeće vrste svetlosti [42]: UVC, UVB (254 nm, 290 nm, 300 nm), prirodna sunčeva svetlost i simulirana sunčeva svetlost (300-450 nm).

Svetlosni izvori koji se najčešće koriste u fotoosetljivim degradacijama jesu sledeći [42]: živine lampe (niskog, srednjeg i visokog pritiska), ksenonove lampa, germicidalne lampe, santest aparati i simulatori sunčeva svetlosti.

### **3.4.2. UTICAJ RAZLIČITIH FOTOLENIZITIZERA**

#### **3.4.2.1. ANTRAHINON**

Antrahinon (difenil-ke-ton)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  je tipični elektron-akceptorski fotosenzitizer i podesan je za upotrebu jer se može naći u prirodnom okruženju [109].

Galadi i Julliard [109] su proučavali oksidativnu degradaciju tri pesticida: pertana (1,1-dihlor-2,2-bis(4-etilfenil)etan) i dva karbamatna jedinjenja merkaptodimetura i etiofenkarba u mešavini acetonitril/voda, pomoću živine lampe srednjeg pritiska i koristili su antrahinon kao senzitizer. Zbog svoje velike dielektrične konstante acetonitril se često koristi kao rastvarač za reakcije u kojima dolazi do transfera elektrona. Apsorpcioni spektar

antarahinona pokazuje maksimum na 410 nm [111], a njegov pobuđeni triplet poseduje energiju od 2,71 eV [112]. Galadi i Julliard [109] su u svojim eksperimentima koristili koncentraciju antrahinona od  $10^{-4}$  M a koncentracija svih pesticida iznosila je  $2 \times 10^{-4}$  M. Degradacija pertana završena je za oko 2 h, merkaptodimetura za 0,5 h, a etiofenkarba za 0,8 h. Autori su predložili hipotetičke mehanizme koji se zasnivaju na transferu elektrona od pesticida do pobuđenog antrahinona i pokazali su da UV svetlost i elektron-akceptorski fotosenzitizer antrahinon mogu dovesti do strukturnih promena u molekulima navedenih pesticida i na taj način značajno doprineti njihovoj degradaciji.

#### 3.4.2.2. NATRIJUM-SULFIT

Natrijum-sulfit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  su kao elektron-donorski fotosenzitizer koristili Galadi *et al.* [113] koji su ispitivali degradaciju hloraromatičnih pesticida hloroneba i MCPA metil estra u smeši metanol/voda. Posle 7 h postignuta je 95 % dehlorinacija hloroneba, a posle 2 h postignuta je potpuna konverzija MCPA metil estra. Na osnovu dobijenih rezultata autori su zaključili da prisustvo elektron-donorskih supstanci vodi povećanju brzine dehalogenacije haloaromatičnih pesticida.

#### 3.4.2.3. DIETIL-AMIN

Dietil-amin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  koristili su kao senzitizer Lin *et al.* [114] pri vodenoj fotolizi anilid herbicida butahlora i oksadiazol herbicida oksadiazona u prisustvu sunčeve svetlosti. Njihovi rezultati su pokazali da se degradacija oba jedinjenja značajno povećava u prisustvu ovog senzitizera u odnosu na reakcije koje se dešavaju bez njegovog prisustva.

#### 3.4.2.4. CIKLODEKSTRINI

Fotodegradacija organofosfornih pesticida je proučavana u vodi koja je sadržala huminske supstance [115]. Kad su ispitivači koristili i ciklodekstrine primetili su da je došlo do značajnog povećanja brzine degradacije. Zaključili su da se ovakvo delovanje ciklodekstrina može pripisati efektu koji uključuje osobinu ciklodekstrina da katalizuju interakcije pesticida sa radikalima generisanim pomoću fotosenzitizirajućih huminskih kiselina koje su "zarobljene" u ciklodekstrinima.

#### 3.4.2.5. BENGALSKO ROZE

Bengalsko roze reaguje sa molekulskim kiseonikom dajući singlet kiseonik  $^1\text{O}_2$ . Zato se smatra izvrsnim izvorom  $^1\text{O}_2$  koji može da izvrši oksidaciju raznih jedinjenja [116]. Bi *et al.*

[116] su proučavali fotosenzitivnu fotolizu cipermetrina, insekticida iz grupe piretroida u prisustvu tri različita fotosenzitizera, uključujući i bengalsko roze. Pokazali su da je brzina degradacije cipermetrina oko 1,6 puta veća u prisustvu ovog senzitizera.

Pajares *et al.* [117,118] su proučavali ulogu senzitizera bengalsko roze u degradaciji pirimidinskih fungicida u vodi, u metanol/acetonitril smeši i u acetonitril/voda smeši. Pokazali su da se visok nivo degradacije postiže u vodenim rastvorima a takođe i u alkalnim medijumima.

#### 3.4.2.6. TRIS(BIPIRIDIL)RUTENIJUM KOMPLEKSI

Primena tris-2,2'-bipiridilrutenijum(II)-peroksidisulfata kao senzitizera kod oksidativne fotodegradacije hloraromatičnog pesticida 4-hlorfenola proučavana je u radu [119]. Tris-2, 2'-bipiridilrutenijum(II) je fotosenzitizer koji je rastvorljiv u vodi, lako se imobilizuje u polimere, apsorbuje isključivo u vidljivoj oblasti (450 nm) i fluorescentan je na 620 nm. Pri fotoekscitaciji ekscitovano stanje katjona je suzbijeno pomoću  $S_2O_8^{2-}$  jona što dovodi do nastajanja jakih oksidanata  $Ru(bpy)_3^{3+}$  i  $SO_4^{\cdot-}$  jona. Fotodegradacija 4-hlorfenola je proučavana pomoću živine lampe srednjeg pritiska. Pokazano je da produženo izlaganje 4-hlorfenola svetlosti vodi da nastajanja  $CO_2$  i  $HCl$ . Predloženi mehanizam reakcije obuhvata nastajanje radikal-katjona i fenoksil-radikala.

Lobedank *et al.* [120] su proučavali fotosenzitivnu fotokatalizovanu oksidaciju triazinskih herbicida pomoću prirodne sunčeve svetlosti. Kao senzitizeri su korišćeni tris(bipiridil)rutenijum kompleksi adsorbovani na  $TiO_2$ . Autori su diskutovali termodinamičke i kinetičke parametre ovog fotoosetljivog procesa i pokazali da je efikasnost senzitizacije najverovatnije povezana sa adsorpcijom senzitizera i triazina na  $TiO_2$ .

#### 3.4.2.7. METILENSKO PLAVO

Metilensko plavo je po hemijskom sastavu tetrametil-tionin-hlorid i predstavlja osnovnu boju triazinske grupe boja. Koristi se kao oksidaciono-redukcioni indikator u hemiji i biologiji [121] i kao senzitizer u reakcijama fotoooksigenacije [122]. Fotoredoks ponašanje metilenskog plavog zavisi od reakcionog medijuma [123]. Vrlo je pogodan kao senzitizer za tretmane zagađivača životne sredine zbog svoje velike efikasnosti, niske cene i niske toksičnosti [124]. Watts *et al.* [124] su ispitivali uticaj pH na indirektnu fotolizu različitih herbicida i pokazali da je metilensko plavo bolji senzitizer u reakcijama koje se odvijaju na pH vrednostima većim od 8,0. Isti autori su proučavali fotoooksidaciju pesticida bromacila i terbacila koristeći



metilensko plavo kao senzitizer i postavili su inženjerske kriterijume za konstrukciju reaktora za tretman zagađivača [125].

Bi *et al.* [116] su proučavali fotosenzitivnu fotolizu cipermetrina, insekticida iz grupe piretroida u prisustvu tri različita fotosenzitizera koji produkuju singlet kiseonik  $^1\text{O}_2$ : metilensko plavo, bengalsko roze i riboflavin. Pokazali su da je u prisustvu metilenskog plavog brzina degradacije cipermetrina oko 1,8 puta veća u odnosu na reakciju koja se odvija bez prisustva senzitizera. Takođe su pokazali da je metilensko plavo u reakciji fotolize cipermetrina nešto efikasniji senzitizer od bengalskog roze a značajno efikasniji od riboflavina.

Nubbe *et al.* [126] su proučavali direktnu i senzitivnu fotooksidaciju heksahlorciklopentadiena (koji je jedan od intermedijata u proizvodnji ciklodien pesticida) na 3 različite pH vrednosti: 7,4, 9,2 i 11,0 u prisustvu  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ili  $2 \text{ mg L}^{-1}$  metilenskog plavog kao senzitizera. Uzorci su izlagani svetlosti 0, 1, 2, 4 i 7 h. Njihovi rezultati su pokazali da u prisustvu metilenskog plavog nema značajnijeg povećanja brzine reakcije u odnosu na brzinu reakcije bez senzitizera. Takođe su pokazali da pH vrednost nema velikog uticaja na ponašanje senzitizera i na brzinu degradacije pesticida. Međutim, prisustvo metilenskog plavog utiče na sastav fotoprodukata.

Yao *et al.* [54] su proučavali fotodekompoziciju metalaksila u dejonizovanoj vodi pomoću 30 W germicidalne lampe, u trajanju od 1-5 dana koristeći različite početne koncentracije metalaksila. Uočili su da dodatak metilenskog plavog kao senzitizera nema značajnijeg uticaja na razlaganje metalaksila.

#### 3.4.2.8. RIBOFLAVIN

Riboflavin  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$  je vitamin  $\text{B}_2$  i pojavljuje se prirodno u vodenim resursima a u fotooksidacijama može učestvovati pomoću dva mehanizma [116]. Poznato je da se u prisustvu riboflavina kao senzitizera povećava fotodegradacija mnogih jedinjenja u vodenim rastvorima [127,128].

Watts *et al.* [124] su ispitivali uticaj pH vrednosti na indirektnu fotolizu različitih herbicida i pokazali da optimalna pH vrednosti za riboflavin zavisi od prirode supstrata. Isti autori su proučavali fotooksidaciju pesticida bromacila i terbacila koristeći riboflavin kao senzitizer i postavili su inženjerske kriterijume za konstrukciju reaktora za tretman zagađivača [125].

Nubbe *et al.* [126] su proučavali direktnu i senzitivnu fotooksidaciju heksahlorciklopentadiena (koji je jedan od intermedijata u proizvodnji ciklodien pesticida) na

tri različite pH vrednosti: 5,0, 7,4 i 9,2 u prisustvu 5 mg L<sup>-1</sup> ili 10 mg L<sup>-1</sup> riboflavina kao senzitizera. Uzorci su izlagani svetlosti 0, 1, 2, 4 i 8 h. Njihovi rezultati su pokazali da su u prisustvu 5 mg L<sup>-1</sup> riboflavina najbolji rezultati dobijeni na pH = 9,2 a u prisustvu 10 mg L<sup>-1</sup> najbolji rezultati su postignuti na pH = 5,0. Takođe su pokazali da je riboflavin efikasniji senzitizer ako se koristi pri nižoj koncentraciji i da se brzina degradacije heksahlorciklopentadiena povećava više od dva puta u prisustvu 5 mg L<sup>-1</sup> riboflavina.

Cui *et al.* [129] su ispitivali riboflavin-fotosenzitivnu degradaciju herbicida atrazina (koncentracija 0, 0,01, 0,05 i 0,1 mM) u površinskoj svežoj vodi koja se nalazi u prirodi. Njihovi rezultati su pokazali da se u prisustvu 0,1 mM riboflavina razgradnja atrazina značajno povećava i da se više od 80 % atrazina u prirodnoj vodi razloži u toku 72 h. U odsustvu riboflavina u toku 72 h nije konstatovana degradacija atrazina.

Yao *et al.* [54] su proučavali fotodekompoziciju metalaksila u dejonizovanoj vodi pomoću 30 W germicidalne lampe, u trajanju od 1-5 dana koristeći različite početne koncentracije metalaksila. Uočili su da dodatak riboflavina kao senzitizera nema značajnijeg uticaja na razlaganje metalaksila.

Clapes *et al.* [110] su ispitivali fotodegradaciju herbicida MCPA koristeći hlorofil, antrahinon i riboflavin kao senzitizere. Njihovi rezultati su pokazali da je jedino u prisustvu riboflavina konverzija MCPA u fotoprodukte bila značajna.

Bi *et al.* [116] su proučavali fotosenzitivnu fotolizu cipermetrina, insekticida iz grupe piretroida u prisustvu tri različita fotosenzitizera koji produkuju singlet kiseonik <sup>1</sup>O<sub>2</sub>: metilensko plavo, bengalsko roze i riboflavin. Pokazali su da je u prisustvu riboflavina brzina degradacije cipermetrina oko 1,2 puta veća u odnosu na reakciju koja se odvija bez prisustva senzitizera. Takođe su pokazali da je u ovoj reakciji riboflavin manje efikasan senzitizer u odnosu na bengalsko roze i metilensko plavo.

#### 3.4.2.9. ACETON

Aceton (ACE) koji se u fotohemijским procesima često koristi kao senzitizer može da učestvuje u fotoosetljivim degradacijama zagađivača (P) na sledeći način [130]:



Ako aceton poseduje visok sadržaj energije u triplet stanju (330,7-343,3 kJ/M) [131] sudar između triplet acetona (to jest ACE\*) i zagađivača (P) može ostvariti energetski transfer posle

ekscitacije acetona izazvane njegovim izlaganjem uticaju UV svetlosti i kao rezultat ovoga javiće se degradacija zagađivača P [130]. Takođe je poznato da se aceton vraća u početno stanje posle energetskog transfera. Stoga, u praksi je moguće izdvajanje acetona ako se primeni odgovarajući proces njegove ekstrakcije ili prečišćavanja [132].

Meallier *et al.* [93] su proučavali direktnu i fotosenzitivnu fotolizu karbamatnog pesticida karbetamida u vodi, etanolu, metanolu i vodi koja sadrži 1% acetona koristeći svetlost talasne dužine 290 nm. Pokazali su da je fotoliza najefikasnija (oko 9 %) u vodenom acetonu. U prisustvu acetona kao senzitizera fotoliza je oko 2,5 puta brža od fotolize u čistoj vodi, oko 2,3 puta je brža od fotolize u etanolu i oko 2,1 je brža od fotolize u metanolu.

Yao *et al.* [54] su ispitivali fotodekompoziciju metalaksila u dejonizovanoj vodi pomoću 30 W germicidalne lampe, u trajanju od 1-5 dana koristeći različite početne koncentracije metalaksila (5, 10, 20, 30, 40 i 50 mg L<sup>-1</sup>). Njihovi rezultati su pokazali da je ozračivanje reakcionog rastvora metalaksila koncentracije 10 mg L<sup>-1</sup> u toku 48 h u prisustvu 1 % acetona kao senzitizera na pH = 6,8 dovelo do razlaganja 67 % metalaksila (poluvreme razgradnje je iznosilo 30 h). Za razliku od ovoga, fotoliza metalaksila (bez acetona) dovela je do razlaganja samo 47 % pesticida a poluvreme života metalaksila je iznosilo 61 h.

Liu i Li [47] su proučavali fotolizu insekticida spinosina A i D na 300 nm, u destilovano-dejonizovanoj vodi bez prisustva acetona i u prisustvu 0,1 mM acetona kao senzitizera. Brzina reakcije degradacije spinosina A u vodi sa senzitizerom bila je 8,2 puta brža u odnosu na vodu bez senzitizera, a brzina reakcije degradacije spinosina D u vodi sa senzitizerom bila je čak 17,4 puta brža u odnosu na vodu bez senzitizera.

Durand *et al.* [133] su ispitivali fotodegradaciju organofosfatnog insekticida fenitrotiona u destilovanoj i veštačkoj morskoj vodi koristeći simuliranu sunčevu svetlost. Direktna fotoliza je bila jako spora i posle 3 h ozračivanja nisu nastali nikakvi degradacioni produkti fenitrotiona. Kada je vodi kao fotosenzitizer dodato 20 % acetona registrovano je prisustvo različitih fotoprodukata fenitrotiona.

Burkhard [134] je ispitivao fotolizu tri triazinska herbicida: atrazina, atratona i ametrina u vodi pomoću svetlosti talasne dužine veće od 290 nm i u prisustvu 1 % acetona kao senzitizera. Dobijeni rezultati su pokazali da je reakcija strogo senzitizedna acetonom i da u prisustvu acetona nastaju različiti fotoprodukti.

Korte *et al.* [135] su proučavali fotodegradaciju pet nekomercijalnih zasićenih atrazinskih jedinjenja sa pesticidnom aktivnošću u vodi koja je sadržala 5 % acetona kao senzitizera koristeći živinu lampu. Rezultati koje su dobili su pokazali da je fotodegradacija efikasnija u prisustvu acetona.

Mushtaq *et al.* [103] su ispitivali fotolizu insekticida emamectin benzoata u vodenom rastvoru puferovanom na pH = 7,0 koji ja sadržao 1 % acetona kao senzitizera, koristeći sunčevu svetlost ili ksenonovu lampu. U oba slučaja degradacija pesticida je bila brža u prisustvu acetona i trajala je 24 h u prisustvu sunčeve svetlosti a 12 h u prisustvu ksenonove lampe.

#### 3.4.2.10. HUMINSKE I FULVINSKE KISELINE

Azzouzi *et al.* [136] su proučavali fotodegradaciju imidazolinskog herbicida imazapira u vodi na pH = 7,0 u prisustvu simulirane sunčeve svetlosti i huminskih kiselina. Koristili su različite odnose imazapira i huminskih kiselina (1:0,1, 1:0,5 i 1:1). Reakcije fotolize su bile prvog reda a u prisustvu huminskih kiselina brzina degradacije imazapira se smanjivala.

Kamiya i Kameyama [137] su ispitivali fotohemijski uticaj huminskih kiselina na degradaciju različitih organofosfornih pesticida: bensulida, diazinona, fenitrotiona, fentiona, izofenvosa, izoksationa, malationa i parationa. Autori su dali tumačenje da senzitivirajući uticaj huminskih supstanci zavisi od afiniteta vezivanja pesticida za izvor radikala kod huminskih materija. Takođe su pokazali da joni metala koji imaju paramagnetne osobine inhibiraju degradaciju organofosfornih pesticida senzitiviranih huminskim kiselinama [115].

Hustert i Moza [138] su proučavali vodenu degradaciju fenilamid fungicida karboksina i oksikarboksina u prisustvu huminskih i fulvinskih supstanci i neorganskih sastojaka zemljišta koristeći živinu lampu visokog pritiska i ksenonovu lampu kao izvore svetlosti. Njihovi rezultati su pokazali da prisustvo huminskih i fulvinskih materija povećava fotodegradaciju, naročito tako što se formiraju reaktivna jedinjenja kiseonika kao što su singlet kiseonik i hidroksil-radikali.

Pored gore navedenih autora i drugi autori su opisali sposobnost huminskih kiselina kao fotosenzitizera koji mogu da pomognu fotooksidaciju raznih zagađivača. Canonica i Freiburghaus [107] su opisali povećanje fotodegradacije fenola u prisustvu huminskih kiselina, a Aguer *et al.* [92,104] su opisali povećanje fotodegradacije pesticidnih jedinjenja monurona i fenurona fotosenzitiviranih pomoću huminskih kiselina izolovanih iz zemljišta.

### 3.5. VIŠI OKSIDACIONI PROCESI (ADVANCED OXIDATION PROCESSES)

Uklanjanje opasnih organskih zagađivača (uključujući pesticide) iz vodenih resursa ispituje se neprestano i predlažu se mnogi hemijski postupci. Hemijski procesi koji mogu razoriti zagađivače bez prethodne ekstrakcije su realna alternativa fizičkim metodama. Viši oksidacioni procesi (AOPs), predstavljaju jednu od takvih hemijskih tehnologija [35-37,42,43,51,139-152].

Postoji više definicija AOPs. Prema [140], AOPs su potpuno oksidativne degradacione reakcije u kojima se organski radikali generišu ili pri fotolizi organskih jedinjenja ili pomoću reakcija sa hidroksil-radikalom. Nastali intermedijarni radikali kasnije reaguju sa rastvorenim molekulskim kiseonikom i preko peroksil-radikala i peroksida sveobuhvatno povećavaju degradacioni proces i konačno dovode do kompletne mineralizacije [140]. Idealno, krajnji produkti ovih procesa su ugljen(IV)-oksid, voda i neorganske mineralne soli [51]. Iako AOPs podrazumevaju korišćenje različitih reakcionih sistema svi imaju jednu zajedničku karakteristiku: proizvodnju visoko-reaktivnih hidroksil-radikala [37,150].

Samo otpadne vode sa relativno malom hemijskom potrošnjom kiseonika (COD sadržaj  $\leq 5,0 \text{ g L}^{-1}$ ) su pogodne za tretiranje nekom od AOPs tehnika, dok vode sa većim COD sadržajem mogu zahtevati potrošnju veće količine skupih reaktanata [150]. Malato *et al.* [153] navode da je poželjno da COD bude manji od  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ .

Kao što je navedeno u Poglavlju 3.2., AOPs obuhvataju i katalitičke i fotohemijske metode koje kao oksidante koriste  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ili  $\text{O}_2$ . Aktivni oblik u ovim procesima je hidroksil-radikal  $\bullet\text{OH}$ , koji je ekstremno reaktivan i neselektivan oksidant za organske zagađivače [140,145,154,155]. Oksidacioni, tj. redukcionni potencijal hidroksil-radikala iznosi  $2,80 \text{ V}$  [156,157] i kada se generiše ovaj radikal reaguje sa većinom organskih jedinjenja, ili adicijom na dvostruku vezu, ili izdvajanjem vodonikovog atoma iz alifatičnog organskog molekula. Tako nastaju organski radikali koji dalje reaguju sa kiseonikom inicirajući seriju degradacionih oksidacionih reakcija koje vode do potpune mineralizacije organskih zagađivača [154,158].

Slobodni hidroperoksil-radikal  $\text{HO}_2\bullet$  i njegov konjugovani oblik  $\text{O}_2\bullet^-$  su takođe prisutni u degradacionom procesu ali su oni mnogo manje reaktivni od slobodnih hidroksil-radikala [159].  $\bullet\text{OH}$  radikali su izuzetno reaktivni i napadaju najveći deo organskih molekula sa konstantama brzine u intervalu od  $10^6$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [150,160]. Hidroksil-radikali reaguju sa

većinom organskih jedinjenja ili procesom odvajanja vodonika ili elektrofilnom adicijom na dvostruku vezu, a slobodni radikali dalje reaguju sa molekulskim kiseonikom dajući peroksil-radikal inicirajući pri tom niz reakcija oksidativne degradacije koje mogu dovesti do potpune mineralizacije vode koja se prečišćava [158].

Prema literaturnim podacima [42,140] hidroksil-radikal je kratkoživeći agens sa jako izraženim oksidacionim osobinama i može oksidisati organska jedinjenja na 3 načina: pomoću odvajanja vodonika, elektrofilnom adicijom na dvostruku vezu ili elektron-transfer reakcijom. Od navedenih hidroksil-radikal reakcija, proces odvajanja vodonika je glavni mehanizam u većini slučajeva [36,140]. Generisani organski radikali ( $R^\bullet$ ) mogu biti dalje oksidisani ili vodonik-peroksidom ili molekulskim kiseonikom i kao rezultat ovih reakcija mogu nastati ili hidroksil-radikali  $\bullet OH$  ili peroksil-radikali  $RO_2^\bullet$  [36,140]. Nizovi ovih reakcija mogu eventualno voditi do mineralizacije organskih jedinjenja u ugljen(IV)-oksid, vodu i neorganske jone [36]. U nekim slučajevima,  $\bullet OH$  radikali mogu reagovati između sebe dajući vodonik-peroksid, ili reagovati sa vodonik-peroksidom i formirati vodu i hidroperoksil-radikal  $HO_2^\bullet$ . Pored ove dve reakcije sa hidroksil-radikalima može doći i do dimerizacije dva organska radikala  $R^\bullet$  pri čemu nastaje neko organsko jedinjenje [36]. Hidroperoksil-radikal ( $HO_2^\bullet$ ) koji može nastati u toku AOPs ima mnogo manji oksidacioni potencijal i verovatno ne doprinosi oksidativnoj degradaciji organskih supstanci [140]. Ali zato vodonik-peroksid može reagovati kao "hvatač" (scavenger)  $\bullet OH$  radikala a takođe i kao njihov inicijator [161]. Bikarbonatni, karbonatni i fosfatni joni, kao i prirodne organske materije su takođe poznati kao "hvatači"  $\bullet OH$  radikala [162,163,164,165]. Reakcije u kojima učestvuju "hvatači"  $\bullet OH$  redukuju efikasnost hidroksil-radikala i na taj način snižavaju degradaciju organskih supstanci i smanjuju efikasnost svih AOPs procesa [36].

Fotohemijski AOPs su reakcije izazvane svetlošću, uglavnom oksidacione, koje se oslanjaju na proizvodnju hidroksil-radikala pomoću kombinacije sa dodatim oksidantima ili poluprovodnicima [37]. Izuzetak je jedino Vakuum ultraljubičasta fotoliza (VUV) [37] koja koristi veliku energiju zračenja koja efikasno interreaguje sa vodom i generiše primarne  $\bullet OH$  i  $\bullet H$  radikale [140]. Efikasnost degradacije fotohemijskih AOPs procesa se jako povećava upotrebom homogenih ili heterogenih fotokatalizatora [140], odakle proističe i jedna od uobičajenih podela AOPs procesa [37]:

- Homogeni procesi koji obuhvataju reakcije sa vodonik-peroksidom, ozonom ili neku od Fenton reakcija i koji se mogu odvijati ili bez prisustva zračenja ili u prisustvu UV, vidljivog, ili solarnog zračenja, i

• Heterogeni procesi koji se najčešće nazivaju heterogena fotokataliza, za koje je neophodno prisustvo zračenja i koji obuhvataju reakcije sa različitim katalizatorima od kojih su najpoznatije reakcije sa fotoaktivnim poluprovodnicima.

Heterogeni procesi najčešće koriste poluprovodnike ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$  i  $\text{ZnO}/\text{UV}$ ) za katalizu, dok se homogene fotohemijske reakcije ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ) koriste u jednofaznim sistemima [37].

Brzina i efikasnost AOPs degradacionih procesa koji su primarno bazirani na proizvodnji i reaktivnosti radikala-intermedijara zavise od energije koja je potrebna da bi se razorila hemijska veza u nekom jedinjenju i od koncentracije rastvorenog molekuskog kiseonika [140].

Viši oksidacioni procesi mogu se podeliti na razne načine. Jedna od podela AOPs je sledeća [145,166]:

1. Fotoliza (UV ili VUV)

2. Reakcije sa vodonik-peroksidom:

•  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$

• Fenton reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

• Fenton-like reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$  -čvrsto/ $\text{Fe}^{3+}$  -čvrsto

• foto-Fenton reakcije:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{UV}/\text{VIS}$

3. Reakcije sa ozonom:

• ozonizacija:  $\text{O}_3$

• fotoozonizacija:  $\text{O}_3 + \text{UV}$

• ozonizacija + kataliza:  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

4. Heterogena kataliza + UV i fotokataliza

Razgradnja različitih zagađivača pomoću reakcija sa hidroksil-radikalom predstavlja jednu od danas najčešće korišćenih fotohemijskih metoda. Degradacija pesticida i ostalih zagađivača primenom ovog postupka je efikasna i ekonomski isplativa, ali u nekim slučajevima mogu nastati reakcioni produkti koji su toksičniji od početnih supstanci pa se ova osobina smatra za jedan od nedostataka AOPs procesa [42].

Ipak, većina autora smatra da je glavni problem kod AOPs njihova visoka cena koja potiče od reagenasa kao što su ozon ili vodonik-peroksid, a isto tako i od korišćenja skupih veštačkih izvora svetlosti, pre svega od UV svetlosti [145,153]. Primena solarne energije, tj. solarnih AOPs tehnologija (onih koje koriste svetlost talasnih dužina većih od 300 nm) kod ovih procesa može pomoći da se problem skupe energije potrebne za proces realno umanja [145,153].

### 3.6. FOTOKATALIZOVANE DEGRADACIJE

#### 3.6.1. HETEROGENA FOTOKATALIZA-OSNOVNI POJMOVI I MEHANIZAM

Uprkos različitim definicijama samog pojma fotokatalize, poznati autori današnjice [167,168] smatraju da fotokatalitička degradacija označava ciklične fotoprocese u kojima se, na primer, pesticidi fotodegradiraju, ali spontana regeneracija katalizatora koja se kontinualno dešava dozvoljava dalju degradaciju pesticida sve dok se sav substrat, tj. pesticid ne razori. Većina organskih jedinjenja može ovako da se degradira, a krajnji produkti ove degradacije su neškodljiva neorganska jedinjenja [139]. Glavna prednost ovih procesa je potpuna mineralizacija većine organskih zagađivača [150,161]. Kada se radi o uklanjanju zagađivača koji su u niskim koncentracijama prisutni u vodi, fotokatalitički procesi pružaju puno prednosti od kojih su najvažnije: potpuna oksidacija organskih zagađivača u toku nekoliko časova, oksidacija zagađivača na nivou ppb, nema nastajanja policikličnih produkata i mogućnost korišćenja aktivnijih i ekonomski isplativijih katalizatora u specijalno konstruisanim reaktorima [51].

U fotokatalitičkim procesima najviše se koriste UV svetlost, sunčeva svetlost, simulirana sunčeva svetlost, a izvori svetlosti su najčešće živine lampe srednjeg pritiska, ksenonove lampe (za UV oblast i za simuliranu sunčevu svetlost), simulatori sunčeve svetlosti i parabolički reaktori [42]. Kao katalizatori se najčešće koriste:  $\text{TiO}_2$  [35,37,42,51,140,146,147,150-153,169-183],  $\text{ZnO}$  [169,181,184-187],  $\text{ZnS}$  [188],  $\text{CdS}$  [189],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [190],  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{WO}_3$  [191-194],  $\text{CN}^-$  [195],  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [196],  $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [197], niobium oksidi [198], lantanid tantalati (npr.  $\text{LnTaO}_4$ ) [199],  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  [200],  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [201]. Od navedenih katalizatora najčešće se koriste  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  u obliku prahova, suspenzija, ili inkapsulirani na nekim nosačima, na primer na zeolitnim nosačima. Katalizatori  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  se mogu koristiti sami ili zajedno sa  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , gvoždem [42].

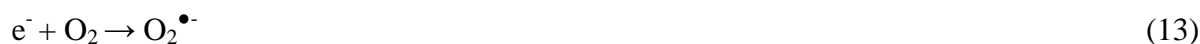
Izbor poluprovodnika je veoma važan jer on mora posedovati odgovarajuće osobine: zadovoljavajući energetska procep, netoksičnost, stabilnost prema koroziji, fizičke osobine značajne za njegovu katalitičku aktivnost i odgovarajuću cenu. U tabeli 1 su date karakteristike poluprovodnika koji se često koriste u fotokatalitičkim reakcijama [182]. Energija energetskog procepa (band gap energy) predstavlja energetsko razdvajanje između valentne i provodne trake (zone) poluprovodnika, a talasna dužina energetskog procepa je ona talasna dužina koja je potrebna da bi nastao par  $e^-/h^+$  [182].



**Tabela 1.** Osobine poluprovodnika koji se upotrebljavaju u fotokatalitičkim reakcijama [182]

Poluprovodnik	Energija energetskog procepa (eV)	Talasna dužina energetskog procepa (nm)
TiO <sub>2</sub>	3,2 (3,02)	380 (390)
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
ZnO	3,2	440 (390)
ZnS	3,7	336
WO <sub>3</sub>	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
CdO	2,1	590
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565

Heterogena fotokataliza se odvija na sobnim temperaturama a kiseonik neophodan za reakciju dobija se iz atmosfere. Zagađivač se adsorbuje na površini katalizatora, pod uticajem svetlosti se razlaže i finalni produkti (CO<sub>2</sub>, voda i mineralne soli) se desorbuju sa površine katalizatora što omogućava njegovo recikliranje. Osnovne jednačine heterogene katalize su sledeće [37,51,140,146,150,169,171,177-182]:



Nedostatak fotokatalizovanog procesa je što čestice katalizatora moraju biti uklonjene filtracijom, a to je spor i skup postupak i potrebni su specijalni mikrofilteri. Predložena je i sedimentacija čestica kao alternativni metod [37].

### 3.6.2. KINETIKA HETEROGENE FOTOKATALIZE

Brzina degradacije različitih organskih zagađivača primenom oksidacionih procesa heterogene fotokatalize može se predstaviti Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetičkim modelom [35,51,169,185,202-204], koji takođe obuhvata i adsorpcione osobine substrata na površini fotokatalizatora. Naime, brzina oksidacije zagađivača pomoću površinske reakcije proporcionalna je stepenu pokrivenosti površine katalizatora TiO<sub>2</sub> ili ZnO zagađivačem (uz pretpostavku da se na katalizatoru u većoj količini adsorbuje zagađivač nego proizvodi

fotodegradacije). L-H kinetički model prvi su predložili Turchi i Ollis [205] i prema njemu brzina reakcije  $R$  ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) može se izraziti jednačinom:

$$R = -dC/dt = k K_{ads} C_0 / (1 + K_{ads} C_0) \quad (14)$$

gde:  $t$  je vreme ozračivanja (min),  $k$  je konstanta brzine reakcije ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $K_{ads}$  je Lengmir-Hinšelvudova ravnotežna adsorpciona konstanta, tj. adsorpcioni koeficijent zagađivača na površini katalizatora  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) i  $C_0$  je početna koncentracija zagađivača ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Integracijom jednačine (14) dobija se sledeća jednačina:

$$\ln(C_0/C) + K_{ads}(C_0 - C) = k K_{ads} t \quad (15)$$

Jednačina (15) je zbir jednačina reakcije prvog i nultog reda, a njihov udeo u ukupnoj brzini neke reakcije je zavistan od početnih koncentracija reaktanata. Kada je početna koncentracija supstrata  $C_0$  vrlo mala (za milimolarne rastvore), izraz  $(C_0 - C)$  postaje zanemarljiv i tada se dobija jednačina:

$$\ln(C_0/C) = k K_{ads} t = k' t \quad \text{ili} \quad C = C_0 e^{-k' t} \quad (16)$$

Jednačina (16) izražava reakciju pseudo-prvog reda, a izraz  $k' = k K_{ads}$  predstavlja prividnu konstantu brzine reakcije pseudo-prvog reda [206-208]. Ova jednačina izražava linearnu zavisnost između  $\ln(C_0/C)$  i vremena ozračivanja  $t$ , a njen nagib predstavlja konstantu  $k'$ .

### 3.6.3. HETEROGENA FOTOKATALIZA U PRISUSTVU $\text{TiO}_2$

#### 3.6.3.1. TITAN(IV)-OKSID

Titan(IV)-oksid je bela čvrsta supstanca nerastvorna u vodi i ima sledeće fizička svojstva:

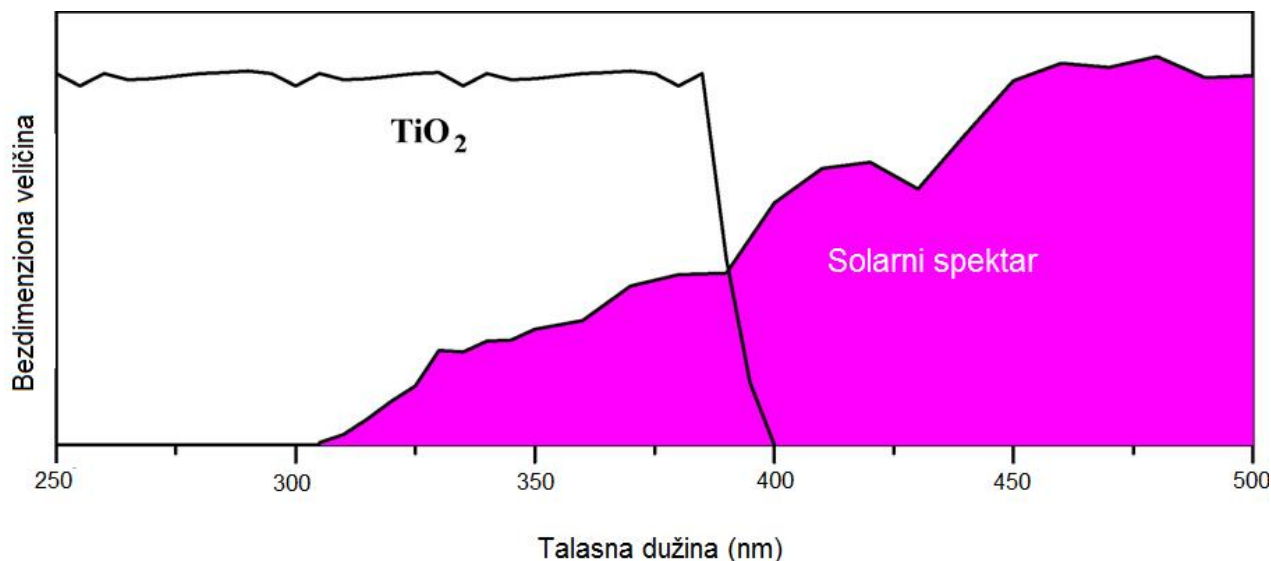
- CAS broj: 13463-67-7
- molarna masa:  $79,87 \text{ g mol}^{-1}$
- gustina:  $4,23 \text{ g cm}^{-3}$
- tačka topljenja:  $1870 \text{ }^\circ\text{C}$

Među poluprovodnicima koji se koriste  $\text{TiO}_2$  (slika 13) je jedan od najefikasnijih, najpopularnijih, najpoželjnijih i katalizator koji pruža najviše mogućnosti [179,180,183]. Takođe, katalizatori na bazi drugih oksida pomešanih sa  $\text{TiO}_2$  kao što su  $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$  [209],  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  [210], katalizatori kao što su  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  [211],  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  i  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  [212,213], kao i tanki filmovi na bazi titana [214,215] su vrlo dobri fotokatalizatori.



**Slika 13.** Titan(IV)-oksid (a) i kristalne modifikacije anataz (b) i rutil (c).

$\text{TiO}_2$  se javlja u obliku tri kristalne modifikacije: rutil (eng. *rutile*), anataz (eng. *anatase*) i brukit (eng. *brookite*) [172]. Prva dva oblika imaju slične hemijske i fizičke karakteristike, ali je njihovo ponašanje u prisustvu svetlosti veoma različito. Anataz oblik (piramidalnog kristalnog oblika) je stabilniji i aktivniji kao fotokatalizator u procesima oksidacije, dok je rutil (igličastog oblika) pogodniji za rad u bliskoj UV oblasti (350-400 nm) jer poseduje manji energetski procep (3,0 eV) od anataz modifikacije (3,2 eV) [216]. Mnogo je efikasniji proces sa korišćenjem forme anataz i zato se ona najčešće koristi u fotohemijским UV procesima, a rutilni oblici imaju nisku fotoaktivnost i visok indeks refrakcije i koriste se kao pigmenti za izbeljivanje papira i boja [217].  $\text{TiO}_2$  je najčešće korišćen fotokatalizator za degradaciju pesticida u vodi jer ima visoku katalitičku aktivnost, nije toksičan, poseduje hemijsku i biološku stabilnost, oksidacionu snagu fotogenerisanih šupljina [175], stabilan je u odnosu na fotokoroziju, nerastvoran je u vodi, kiselinama i bazama, oksidacija do  $\text{CO}_2$  je potpuna, niske je cene i pogodan za rad [51]. Njegov apsorpcioni spektar se preklapa sa solarnim spektrom (slika 14) i to otvara mogućnost za korišćenje solarne energije kao izvora zračenja [182]. Takođe,  $\text{TiO}_2$  je poluprovodnik od specijalnog interesa koji može koristiti prirodnu (solarnu) UV svetlost jer poseduje pogodno energetsko razdvajanje između svojih valentnih i provodnih zona (traka) koje može biti prevaziđeno energetskim sadržajem solarnog fotona ( $390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$ ) [182].



**Slika 14.** TiO<sub>2</sub> absorpcioni spektar i solarni spektar [182].

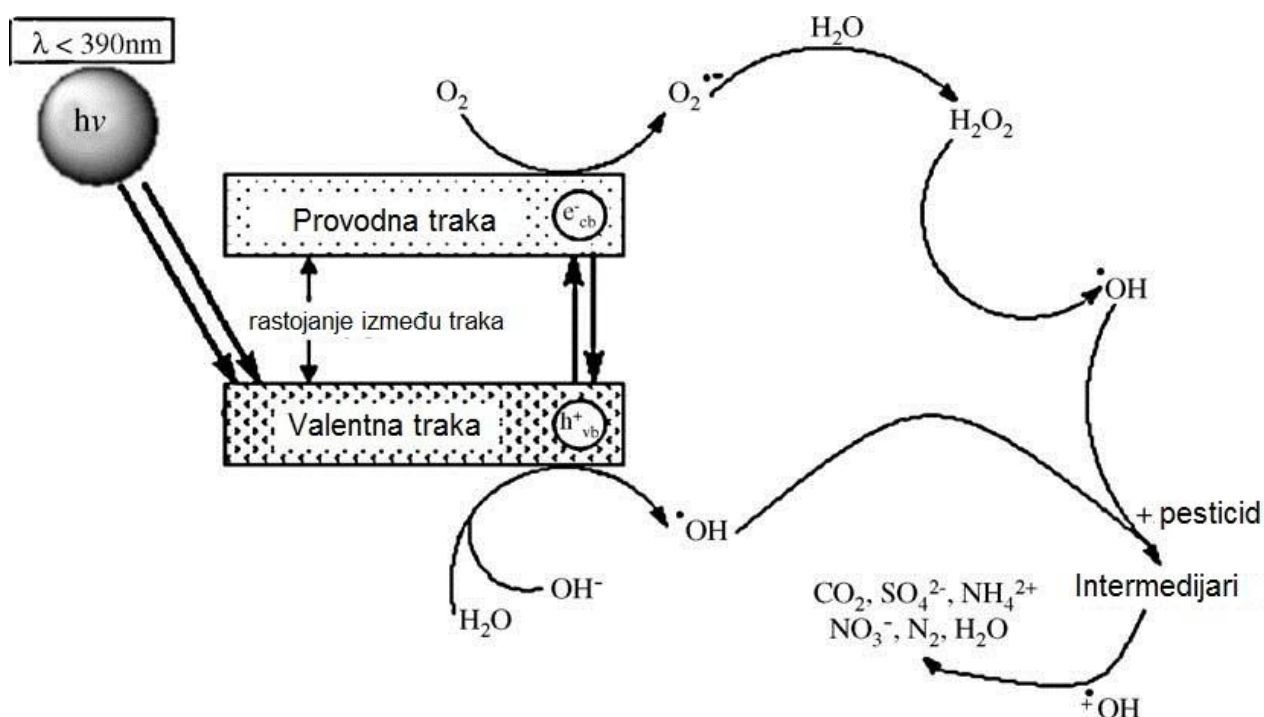
Prednost TiO<sub>2</sub> je u tome da se može koristiti i kao fiksirani katalizator i u obliku suspenzije. Fine čestice katalizatora mogu da budu ili dispergovane u vodenom rastvoru ili vezane za pokretan ili nepokretan nosač. Za imobilizaciju se najčešće koriste jedinjenja bazirana na SiO<sub>2</sub>, kao što su: kvarcna optička vlakna, staklena vlakna, mikroporozne celulozne membrane, ali i gline, monoliti, zeoliti. Na aktivnost katalizatora mogu uticati: promene u strukturi energetskih traka TiO<sub>2</sub> stvaranjem hemijskih veza sa nosačem i/ili malom veličinom čestica u filmu, izmena kristalne strukture katalizatora, smanjenje aktivne površine katalizatora aglomeracijom čestica i vezivanjem katalizatora za nosač i hvatanje čestica katalizatora u mikropore nosača gde radijacija ne prodire [177].

Posebna vrsta TiO<sub>2</sub> je forma TiO<sub>2</sub>-P25 (Degussa). Sadrži anataz i rutil u odnosu 3:1. Transmisiona elektronska mikroskopija je pokazala da su anatas i rutil međusobno razdvojeni, praveći aglomerate. Veličina čestica anataz i rutil su 85 i 25 nm. Za TiO<sub>2</sub>-P25 je poznato da je odličan i velike efikasnosti, a to se objašnjava činjenicom da rutil i anataz u disperziji deluju sinergijski (anataz predstavlja nosač za rutil). Takođe, prema [218,219] poseduje veliku fotokatalitičku aktivnost zahvaljujući sporijoj rekombinaciji elektrona i šupljina koja potiče od pogodnog odnosa anataz i rutil forme. Prema [182, 220] Degussa-P25 je postao standard. Tipično sadrži 70:30 anataz:rutil mešavine, nije porozan, BET površina je  $55 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , prosečna veličina čestica iznosi 30 nm i poseduje značajno veću katalitičku aktivnost od većine ostalih komercijalno dostupnih oblika TiO<sub>2</sub> [220]. Činjenica je da neki drugi poluprovodnici, npr. CdS ili GaP apsorbiraju duže frakcije solarnog spektra (tabela 1) i mogu formirati hemijski aktivne površinski vezane intermedijare, ali, na žalost, ovi se katalizatori

degradiraju u toku neprestanih heterogenih katalitičkih ciklusa dajući toksične finalne produkte [182].

### 3.6.3.2. MEHANIZAM HETEROGENE FOTOKATALIZE U PRISUSTVU $\text{TiO}_2$

U literaturi koja se bavi proučavanjem fotokatalize i katalizatora  $\text{TiO}_2$  može se pronaći puno podataka o mehanizmu heterogene fotokatalize [37,51,140,146,150,169,171,177-182]. Energetska traka  $\text{TiO}_2$  nalazi se između 3,0 i 3,2 eV što odgovara talasnim dužinama od 376 do 400 nm što znači da se on može aktivirati talasnim dužinama iz bliske UV oblasti zračenja, takođe i svetlosnim zracima prisutnim u jednom delu solarnog spektra. Fotoni koji poseduju energiju  $h\nu \leq 400 \text{ nm}$  mogu iz valentne trake  $\text{TiO}_2$  da izbace elektrone koji prelaze u provodnu traku ostavljajući tako za sobom elektronske šupljine (praznine, vakancije). Tako se ozračivanjem vodenog rastvora  $\text{TiO}_2$  (slika 15) svetlosnim izvorom energije jednake ili veće od energije razmaka elektronskih traka ( $E_g = 3,0 - 3,2 \text{ eV}$  za  $\text{TiO}_2$ ), elektroni ( $e^-$ ) eksituju iz valentne u provodnu traku, formirajući pozitivno naelektrisane šupljine u valentnoj traci ( $h^+$ ). Tako nastaju pobuđene vrste odnosno parovi elektron-šupljina ( $e^- + h^+$ ), elektroni ( $e^-$ ) u provodnoj traci i šupljine ( $h^+$ ) u valentnoj traci poluprovodnika (slika 15).



Slika 15. Generalni mehanizam fotokatalize [185].

Pobuđeni elektroni i šupljine se mogu rekombinovati (uz disipaciju energije), učestvovati u redoks reakcijama sa elektron donorskim ili elektron akceptorskim uzorcima (hidroksilnim jonima, molekulima vode, rastvorenim molekulima kiseonika, organskim molekulima i metalnim jonima) (slika 15) koji su adsorbovani na površini poluprovodnika, a mogu samo biti u okolini čestice u dvoslojnom električnom omotaču [177]. Da bi se odigrala fotokatalitička reakcija potrebno je onemogućiti rekombinaciju elektrona i šupljina. To se postiže tako što elektroni reaguju sa kiseonikom adsorbovanim na površini katalizatora ili rastvorenim u vodi redukujući ga do superoksidnog radikal anjona  $O_2^{\bullet-}$ , a šupljine reaguju sa molekulima vode i hidroksilnim grupama koji su takođe adsorbovani na površini katalizatora [51].

Šupljine ( $h^+$ ) iz valentne trake poseduju veliku oksidacionu moć i u reakciji sa vodom i  $OH^-$  jonima adsorbovanom na površini katalizatora (slika 15) stvaraju hidroksil-radikale  $\bullet OH$  koji reaguju sa organskim jedinjenjima i mogu oksidovati većinu organskih jedinjenja do krajnjih produkata, ugljen(IV)-oksida, vode i neorganskih jona [37,51]. Takođe, elektroni ( $e^-$ ) iz provodne trake mogu redukovati adsorbovani kiseonik koji potiče iz vazduha (slika 15) i formirati peroksidne radikalske anjone (npr.  $O_2^{\bullet-}$ ) koji kasnije mogu formirati  $\bullet OH$  radikale preko različitih puteva.

Uporedo sa odvijanjem procesa oksidacije zagađivača pomoću  $\bullet OH$  radikala, peroksidni radikali (visokooksidacione vrste) su takođe raspoloživi u procesu heterogene  $TiO_2$  fotodekompozicije organskih substrata [51]. Elektroni iz provodne trake takođe mogu direktno reagovati sa zagađivačima preko redukcionih procesa [51], a pod određenim uslovima fotogenerisane šupljine iz valentne trake mogu direktno oksidisati organska jedinjenja [51].

Jedan od predloženih mehanizama  $TiO_2$  fotokatalize je sledeći [51]:



Karkmaz *et al.* [179], Daneshvar *et al.* [180] i Gomes da Silva *et al.* [183] predložili su sledeći mehanizam TiO<sub>2</sub> fotokatalize:

a) absorpcija odgovarajućih fotona pomoću titana ( $h\nu \geq E_g = 3,2 \text{ eV}$ ):



b) jonosorpcija pomoću kiseonika:



c) neutralizacija OH<sup>-</sup> grupa u <sup>•</sup>OH radikale pomoću fotošupljina:



d) oksidacija organskih reaktanata preko neprestanih napada <sup>•</sup>OH radikala:



e) ili direktnom reakcijom sa šupljinama:



Kao primer poslednje reakcije, šupljine mogu generisati CO<sub>2</sub>:



### 3.6.4. HETEROGENA FOTOKATALIZA U PRISUSTVU ZnO

#### 3.6.4.1. CINK(II)-OKSID

Cink(II)-oksid (slika 16) je bela, praškasta, čvrsta supstanca gotovo nerastvorna u vodi, ali rastvorna u kiselinama i bazama sa kojima gradi soli. ZnO ispoljava piezoelektrični efekat, luminiscentan je (menja boju iz bele u žutu kada se zagreje, a kada se ohladi ponovo postaje beo) i osetljiv je na svetlost. U prirodi se javlja kao mineral cincit heksagonalne kristalne strukture. Koristi se kao pigment u bojama, a pošto apsorbuje UV svetlost i u kremama i losionima za sunčanje. Ima sledeća fizička svojstva:

- CAS broj: 1314-13-2
- molarna masa: 81,41 g mol<sup>-1</sup>

- gustina: 5,606 g cm<sup>-3</sup>
- tačka topljenja: 1975 °C
- rastvorljivost u vodi: 1,6 g L<sup>-1</sup> (na 28 °C)

ZnO se takođe puno koristi kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama i zaslužuje puno pažnje zbog dobrih osobina koje ispoljava u degradaciji i mineralizaciji organskih zagađivača [184-186,221-224]. Pošto ZnO poseduje skoro identičnu energiju energetskog procepa (3,2 eV) kao i TiO<sub>2</sub> (tabela 1) može se reći da je njegov fotokatalitički kapacitet sličan onome koji poseduje TiO<sub>2</sub>. Glavna prednost ZnO u poređenju sa TiO<sub>2</sub> je što on može apsorbovati veće frakcije UV spektra i ta granica za ZnO iznosi 440 nm [182], odnosno 425 nm [185]. ZnO poseduje i veliki nedostatak jer kada se ozračuje UV svetlošću dolazi do njegove fotokorozije [187] i ova pojava je jedan od glavnih razloga koji dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti ZnO u vodenim rastvorima [225,226]. Međutim, uprkos ovom fenomenu neka istraživanja potvrđuju da ZnO pokazuje bolju efikasnost od TiO<sub>2</sub> u fotokatalitičkim degradacijama nekih boja u vodenim rastvorima [227,228]. Aktivna površina Merck ZnO koji se koristi u fotohemijskoj katalizi iznosi 9,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [181]. Efikasnost ZnO kao fotokatalizatora je potvrđena u nekim AOPs procesima [200,229-232], a takođe je proučavana i u fotodegradacijama pesticida [169,181,186, 233].



**Slika 16.** Cink(II)-oksid.

Usled samooksidacije ZnO podleže fotokoroziji [230,234,235]:

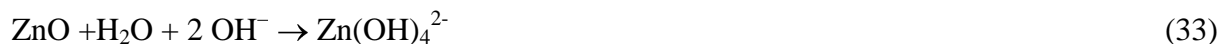


U kiselim sredinama ZnO pokazuje tendenciju ka rastvaranju [184]:





U jako alkalnoj sredini ZnO se može rastvoriti prema sledećoj reakciji [202]:



U vodenoj sredini je moguće i da dolazi do stvaranja sloja inertnog  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  na površini katalizatora pod dejstvom UV zračenja [236]:



Fotokorozija ZnO je kompletna na  $\text{pH} < 4$ , a do nje ne dolazi pri  $\text{pH} > 10$  [184].

#### 3.6.4.2. MEHANIZAM HETEROGENE FOTOKATALIZE U PRISUSTVU ZnO

Mehanizam heterogene fotokatalize u prisustvu ZnO (slika 15) je sličan mehanizmu u prisustvu  $\text{TiO}_2$  [228, 237] i može se prikazati sledećim reakcijama [146,184-186]:



### 3.6.5. PARAMETRI KOJI UTIČU NA KINETIKU HETEROGENE FOTOKATALIZE U PRISUSTVU $TiO_2$ I $ZnO$

Proučavanje uticaja različitih parametara na brzinu heterogene fotokatalize značajno je kako sa teorijskog aspekta tako i sa aspekta primene fotokatalizatora u realnim procesima prečišćavanja voda zagađenih različitim organskim zagađivačima.

#### 3.6.5.1. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE REAKTANATA

Početna koncentracija reaktanata ima veliki uticaj na efikasnost heterogene fotokatalize i kao što je rečeno u Poglavlju 3.6.2. može se predstaviti Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetičkim modelom koji daje zavisnost brzine degradacije od početne koncentracije reaktanata. Ova jednačina dobro opisuje heterogenu fotokatalizu u slučaju kada se ona odvija na površini čestica katalizatora. Međutim, kako oksidacioni proces odmiče sve manja i manja površina čestica  $TiO_2$  ili  $ZnO$  je pokrivena supstratom jer se zagađivač degradira [182]. Evidentno, kod potpunog razlaganja, brzina degradacije je nula i smanjenje brzine degradacije je očekivano sa povećanjem vremena ozračivanja [182]. Većina autora se slaže, da uz manje varijacije, izražavanje brzine fotomineralizacije organskih jedinjenja u prisustvu  $TiO_2$  ili  $ZnO$  prati L-H zavisnost. Stoga, iako L-H model nije perfektno objašnjenje mehanizma fotokatalitičkog procesa njegova pogodnost je generalno prihvaćena [182]. Malato *et al.* takođe predlažu korišćenje koncepta TOC (kao alternativu početnoj koncentraciji  $C_0$ ) umesto upotrebe L-H modela [182], što je naročito pogodno kod solarnih fotokatalitičkih reaktora.

Više istraživača je proučavalo uticaj početne koncentracije zagađivača na proces fotokatalize u prisustvu  $TiO_2$  ili  $ZnO$  kao katalizatora [146,178,180,185,186,202,233,238-245]. U svim slučajevima je nađeno da povećanje početne koncentracije zagađivača izaziva smanjenje brzine reakcije. Verovatno objašnjenje ovog fenomena je da dok početna koncentracija zagađivača raste sve više i više organske supstance se adsorbuje na čestice  $TiO_2$  ili  $ZnO$ , ali intenzitet svetlosti i vreme ozračivanja ostaju konstantni. Prema tome, broj  $\bullet OH$  radikala formiranih na površini katalizatora ostaje konstantan, relativni broj napada  $\bullet OH$  radikala na molekule zagađivača se smanjuje i iz ovog razloga se takođe i efikasnost fotodegradacije smanjuje [238]. Razni autori navode da, u slučaju kada se početna koncentracija zagađivača povećava, sve više i više molekula zagađivača se adsorbuje na površini čestica  $TiO_2$  što povećava njihovu koncentraciju na samoj površini čestice i dovodi do inhibirajućeg efekta u reakciji između molekula zagađivača i šupljina ili  $\bullet OH$  i  $O_2^{\bullet -}$  radikala usled nedostatka direktnog kontakta između njih [178,180, 202,238-244]. Takođe,

kako se početna koncentracija zagađivača povećava njegovi molekuli apsorbiraju svetlost i fotoni nikako ne dospevaju do površine fotokatalizatora a to smanjuje koncentraciju  $\bullet\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\bullet-}$  radikala, pa shodno tome efikasnost fotodegradacije slabi [180,239-249]. Otuda, kako se početna koncentracija zagađivača povećava zahtev za površinom katalizatora potrebnom za degradaciju se takođe povećava [250].

#### 3.6.5.2. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE KATALIZATORA

$\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  se u fotokatalitičkim procesima najčešće upotrebljavaju u obliku suspenzija i masa katalizatora (odnosno njihova masena koncentracija) je značajan činilac za ove reakcije [182]. Više istraživača je proučavalo uticaj mase, tj. koncentracije katalizatora  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  na proces fotokatalize. U svim slučajevima je potvrđeno da se sa povećanjem koncentracije katalizatora povećava i brzina reakcije, postiže se najveća brzina razlaganja pri određenoj koncentraciji katalizatora, a pri većim koncentracijama katalizatora od optimalne dolazi do smanjenja brzine reakcije [146,169,178,180,182,184-186,233,240,241,250]. Generalno, brzina fotomineralizacije raste sa povećanjem koncentracije katalizatora sve dok se ne postigne optimalna koncentracija, a ovaj limit za procese u reaktorima zavisi od geometrije i radnih uslova fotoreaktora [182]. Teorijski, dalje povećanje koncentracije katalizatora ne bi trebalo da utiče na efikasnost fotokatalize iz razloga što je sva dostupna svetlost već iskorišćena. Međutim, u praksi previše velika koncentracija  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  može dovesti do pojave agregacije čestica katalizatora što dovodi do smanjenja broja aktivnih mesta na površini katalizatora [184,185,251,252]. Ako su koncentracije katalizatora velike može doći i do povećanja zamućenosti rastvora i pojave da čestice katalizatora rasipaju svetlost što direktno dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje [184,253-255].

Pri koncentracijama katalizatora većim od optimalne slabi i intenzitet UV zračenja jer veća količina katalizatora umanjuje stepen prodiranja svetlosti, što dovodi do smanjenja brzine i efikasnosti degradacionog procesa [250, 256-258]. Još jedan od negativnih efekata koji se javlja usled viška čestica  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  je pretpostavljeno povećanje neprozirnosti suspenzije [258,259]. Takođe, povećanje količine katalizatora povećava broj aktivnih mesta na površini fotokatalizatora što dalje povećava broj  $\bullet\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\bullet-}$  radikala [146,178,186].

#### 3.6.5.3. UTICAJ pH VREDNOSTI RASTVORA

Uticaj pH rastvora na fotokatalitičke reakcije u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  je jako proučavan i o ovom fenomenu postoji puno podataka u literaturi [146,169,178,180,182,184-186,233,250,253]. pH rastvora je veoma važan činilac u heterogenim fotokatalitičkim

reakcijama koje se dešavaju u prisustvu  $\text{TiO}_2$  jer utiče na površinsko naelektrisanje katalizatora, a takođe i na veličinu agregata njegovih čestica i poziciju provodne i valentne trake katalizatora [182]. Rastvor u kome se odigrava heterogena fotokataliza je vrlo kompleksan i u njemu se oseća uticaj raznih faktora kao što su elektrostatičke interakcije između reaktanata i radikala koji nastaju tokom procesa, molekula rastvarača i površine poluprovodnika, a sve ovo utiče na pH vrednost rastvora. Bahnemann *et al.* [260] su pokazali da kiselo-bazne osobine površine metalnih oksida mogu imati značajan uticaj na njihovu fotokatalitičku aktivnost.

pH vrednost na kojoj površina nekog oksida nije naelektrisana naziva se izoelektrična tačka (zero point charge, ZPC, pH<sub>zpc</sub>). U literaturi se može pronaći više podataka o vrednosti izoelektrične tačke za  $\text{TiO}_2$ . Prema [261] ona iznosi oko 6,0, odnosno 6,5 [152], odnosno 5-6 [169], a za  $\text{TiO}_2$  Degusa P25 iznosi 6,8 [262]. Malato *et al.* [182] navode da vrednost izoelektrične tačke za  $\text{TiO}_2$  zavisi od metode kojom se katalizator proizvodi ( $4,5 < \text{pH}_{zpc} < \sim 7$ ). Ovo znači da je pri pH vrednostima višim od izoelektrične tačke, tj. u alkalnoj sredini površina njegovih čestica naelektrisana negativno ( $\text{TiO}^-$ ), a pri pH vrednostima nižim od izoelektrične tačke, tj. u kiseljoj sredini površina čestica  $\text{TiO}_2$  je naelektrisana pozitivno ( $\text{TiOH}_2^+$ ) [179,259,263]. Ovo se može predstaviti sledećim jednačinama:



Kako se pH smanjuje funkcionalne grupe se protonuju i proporcionalno ovome pozitivno naelektrisana površina  $\text{TiO}_2$  se povećava. Površinske grupe  $\text{TiO}_2$  su amfoternog karaktera. Ovaj fenomen utiče na adsorpciju reaktanata i na brzinu njihove degradacije tokom heterogene fotokatalize. Uticaj pH rastvora na fotokatalitičku reakciju se generalno može pripisati površinskom naelektrisanju  $\text{TiO}_2$  i njegovom odnosu sa jonskom formom organskog zagađivača (anjonska ili katjonska). Dolazi do elektrostatičkog privlačenja ili odbijanja između površine katalizatora i organskog molekula što vodi do povećanja ili snižavanja brzine razgradnje [169].

Izoelektrična tačka za ZnO je oko 9,0 [264] i iznad ove vrednosti površina čestica ZnO je, uglavnom, negativno naelektrisana. Kako se pH smanjuje funkcionalne grupe se protonuju i proporcionalno ovome pozitivno naelektrisana površina ZnO se povećava. Prema tome, električne osobine površine ZnO zavise od pH vrednosti disperzije [202,265]. Usled samooksidacije ZnO podleže fotokoroziji (jednačina 31) [202,234-236], u kiselim sredinama

pokazuje tendenciju ka rastvaranju (jednačina 32) [184,202,236], dok se u jako alkalnoj sredini takođe može rastvoriti (jednačina 33) [202,236]. Fotodekompozicija ZnO se dešava u kiseloj i neutralnoj sredini, a fotokorozija ZnO je kompletna na pH vrednostima nižim od 4 [184,230,263]. Na  $\text{pH} > 10$  nema fotokorozije ZnO i nastajanje  $\bullet\text{OH}$  radikala je zato efikasnije u alkalnoj sredini [258].

Ako se kao katalizator koristi ZnO pokazano je da efikasnost fotodegradacije može biti veća u kiseloj nego u alkalnoj sredini [184] što je povezano sa fotodekompozicijom i fotokorozijom ZnO [184,230,263]. Smanjenje fotokatalitičke degradacije u kiseloj sredini može biti izazvano rastvaranjem ZnO u kiseloj sredini [185]. Na višim pH vrednostima postoji višak  $\text{OH}^-$  jona koji pogoduju fotogenerisanju  $\bullet\text{OH}$  radikala [248,266,267]. Kiselo-bazna ravnoteža koja upravlja ponašanjem na površini metalnih oksida u vodi može se za ZnO predstaviti na sledeći način [234,268-270]:



Za ZnO je karakteristično da je početna brzina reakcije mala pri niskim ili visokim pH vrednostima zbog rastvaranja i fotorastvaranja ZnO [271]. ZnO pokazuje amfoterno ponašanje, odnosno u kiselim sredinama reaguje sa kiselinama i daje odgovarajuće soli, a u baznim sredinama može reagovati sa bazama i formirati komplekse poput  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

$\bullet\text{OH}$  radikali mogu nastati u reakciji između  $\text{OH}^-$  jona i pozitivnih šupljina. Pozitivne šupljine se smatraju glavnom oksidacionom vrstom na niskim pH vrednostima, dok se  $\bullet\text{OH}$  radikali smatraju predominantnom vrstom u oblastima neutralnih ili viših pH vrednosti [272,273]. Iz ovoga se može zaključiti da je u alkalnoj sredini lakše generisati više  $\bullet\text{OH}$  pomoću oksidacije više  $\text{OH}^-$  jona raspoloživih sa površine katalizatora  $\text{TiO}_2$  i ZnO što vodi do ubrzanja procesa fotokatalize [258,274-277].

Optimalni uslovi u kojima će doći do privlačenja između molekula pesticida i čestica katalizatora  $\text{TiO}_2$  ili ZnO trebalo bi da se nalaze u opsegu  $\text{pK}_a^{\text{pesticida}} < \text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ . Međutim, na ovo utiču i drugi prateći faktori o kojima je bilo reči [186]. Kod ZnO to su sve pojave objašnjene pomoću jednačina 31-34. Takođe, reakcije objašnjene pomoću jednačina 31 i 33 mogu se takmičiti po pitanju nastajanja  $\bullet\text{OH}$  radikala tako što snižavaju raspoloživost šupljina za oksidaciju pomoću vode ili  $\text{OH}^-$  jona adsorbovanih na površini katalizatora [186]. Iz svega izloženog može se zaključiti da efikasnost heterogene fotokatalize na različitim pH

vrednostima rastvora zavisi od bezbroj faktora i da je uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku fotodegradacije veoma komplikovan.

#### 3.6.5.4. UTICAJ INTENZITETA SVETLOSTI

Više istraživanja je potvrdilo da se sa povećanjem intenziteta svetlosti povećava stepen fotodegradacije i takođe da se povećava i procenat obezbojavanja zagađenih voda [178,185]. Imajući u vidu da UV svetlost generiše fotone koji su neophodni za transfer elektrona iz valentne u provodnu traku poluprovodnika i da je energija fotona povezana sa talasnom dužinom i sa sveukupnom energijom procesa, potpuno je jasno da su procesi heterogene fotokatalize zavisni od intenziteta svetlosti [185]. Brzina degradacije se povećava kada više svetlosti pada na površinu katalizatora i tada se produkuje i više hidroksil-radikala [178,247].

Za fotokatalitičke reakcije koje se odvijaju u prisustvu sunčeve svetlosti intenzitet svetlosti i njene ostale karakteristike spadaju u fundamentalne parametre ovih procesa [182].

#### 3.6.5.5. UTICAJ TEMPERATURE REAKCIJE

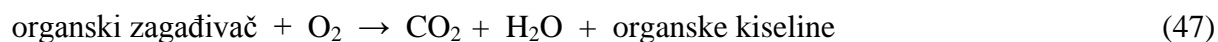
Mada heterogena fotokataliza koja se dešava u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  uobičajeno nije naročito zavisna od temperature ipak povećanje temperature pomaže reakciji da efikasnije konkuriše sa više ( $e^- + h^+$ ) rekombinacija i tako prouzrokuje povećanje brzine reakcije [247]. Evgenidiou *et al.* [169] navode da do povećanja fotooksidacije verovatno dolazi usled povećanja kolizione frekvencije molekula. Najverovatnije da je ozračivanje primarni izvor ( $e^- + h^+$ ) parova na sobnoj temperaturi iz razloga što je rastojanje između traka (eng. *band gap*) takođe veliko da bi moglo biti savladano pomoću termalne ekscitacije [278]. Zavisnost brzine reakcije fotokatalize od temperature najčešće se može prikazati Arenijusovom jednačinom [169,247]. Pera-Titus *et al.* [146] takođe navode da se sa povećanjem temperature obično povećava i brzina fotodekompozicije [146]. Temperaturni optimum za heterogene fotokatalitičke reakcije nalazi se u intervalu od 20 do 80 °C [182] pri čemu nije potrebno dodatno zagrevanje jer se ove reakcije aktiviraju pomoću fotona svetlosti i normalno se mogu odvijati na sobnoj temperaturi [182].

#### 3.6.5.6. UTICAJ ELEKTRON-AKCEPTORA

U Poglavljljima 3.6.3.2. i 3.6.4.2. opisani su mehanizmi heterogene fotokatalize u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ . Takođe je rečeno da je potrebno onemogućiti rekombinaciju elektrona i šupljina da bi se fotokatalitička reakcija odigrala. Mogućnost rekombinacije parova elektron-šupljina ( $e^- + h^+$ ) unutar svake čestice realno postoji, a pojačava se u odsustvu elektron-akceptora ili

elektron-donora [279]. Rekombinacija se, najčešće, sprečava razdvajanjem slobodnih nosilaca naelektrisanja i “hvatanjem“ elektrona pomoću elektron-akceptora što povećava efikasnost heterogene fotokatalize.

U fotokatalitičkim reakcijama prečišćavanja vode koje se odvijaju u prisustvu poluprovodnika TiO<sub>2</sub> i ZnO, zagađivači su, najčešće, organska jedinjenja i sveobuhvatni proces se može predstaviti sledećom jednačinom:



Iz gornje jednačine se može zaključiti da mineralizacija nije moguća bez prisustva molekulskog kiseonika [185] i zato je kiseonik neophodan za kompletnu mineralizaciju [182]. Više autora [280-282] je mišljenja da je parcijalni pritisak kiseonika presudan činilac u fotokatalitičkim reakcijama, tj. fotokataliza se uobičajeno izvodi u prisustvu kiseonika ili vazduha [257,282-286]. Takođe, prema mišljenju više autora [182,185,257,280] ograničenje brzine fotokatalitičke degradacije zavisi od rekombinacije fotogenerisanih (šupljina–elektron) parova. Kiseonik se adsorbuje na površinu katalizatora i na taj način sprečava proces rekombinacije prema sledećoj jednačini [257]:



Zato Rideh *et al.* [257] prepostavljaju da je brzina reakcije zavisna od mesta za adsorpciju koja su zauzeta kiseonikom i stoga adsorpcija kiseonika postaje ograničavajući faktor pri vrlo niskoj koncentraciji rastvorenog kiseonika.

Iz ovih razloga je molekulski kiseonik najčešće korišćen elektron-akceptor [185,] koji inicira nastajanje superoksidnog radikal anjona O<sub>2</sub><sup>•-</sup> prema reakciji (48). Nastali superoksidni radikal O<sub>2</sub><sup>•-</sup> u kiseloj sredini daje slobodni hidroperoksil-radikal HO<sub>2</sub><sup>•</sup>:



Slobodni hidroperoksil radikal HO<sub>2</sub><sup>•</sup> u procesu rekombinacije najčešće daje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, koji može predstavljati novi izvor <sup>•</sup>OH radikala:





Iz gornjih jednačina se vidi kakav uticaj na efikasnost heterogene fotokatalize može imati molekulski kiseonik.

Pored molekuskog kiseonika kao elektron-akceptor se mogu koristiti i  $\text{H}_2\text{O}_2$  [35,169,178,180,182,184,185,240,250],  $\text{KBrO}_3$  [218,279],  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [182,218,240,279] i  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [182,169,240,250].

Naročito je značajan  $\text{H}_2\text{O}_2$  [35,169,178,180,184,185,240,250], koji osim što je elektron-akceptor, tj. preuzima elektrone iz provodne trake i suzbija rekombinaciju parova ( $e^- + h^+$ ) (jednačina 51), predstavlja i izvor dodatnih hidroksil-radikala koji nastaju u reakciji sa elektronima iz provodne trake (jednačine 51 i 52) [169,178,180,184,185,250]:



Hidroksil radikali mogu nastati i direktnim ozračivanjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  UV svetlošću [180,184]:



Iz navedenih jednačina se može zaključiti da prisustvo  $\text{H}_2\text{O}_2$  povećava efikasnost fotokatalize jer  $\text{H}_2\text{O}_2$  služi kao izvor  $\bullet\text{OH}$  radikala.

Međutim, poznato je da je uloga  $\text{H}_2\text{O}_2$  u procesima heterogene fotokatalize dvojaka, odnosno da on povećava brzinu reakcije do određene granice, a posle toga se ponaša kao "hvatač"  $\bullet\text{OH}$  radikala ili šupljina iz valentne trake, što se dešava kada se u reakciju doda previše  $\text{H}_2\text{O}_2$  [140,178,180,184,185]. "Hvatanjem"  $\bullet\text{OH}$  radikala ili šupljina nastaju slobodni hidroperoksil-radikali  $\text{HO}_2^\bullet$  koji su mnogo slabiji oksidanti od  $\bullet\text{OH}$  radikala [266,287]:



Zato je poželjno ustanoviti optimalnu koncentraciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  u slučajevima kada se on koristi kao elektron-akceptor u procesima heterogene fotokatalize. Zaključuje se da uticaj elektron-akceptora na proces heterogene fotokatalize zavisi i od njihove koncentracije i od karakteristika zagađivača koji se razgrađuju.



Uticaj ostalih elektron-akceptora  $\text{KBrO}_3$  [218,279],  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [182,218,240,279] i  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [182,169,240,250] ogleda se u njihovoj ulozi "hvatača" elektrona (jednačine 56 i 57), pri čemu nastaju radikali  $\text{BrO}_2^\bullet$  i  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  koji su jaka oksidaciona sredstva:



Pokazano je da u prisustvu oksidanta  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dolazi do povećanja brzine reakcije heterogene fotokatalize pesticida dihlorvosa kada se kao katalizatori koriste i  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  [169], a takođe da u prisustvu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  jona dolazi do povećanja brzine degradacije plave tekstilne boje (eng. *Reactive blue 4*) [250].

#### 3.6.5.7. UTICAJ ETANOLA

Poznato je da su alkoholi, npr. metanol i etanol "hvatači"  $^\bullet\text{OH}$  radikala [180,184] i oni se uobičajeno i koriste "to quench  $^\bullet\text{OH}$ ". U svojim eksperimentima Daneshvar *et al.* [180,184] su ustanovili da mala količina dodatog etanola inhibira fotokatalitičku razgradnju azo boje (eng. *Acid red 14*) u vodi. Na osnovu ovih rezultata zaključili su da je reakcija mnogo sporija u prisustvu etanola i da  $^\bullet\text{OH}$  radikali igraju presudnu ulogu u fotokatalitičkoj oksidaciji. Sa povećanjem koncentracije etanola efikasnost razgradnje boje se smanjivala. Oni su isto tako pretpostavili da  $^\bullet\text{OH}$  nije jedina vrsta koja prouzrokuje degradaciju, već da postoje i druge vrste koje ne reaguju sa alkoholima. Zaključili su da su te vrste, najverovatnije, pozitivne šupljine  $\text{h}^+$  koje nastaju u ozračenom fotokatalizatoru i koje reaguju sa adsorbovanim zagađivačem (pesticid, boja, itd.) [180,184].

#### 3.6.5.8. UTICAJ NEORGANSKIH ANJONA

Ovaj fenomen su proučavali brojni istraživači iz razloga mogućnosti adsorpcije neorganskih anjona na površini fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  čime se vrši zarobljavanje šupljina i  $^\bullet\text{OH}$  radikala što dovodi do smanjenja brzine reakcije [35,185,186,250,287-290].

Prisustvo sulfata [152,233,288], hidrogenfosfata [289], fosfata [290], bikarbonata [152,185], karbonata [185,233,250], hlorida [152,233,250,290], nitrata [152] i drugih anjona koje se normalno nalaze u površinskim i podzemnim vodama smanjuje efikasnost fotodegradacije [35,140,150,185,186,233,250,290], a ova inhibicija nesumnjivo potiče od

njihove sposobnosti da reaguju kao “hvatači“ hidroksil-radikala prema sledećim jednačinama [140,250,287,291]:



Bikarbonati i karbonati takođe mogu blokirati aktivna mesta na površini ZnO što deaktivira katalizator [185]. Isto tako, generisani radikalski anjoni mogu oksidisati jedni druge, ali njihov oksidacioni potencijal je niži od oksidacionog potencijala  $\bullet\text{OH}$  radikala [185]. Povećanje ovih radikalskih frakcija u realnim vodama može dovesti do povećanja pH vrednosti voda (usled prisustva karbonatnih i bikarbonatnih jona) u odnosu na destilovanu vodu [186].

Smanjenje efikasnosti procesa fotodegradacije u prisustvu hloridnih jona može se objasniti kompetitivnom adsorpcijom [250,292] ili ponašanjem ovog anjona koji pokazuje ulogu “hvatača“ šupljina [250,293]:



Ovo je primer kompetitivne inhibicije između molekula pesticida i hloridnih jona. Dok se hloridni radikali stvaraju sporo, njihovo prevođenje u hloridne anjon radikale je momentalno. Mesta na površini katalizatora, na kojima inače normalno dolazi do adsorpcije i transfera elektrona sa pesticida, mogu biti blokirana anjonima kao što su hloridni joni koji se ne oksidišu već predstavljaju efektivne inhibitore u procesu detoksikacije [250].

Međutim, prema nekim autorima [152] određeni neorganski anjoni nemaju, praktično, nikakvog uticaja na brzinu procesa fotokatalize. Ovi autori su pokazali da dodatak nitratnih jona vrlo malo utiče na brzinu razlaganja insekticida metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$ .

### 3.7. DEGRADACIJE POMOĆU FOTO-FENTON REAKCIJA

#### 3.7.1. FOTO-FENTON REAKCIJA-OSNOVNI POJMOVI I MEHANIZAM

Posebno interesantna vrsta procesa jesu foto-Fenton procesi u kojima se, u prisustvu svetlosti, pomoću soli gvožđa aktivira vodonik-peroksid, pri čemu nastaje hidroksil radikal  $\bullet\text{OH}$  koji reaguje sa molekulom zagađivača [36,42,140,146,148,150,153,161-163,170,171,182,294-318]. U foto-Fenton procesima najviše se koriste UV svetlost (254 nm, 310 nm, 365 nm), prirodna sunčeva svetlost i simulirana sunčeva svetlost (330-580 nm), a izvori svetlosti su najčešće živine lampe srednjeg i visokog pritiska, fluorescentne lampe, simulatori sunčeve svetlosti i parabolički reaktori [42].

Fenton reakcija se zasniva na transferu elektrona između  $\text{H}_2\text{O}_2$  i nekog metala (gvožđe, bakar, mangan, hrom, kobalt, itd.) koji imaju ulogu homogenog katalizatora. Klasična Fenton reakcija je proces koji je prvi opisao naučnik Fenton 1894. godine [319], odvija se bez prisustva svetlosti i može se predstaviti jednačinom (64) u kojoj M predstavlja metal [171]:



Kada se kao metal koristi gvožđe uobičajeno je da se kao klasični Fentonov reagens smatra mešavina fero jona i vodonik-peroksida u kiselom rastvoru ili suspenziji [36,148,161,162,171,182,296-298,300,302,310]:



Ako je fero jon zamenjen feri jonom ( $\text{Fe}^{3+}$ ) takva vrsta reagensa se naziva *Fenton-like* reagens, a ta vrsta procesa se zove *Fenton-like* proces [182]. Jednačina (65) predstavlja najznačajniji korak Fenton reakcije i obuhvata transfer elektrona između  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{Fe}(\text{II})$ . Nastali hidroksil radikal može biti "uhvaćen" drugim  $\text{Fe}^{2+}$  jonom prema jednačini (66) ili može reagovati sa nekim organskim jedinjenjem [303]. Takođe,  $\bullet\text{OH}$  radikal koji je nastao u reakciji (65) može razoriti, takoreći, svako organsko jedinjenje, npr. nezasićene alkene, aromatična ili heterociklična jedinjenja [162,171].

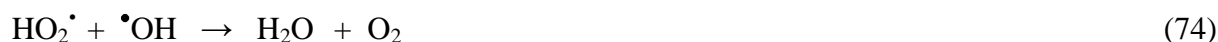


Fenton reakcija se osim jednačinama (65) i (66) koje predstavljaju početak procesa može predstaviti i sledećim jednačinama [36,148,171,182,303,320]:

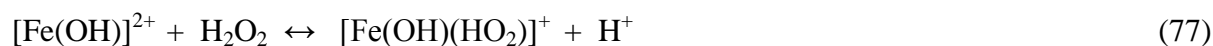
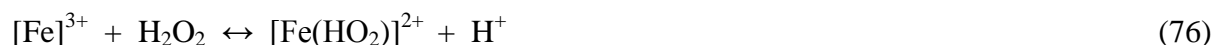
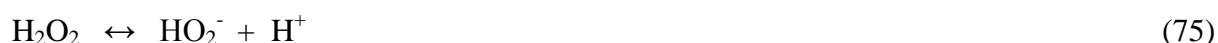


Jednačine (65) do (71) pokazuju reakcije fero i feri jona i  $\text{H}_2\text{O}_2$  u odsustvu ostalih interferirajućih jona i organskih supstanci. U odsustvu svetlosti i drugih kompleksnih liganada (osim vode) ovo je opšte prihvaćeni mehanizam dekompozicije  $\text{H}_2\text{O}_2$  u kiselom homogenom rastvoru i obuhvata nastajanje hidroksiperoksil ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^-$ )- i hidroksil-radikala. Ako je gvožđe dodato u malim količinama, korak koji određuje brzinu reakcije u katalitičkom ciklusu gvožđa je regeneracija fero jona iz feri jona (jednačine 68-70) [182]. Ako je  $\text{H}_2\text{O}_2$  prisutan u višku  $[\text{Fe}^{2+}]$  je relativno mala u odnosu na  $[\text{Fe}^{3+}]$ , dok je reakcija (68) generalno mnogo sporija od reakcije (65) [321]. Reakcija (71) je dodatni mehanizam za "hvatanje"  $\cdot\text{OH}$  radikala [303], što znači da  $\text{H}_2\text{O}_2$  ima dvostruku ulogu u Fenton procesu, tj. može da reaguje i kao "hvatač"  $\cdot\text{OH}$  radikala, a takođe i kao inicijator njihovog nastanka (jednačina 65) [161].

Osim navedenih reakcija u Fenton sistemu su prisutne i sledeće radikal-radikal reakcije [182]:



Takođe, smatra se da u Fenton sistemu postoje i sledeće ravnotežne reakcije [322]:





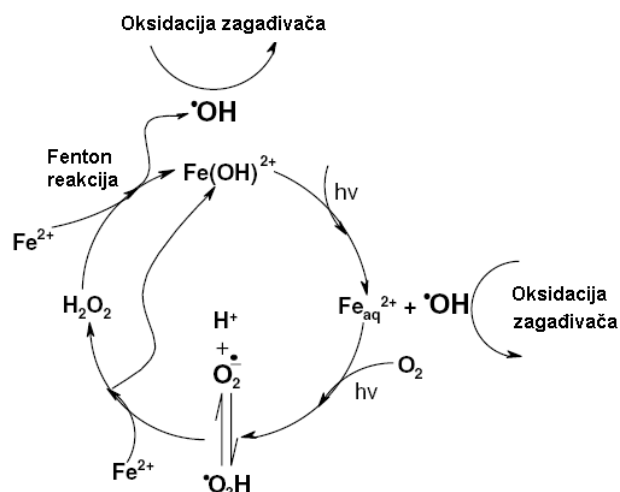
Ako su organske supstance prisutne u sistemu  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  one mogu na razne načine reagovati sa generisanim  $\bullet\text{OH}$  radikalima. Ipak, u svim slučajevima oksidativni napad je elektrofilni [182]. Kao što je rečeno u Odeljku 3.5.  $\bullet\text{OH}$  radikali mogu sa organskim supstancama reagovati na tri načina [42,140] i tako generisani organski radikali produžavaju reakciju koja na ovaj način postaje lančana reakcija. U zavisnosti od oksidaciono-redukcionog potencijala generisanih organskih radikala u sistemu će biti prisutne reakcije (81) do (84). Organski peroksid generisan u reakciji (84) može zatim reagovati sa fero jonom slično kao u Fenton reakciji (85). Od specijalnog značaja je reakcija sa rastvorenim kiseonikom (Dorfmanov mehanizam), jednačine (86) i (87) [323], jer peroksil-radikal može regenerisati  $\text{H}_2\text{O}_2$  pomoću reakcija (67) i (82) i time doprineti redukciji potrošnje oksidanata u tretmanu vode pomoću Fenton i foto-Fenton metoda [182]:



Degradacija organskih zagađivača pomoću Fentonovog reagensa može se jako ubrzati i poboljšati pomoću ultraljubičaste ili vidljive svetlosti ili primenom solarne energije. Ovaj proces se naziva foto-Fenton reakcija [42,153,170,301,308-312,316,317]. Ključ foto-Fenton procesa je jednačina (65). Dobijeni feri jon  $\text{Fe}^{3+}$  ili njegov kompleks  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  reaguju zatim kao vrste koje apsorbuju svetlost i produkuju druge hidroksil-radikale, pri čemu ponovo nastaje početni fero jon [150,171,324]:



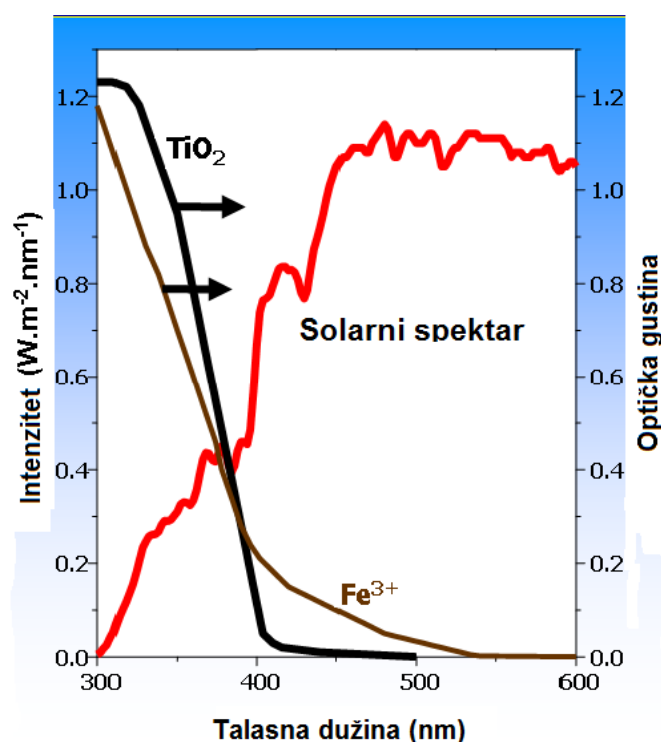
Novonastali  $\text{Fe}^{2+}$  jon reaguje opet sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  generišući tako novi  $\bullet\text{OH}$  radikal i  $\text{Fe}^{3+}$  jon (jednačina 65) i ciklus se nastavlja (slika 17). U ovim uslovima gvožđe se može smatrati realnim katalizatorom [171].



Slika 17. Model foto-Fenton reakcije [297].

Degradacija organskih jedinjenja pomoću foto-Fenton sistema može se povećati na dva načina: regeneracija Fe(II) jona povećava brzinu nastajanja  $\cdot\text{OH}$  radikala, dok se preko reakcije fotolize obezbeđuju dodatni degradacioni putevi [140,150,161]. Glavna prednost foto-Fenton procesa je osetljivost prema svetlosti talasnih dužina do skoro 600 nm (slika 18) što predstavlja oko 35 % sunčevog zračenja [170,171]. Kada se koriste homogeni rastvori dubina prodiranja svetlosnih zraka je velika, a kontakt između zagađivača i oksidacionog agensa je dobar [170,325]. Nedostaci foto-Fenton procesa su niska pH vrednost (uobičajeno ispod 4) i potreba da se posle reakcije ukloni gvožđe [170]. Ozračivanjem supstrata svetlošću  $\lambda < 580$  nm ostvaruje se fotoredukcija  $\text{Fe}^{3+}$  jona u  $\text{Fe}^{2+}$  jone uz istovremenu produkciju  $\cdot\text{OH}$  radikala [154].

Jedan od mehanizama za objašnjenje foto-Fenton reakcije predložili su Malato *et al.* [182] i prema ovom mehanizmu primarni korak fotoredukcije rastvorenog feri jona je ligand-metal reakcija transfera naelektrisanja (LMCT). Zatim, intermedijarni kompleksi disosuju kao u reakciji (89) [324]. Ligand može biti neka Lewis-ova baza koja može formirati kompleks sa feri jonom ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{R-COO}^-$ ,  $\text{R-OH}$ ,  $\text{R-NH}_2$ , itd.).



Slika 18. Tipični solarni spektar upoređen sa absorpcionim spektrima  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{TiO}_2$  [153,170].

U zavisnosti od reagujućeg liganda proizvod može biti hidroksil-radikal kao u jednačinama (90) i (91) ili drugi radikal izveden iz liganda. Direktna oksidacija nekog organskog liganda (L) je moguća kao što je prikazano za karboksilne kiseline u jednačini (92):

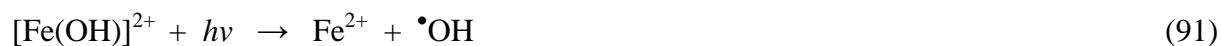


Foto-Fenton reakcija se može izvoditi na dva načina, kao homogena ili kao heterogena reakcija:

- Homogena foto-Fenton reakcija je detaljno proučavana i zaključeno je da predstavlja obećavajući metod u procesima tretmana otpadnih voda. Za ovu reakciju je karakteristično da se reaktanti, produkti i katalizator nalaze u jednoj fazi. Homogena kataliza našla je primenu u organskoj hemijskoj industriji, a najviše kod reakcija polimerizacije. Jedan od nedostataka ovog postupka je to što su reakcije proučavane na  $\text{pH} < 3$  pa se mora obratiti pažnja na to koja će se jedinjenja proizvoditi u toku reakcije da ne bi došlo do porasta  $\text{pH}$  vrednosti. Dokazano je takođe da pri  $\text{pH} = 8$  dolazi do taloženja gvožđe(III)-hidroksida u rastvoru [326]. Kao katalizator, odnosno kao izvor  $\text{Fe}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$  jona najčešće se koriste rastvorljive soli gvožđa, npr. gvožđe(III)-sulfat heptahidrat [153,307-310] ili gvožđe(III)-hlorid heksahidrat [296]. Glavni nedostatak homogenog postupka je u tome što se u kiseloj sredini teško uklanja talog koji sadrži jone gvožđa nakon tretmana, tako da ova pojava dodatno komplikuje i poskupljuje proces.
- Heterogena foto-Fenton reakcija, odnosno heterogena fotooksidaciona degradacija zagađivača u otpadnim procesnim vodama se pokazala još efikasnijom u odnosu na homogene procese. Naime, heterogena kataliza podrazumeva da se reaktanti, produkti i katalizator nalaze u različitim fazama pri čemu su joni gvožđa inkorporirani na pogodnom nosaču, tako da se nakon reakcije u rastvoru ne nalaze slobodni joni gvožđa. Prilikom sinteze katalizatora najvažnije je pronaći jeftin, dostupan nosač koji će održavati fiksirane jone gvožđa nakon hemijskog i mehaničkog tretmana kojim je izložen u toku reakcije.

### **3.7.2. KATALIZATORI KOJI SE KORISTE U HETEROGENIM FOTO-FENTON REAKCIJAMA**

Katalizatori gvožđa koji se najviše koriste u heterogenim foto-Fenton reakcijama kao nosač imaju pilarnu glinu i zeolite koji se smatraju dobrim fiksatorima  $\text{Fe}^{2+}$  jona nakon fotohemijske reakcije. To su katalizatori AlFe-pilarni montmorijonit i Fe-ZSM-5 zeolit i uspešno se koriste za degradaciju raznih organskih zagađivača [327-335].

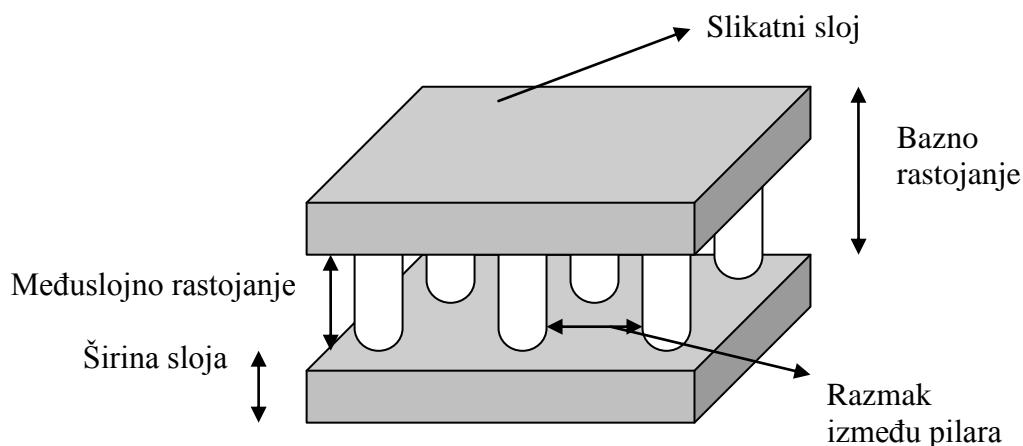
#### **3.7.2.1. AlFe-PILARNI MONTMORIJONIT (AlFe-PILC) KATALIZATOR**

Minerali glina nastaju površinskim raspadanjem alumosilikata u matičnoj steni ili taloženjem iz površinskih voda. S obzirom da poseduju slojevitou strukturu, imaju sposobnost vezivanja velike količine vode koju apsorbuju ili skladište između slojeva u kristalnoj rešetki. Klasičan metod pripreme heterogenih katalizatora sastoji se od impregnacije aktivne katalitičke faze na nosač. Aluminijum(III)-oksid, silicijum(IV)-oksid i titan(IV)-oksid su među najpoznatijim i



najčešće korišćenim nosačima katalizatora. Poslednjih godina utvrđena je pogodnost pilarnih glina kao nosača katalizatora, posebno zbog teksturalnih osobina i kiselosti koju gline poseduju. Aktivna katalitička faza su najčešće prelazni metali (bakar, vanadijum, platina, gvožđe, molibden, kobalt) i obično se nanose na pilarne gline jonskom izmenom, vlažnom i suvom impregnacijom kalcinisanog uzorka. Pilarne gline, koje su poznate i kao umrežene gline ili kao gline sa slojevitom strukturom su čvrste materije pripremljene supstitucijom postojećih katjona u slojevima glinenih minerala sa velikim oligomernim ili polimernim katjonima hidroksida metala, koji nastaju tokom hidrolize soli metala [336]. Rekcija između polikatjona i gline sastoji se od zamene izmenljivih katjona u međuslojnom prostoru gline, neorganskim polioksihidroksidima. Ta reakcija je poznata kao reakcija katjonske izmene ili interkalacija. Nastaje međusobni prostor molekulskih dimenzija, sa dvodimenzionalnom mrežom pora. Interkalisani polikatjoni tokom zagrevanja usled dehidratacije i dehidroksilacije prelaze u oksidne metale klastere, pilare. Za interkalaciju se najviše primenjuje glineni mineral montmorijonit.

Na pilarni proces utiče veliki broj različitih faktora, a najvažniji su: hemijske i strukturne osobine gline, tj. montmorijonita kao polaznog materijala za sintezu (veličina čestica, tip i naelektrisanje međusobnih katjona, veličina i distribucija naelektrisanja u silikatnim slojevima, mogućnost izvođenja izomorfne supstitucije u silikatnim slojevima); karakteristike rastvora  $Al_{13}^{7+}$ , tj. Keggin-ovog jona kojim se vrši pilarenje (stepen hidrolize rastvora odnosno maseni odnos [Al/glina], pH vrednost, vreme reagovanja, mešanje, koncentracija  $Al_{13}^{7+}$  u rastvoru, temperatura) kao i način izvođenja svakog koraka u procesu pilarenja tj. metoda i parametri procesa ispiranja, sušenja i kalcinacije što se posebno odražava na razvoj poroznosti [337]. Uticaj navedenih faktora je veoma kompleksan. Promene u strukturi polazne gline koje izaziva pilarenje još nisu u potpunosti razjašnjene [338]. U katalizi se kao osnova za poređenje različitih pilarnih glina i strategiju sinteze koriste osobine kao što su bazno rastojanje i specifična površina. Bazno međuravansko rastojanje glinenog minerala iznosi 0,96 nm, a nakon ubacivanja metalnih hidroksida ovo rastojanje se povećava na 1,8-2,0 nm [339]. Neki parametri strukture pilarne gline prikazani su na slici 19.



*Slika 19.* Parametri strukture pilarne gline [339].

Sintezu AlFe-pilarnog montmorijonit katalizatora koji je korišćen u ovom radu i fizičko-hemijske metode koje su primenjene za njegovu karakterizaciju opisali su Kiss *et al.* [330]. Za pripremu PILC katalizatora korišćena je prečišćena bentonitna glina (Šipovo, Republika Srpska). Sirova glina je osušena na 105 °C, samlevena i prosejana ( $\leq 63 \mu\text{m}$ ). Hidro-separaciona procedure (SRPS U.B1.018, 1980) je upotrebljena da bi se izvršila separacija čestica veličine  $\leq 2 \mu\text{m}$ , što povećava montmorijonitnu frakciju što je i potvrđeno pomoću XRD analize [330]. Pilarni rastvor je pripremljen (uz konstantno mešanje) laganim dodavanjem baze (0,2 M NaOH) da bi se izmešali rastvori gvožđa i aluminijum-nitrata sa molarnim odnosom Fe/Al približno 1 i sa OH/metal molarnim odnosom približno 2. Rastvor je ostavljen preko noći na sobnoj temperaturi. Glina suspendovana u vodi (1 % m/m) je obogaćena ukapavanjem pilarnog rastvora uz konstantno mešanje. Pripremljeni materijal je mešan preko noći na sobnoj temperaturi radi stabilizacije. Posle filtracije i ispiranja pilarna glina je prvo osušena na sobnoj temperaturi a zatim 4 h na temperaturi od 105 °C. Izotermalna kalcinacija na 300 °C je izvršena u statičkoj atmosferi vazduha u trajanju od 2 h. Jedan gram pilarnog montmorijonit katalizatora sadrži 5 mmol (gvožđe + aluminijum) katjona što znači da je sadržaj gvožđa približno 14 % m/m, a  $\text{Fe}^{3+}$  joni se u ovom katalizatoru nalaze u visoko dispergovanom stanju [340].

### 3.7.2.2. Fe-ZSM-5 ZEOLIT KATALIZATOR

Zeoliti su kristalne, čvrste, mikroporozne supstance koje sadrže šupljine i kanale veličine 0,3-1,0 nm i obično se nazivaju molekulskim sitima. U hemijskom smislu, pod zeolitima su se

prvobitno podrazumevali, uglavnom, aluminosilikati, mada su novija istraživanja u oblasti alumino-fosfata proširila njihov sastav tako da zeoliti sadrže više elemenata, uključujući Li, Be, B, Co, Mn, Zn, P, As i Ti, kao dodatak od ranije poznatim elementima koji su se koristili kao zamena (Si, Al, Ga, Ge i Fe). Molekulska sita zeolita koja su detaljno ispitivana su ona koja imaju najveću industrijsku primenu, tačnije X, Y, mordenit, pentazil vrste i erioniti. Ovi materijali se obično dele na one sa velikim porama ( X, Y i mordenit) i one sa malim porama (ZSM-5, ZSM-11 i erioniti). ZSM-5 je član nove grupe selektivnih katalizatora sa jedinstvenom strukturom kanala (slika 20), koja ga razlikuje od sličnog fožazita velikih pora kao i zeolita sa malim porama tipa A i erionita. Selektivnost ove grupe sintetičkih zeolita uslovljena je njihovim oblikom. Oni takođe pokazuju neobične katalitičke osobine i poseduju visoku termičku stabilnost [341].



**Slika 20.** Skeletni dijagram jedinične ćelije kod ZSM-5 katalizatora [341].

Komercijalni katalizator Fe-ZSM-5, oznake FE-SH-27, je proizvod kompanije Alsi-Penta Zeolithe GmbH, Schwandorf, Nemačka [342]. Proizvodnju Fe-ZSM-5 katalizatora koji je korišćen u ovom radu opisali su Kogel *et al.* [343]. Fe-ZSM-5 zeolit je dobijen tako što su amonijum joni u komercijalnom ZSM-5 zeolitu zamenjeni jonima gvožđa prema sledećem postupku: 3 g komercijalnog ZSM-5 katalizatora (SH-27 sa odnosom Si/Al = 11,4) mehanički se meša sa  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  u kugličnom mlinu jedan čas dok se ne postigne molski odnos Fe/Al = 0,75. Zatim se smeša zagreva 3 h na  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Za vreme termičkog tretmana došlo je do supstitucije  $\text{NH}_4^+$  jona u zeolitu jonima  $\text{Fe}^{2+}$ . Proizvod je zatim ohlađen na sobnoj temperaturi. Ispiranje je izvršeno dejonizovanom vodom, a zatim je uzorak sušen 16 h na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Za katalizu je korišćena frakcija između 315-500  $\mu\text{m}$  koja je iz dobijene smeše izdvojena

mehaničkim prosejavanjem. Sadržaj gvožđa u Fe-ZSM-5 iznosi približno 5 % m/m i u slučaju hematit/ZSM-5 formirana je smeša sa  $\text{Fe}^{3+}$  jonom [340].

### 3.7.3. PARAMETRI KOJI UTIČU NA KINETIKU FOTO-FENTON REAKCIJE

#### 3.7.3.1. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE REAKTANATA

Uticaj početne koncentracije zagađivača na foto-Fenton proces je značajan parametar u tretmanu zagađenih voda. Brzina degradacije zagađivača u vodi se smanjuje sa povećanjem njihove početne koncentracije [310,316]. Povećanjem početne koncentracije zagađivača povećava se i broj njihovih molekula u odnosu na broj  $\bullet\text{OH}$  radikala koji ostaje konstantan i iz ovog razloga se brzina razgradnje polutanata smanjuje [344,345].

#### 3.7.3.2. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE GVOŽĐA

Koncentracija fero ili feri jona je jedan od glavnih parametara koji utiču na efikasnost Fenton i foto-Fenton procesa. Tamimi *et al.* [310] i Kesraoui Abdessalem *et al.* [316] proučavali su ovaj uticaj u homogenim foto-Fenton sistemima gde su kao izvori jona gvožđa korišćeni  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  [310] ili  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  [316].

Kesraoui Abdessalem *et al.* [316] su primenjivali različite koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  jona da bi dobili koncentraciju koja je optimalna i zaključili su da je to 1 mM  $\text{Fe}^{3+}$  jona što je obezbeđivalo optimalno razlaganje mešavine tri pesticida. Istaknuto je da  $\text{Fe}^{2+}$  jon utiče na katalitičku dekompoziciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  i kada se koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  poveća, povećava se i katalitički uticaj. Tada se  $\bullet\text{OH}$  radikali mogu proizvoditi većom brzinom pomoću istovremenih reakcija predstavljenih jednačinama (65) i (88) [303,346].

Tamimi *et al.* [310] su u procesu degradacije pesticida metomila koristili različite koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona i zaključili da se sa povećanjem njegove koncentracije povećava i brzina reakcije, pa se najveća brzina razlaganja postiže pri određenoj koncentraciji katalizatora. Pri većim koncentracijama  $\text{Fe}^{2+}$  jona od optimalne dolazi do smanjenja brzine reakcije. Oni su, kao i Kesraoui Abdessalem *et al.* [316], takođe istakli da je poznato da  $\text{Fe}^{2+}$  jon utiče na katalitičku dekompoziciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  i da kada se koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  poveća, povećava se i katalitički efekat. Pri daljem povećanju koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona, velika količina  $\text{Fe}^{3+}$  jona koja potiče iz procesa dekompozicije vodonik-peroksida  $\text{Fe}^{2+}$  jonom u kiseloj sredini, lakše egzistira u obliku  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . S obzirom da  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  apsorbuje UV svetlost između 290 i 400 nm, jačina UV svetlosti se može smanjiti [347] što izaziva i smanjenje brzine degradacije.

Ustanovljeno je da značajan višak jona gvožđa može takođe biti štetan zato što oni mogu reagovati sa nekim od intermedijara, isto kao i sa  $\bullet\text{OH}$  radikalom, odgovornim za direktnu oksidaciju organskih materija i na taj način sprečavati mineralizaciju [148].

### 3.7.3.3. UTICAJ POČETNE KONCENTRACIJE $\text{H}_2\text{O}_2$

Ispitivanjem uticaja koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  na kinetiku foto-Fenton procesa zaključeno je da je potrebno dodati  $\text{H}_2\text{O}_2$  u koncentraciji koja je optimalna jer se tada postiže najveća efikasnost degradacije zagađivača koji su prisutni u vodi [182,310,316]. Dobijeni rezultati pokazuju da se sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  povećava i brzina degradacije (što se objašnjava dodatnom produkcijom  $\bullet\text{OH}$  radikala). Najveća brzina razlaganja postiže se pri određenoj koncentraciji  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a pri većim koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$  od optimalne ne dolazi do povećanja degradacije. Moguće je da do ove pojave dolazi usled rekombinacije  $\bullet\text{OH}$  radikala i takođe zbog njihove reakcije sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  što doprinosi “hvatanju“  $\bullet\text{OH}$  radikala (jednačine 71,72 i 74) [140,348]. Značajan višak  $\text{H}_2\text{O}_2$  može takođe biti štetan iz razloga što on može reagovati sa nekim od intermedijara, isto kao i sa  $\bullet\text{OH}$  radikalom odgovornim za direktnu oksidaciju organskih materija i na taj način sprečavati mineralizaciju [148].

### 3.7.3.4. UTICAJ pH VREDNOSTI RASTVORA

pH vrednost rastvora utiče na oksidaciju organskih supstanci i ima odlučujuće dejstvo na redukcionu potencijal  $\bullet\text{OH}$  radikala [317]. Foto-Fenton reakcija je pH zavisna jer pH vrednost rastvora deluje na generisanje  $\bullet\text{OH}$  radikala i na efikasnost oksidacije [310].

Pilarni katalizatori su nestabilni u jako kiselom ili baznoj sredini. Tretman PILC katalizatora razblaženom HCl na 25 °C manje će ih oštetiti nego temperatura ali veća strukturna oštećenja mogu se dogoditi tretmanom sa 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nego sa razblaženom HCl [349]. Tretman slabom bazom takođe može prouzrokovati oštećenja pilara [349]. Kompletna destrukcija njihove strukture može nastati u ravnotežnim rastvorima sa pH ispod 1,82. Ovakvo narušavanje strukture praćeno je ozbiljnim gubitkom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  što je potvrđeno EMPA-analizom [350]. U toku kiselom/baznog tretmana Al-PILC katalizatora na pH vrednostima od 1,73 i 12,45 registrovano je primetno smanjenje interkalarnog sloja mada nije došlo do poremećaja strukture. Suprotno ovome, aktivna površina i zapremina mikropora su se značajno smanjile u jako kiselom ili baznom medijumu [351]. Iz ovoga se može zaključiti da su niske i visoke vrednosti pH rastvora nepodobne za praktično izvođenje foto-Fenton

reakcije i da se optimalna pH vrednost za ovu reakciju u prisustvu PILC katalizatora nalazi u opsegu 3,5 do 4,0.

Ponašanje Fe-ZSM-5 katalizatora je takođe jako zavisno od pH vrednosti rastvora. Ovaj zeolit se smatra za najaktivniji heterogeni katalizator Fenton-tipa [352]. On je aktivan u oksidacijama organskih supstanci u pH opsegu 1,5 do 8,0 a maksimum aktivnosti postiže na  $\text{pH} = 3,0$ . Takođe, jedna preliminarna studija sa ovim katalizatorom sugerise da i degradacija fenola i raspadanje Fe(III) jona u rastvoru jako zavise od pH i da je optimalna vrednost za ovaj katalizator oko 3,5. Na višim pH vrednostima sistem postaje manje aktivan, a na nižim pH vrednostima značajno raspadanje ovog katalizatora može izazvati homogenu katalizu [353].

Optimizaciju Fenton reakcija treba izvoditi u opsegu  $\text{pH} = 3,0-4,0$  [161,354]. Ako je  $\text{pH} > 5,0$  smanjuje se efikasnost uklanjanja organskih zagađivača. Objašnjenje ove pojave vezano je za činjenicu da na višim pH vrednostima ne samo da dolazi do dekompozicije  $\text{H}_2\text{O}_2$  već takođe može nastati feri hidroksi kompleks što dovodi do deaktivacije fero katalizatora. Niska aktivnost katalizatora na višim pH vrednostima može se objasniti nastajanjem i precipitacijom  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  što izaziva inhibiciju ili sprečavanje Fenton reakcija [148].

Shemer *et al.* [315] takođe smatraju da pH vrednost rastvora ima značajnu ulogu u efikasnosti Fenton i foto-Fenton procesa. Maksimum degradacije se očekuje na pH između 2,0 i 4,0. Ako je  $\text{pH} < 2,5$  dolazi do nastanka  $(\text{FeOH})^{2+}$  koji reaguje mnogo sporije sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  i tako smanjuje efikasnost degradacije. Na  $\text{pH} < 3,0$  u reakciji  $\text{H}_2\text{O}_2$  sa  $\text{Fe}^{2+}$ , dolazi do smanjenja produkcije  $\bullet\text{OH}$  radikala. Takođe, u jako kiselim rastvorima ( $\text{pH} = 1,0-2,0$ ), dolazi do vrlo izražene pojave da joni vodonika “hvataju“  $\bullet\text{OH}$  radikale prema sledećoj jednačini [344]:



Na  $\text{pH} > 4,0$  brzina degradacije zagađivača se smanjuje usled formiranja Fe(II) kompleksa i taloženja feri-oksihidroksida [355]. Do ovog zapažanja su došli i Tamimi *et al.* [310] koji zaključuju da precipitacija hidroksida dovodi i do smanjenja transmisije zračenja kroz vodu u toku foto-Fenton procesa. Osim toga, poznato je, da se oksidacioni potencijal  $\bullet\text{OH}$  radikala smanjuje sa povećanjem pH [344,355].

Utvrđeno je da je optimalna pH vrednost rastvora za foto-Fenton postupak uklanjanja organofosfornih pesticida iz otpadne vode  $\text{pH} = 3,0$  dok se u opsegu  $\text{pH} = 2,0-4,0$  formira više  $(\text{FeOH})^+$  čija je aktivnost veća od aktivnosti  $\text{Fe}^{2+}$  u Fenton i foto-Fenton reakcijama [317].

Smatra se i da u kiselim rastvorima dolazi do dekompozicije  $\text{H}_2\text{O}_2$  što dovodi do produkcije  $\cdot\text{OH}$  radikala. Još jedan od razloga zašto dolazi do smanjenja efikasnosti degradacije zagađivača na  $\text{pH} > 3,0$  može biti pojava disocijacije i auto-dekompozicije  $\text{H}_2\text{O}_2$  [317,356].

## 4. DEGRADACIJA KARBAMATNIH PESTICIDA POMOĆU FOTOHEMIJSKIH PROCESA

### 4.1. DEGRADACIJA METOMILA

*Tamimi et al. [152]* su proučavali degradaciju  $1,23 \times 10^{-4}$  M vodenog rastvora metomila primenom UV svetlosti ( $\lambda \geq 290$  nm) u prisustvu  $(0,0 - 1,5)$  g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 katalizatora. Brzina dekompozicije metomila je određivana tečnom hromatografijom i pokazano je da zavisi od koncentracije metomila i prirode površine TiO<sub>2</sub>. Nakon 2 h u mraku u prisustvu TiO<sub>2</sub> nestalo je oko 32 % metomila usled adsorpcije na površini TiO<sub>2</sub>. U prisustvu UV svetlosti metomil je iz vode uklonjen za oko 2 h što pokazuje da je u pitanju fotokatalitička reakcija. Mineralizacija metomila je postignuta za oko 3 h.

Pokazano je da optimalna koncentracija TiO<sub>2</sub> za ovaj proces iznosi 1,0 g L<sup>-1</sup>, a dalje povećanje koncentracije katalizatora nije uticalo na efikasnost procesa (Odeljak 3.6.5.2.).

Uticao početne koncentracije metomila na brzinu degradacije proučavan je tako što je ispitivano pet koncentracija metomila ( $2, 4, 6$  i  $8 \times 10^{-5}$  M i  $1,23 \times 10^{-4}$  M) i pokazano je da je reakcija najbrža pri najnižoj koncentraciji i da iznosi svega oko 30 min, dok pri najvišoj koncentraciji iznosi oko 2 h kao što je već navedeno (Odeljak 3.6.5.1.). Kinetika reakcije se može predstaviti L-H kinetičkim modelom što je u saglasnosti sa rezultatima drugih istraživača (Odeljak 3.6.2.).

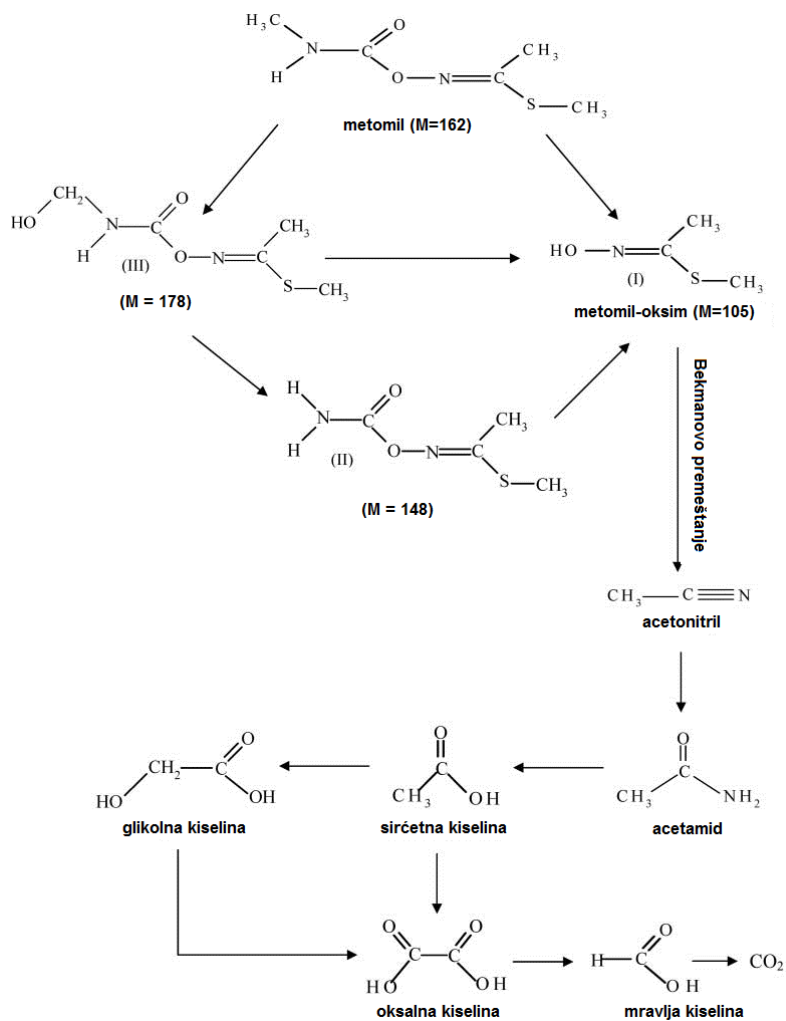
Uticao pH vrednosti na kinetiku degradacije metomila ispitivan je u opsegu od 3,0 do 8,0. Najmanja brzina je zabeležena u kiselj sredini (pH = 3,0), zatim se povećava i dostiže maksimum pri pH = 6,7 a u alkalnoj sredini se ponovo smanjuje (Odeljak 3.6.5.3.).

Ispitivan je i uticaj nekih neorganskih anjona na kinetiku razgradnje metomila tako što su u reakcionj rastvor dodavani ovi anjone u koncentraciji  $4,0 \times 10^{-4}$  M. Pokazano je da dodatak nitratnih jona vrlo malo utiče na brzinu razlaganja metomila dok prisustvo hlorida, sulfata i bikarbonata značajno inhibira brzinu mineralizacije metomila. Ova parcijalna inhibicija degradacionog procesa metomila objašnjena je ili kompetitivnom adsorpcijom između metomila i dodatih jona ili reakcijom oksidacije ovih anjona pomoću fotogenerisanih oksidacionih vrsta (Odeljak 3.6.5.8.). Početne brzine degradacije za rastvor čistog metomila i za rastvore metomila u prisustvu nitrata, bikarbonata, sulfata i hlorida iznosile su 0,0067,



0,0055, 0,0014, 0,00093 i  $0,00088 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Ove konstante brzine pokazuju da reakciju najmanje inhibiraju nitratni a najviše hloridni joni.

Takođe je pokazano da je mineralizacija metomila postignuta za oko 3 h dok se, kao što je napred navedeno, njegova degradacija odigrala u toku 2 h. Ova razlika objašnjena je postojanjem intermedijarnih proizvoda koji se degradiraju sporije od početnog jedinjenja metomila.



Slika 21. Predloženi mehanizam degradacije metomila [151].

**Tamimi at al. [151]** su proučavali degradaciju  $1,23 \times 10^{-4} \text{ M}$  vodenog rastvora metomila primenom UV svetlosti ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) u prisustvu  $2,5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$  Degussa P-25 katalizatora. Brzina dekompozicije metomila je određivana tečnom hromatografijom, dok je metodom jonske hromatografijom i TOC analizom praćena njegova mineralizacija. Identifikacija intermedijara i mehanizam reakcije određivani su pomoću HPLC-MS analize. Reakcija je bila prvog reda i kompletna degradacija pesticida postignuta je u toku 45 min ozračivanja, a

mineralizacija (uklanjanje TOC) je iznosila oko 80 % za manje od 4 h (u rastvoru su ostale organske kiseline). Pokazano je da su u procesu mineralizacije metomila nastali  $\text{CO}_2$ , voda,  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $0,50 \times 10^{-4}$  M) i  $\text{NH}_4^+$  ( $2,50 \times 10^{-4}$  M) joni. Na slici 21 prikazan je mogući fotokatalitički degradacioni put koji su predložili autori.

***Poulios at al. [181]*** su ispitivali fotokatalitičku degradaciju metomila (koncentracije  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) primenom UV-A svetlosti (350-400 nm,  $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ ) u vodenom heterogenom rastvoru koji je sadržao poluprovodnike  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  koncentracije  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ . U svojim eksperimentima su koristili dve vrste  $\text{TiO}_2$ , P-25 Degussa (anataz : rutil = 3,6 : 1) i Hombikat UV-100 (Schachtlebenchemie, 100 % anataz) i  $\text{ZnO}$  (Merck, aktivna površina  $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Svi eksperimenti su izvedeni na prirodnim pH vrednostima rastvora (5,3 u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i 7,0 u prisustvu  $\text{ZnO}$ ) bez upotrebe pufera.

Zaključeno je da je kvantitativna degradacija metomila postignuta posle 4 h ozračivanja. Degradacija metomila je ispitivana praćenjem smanjivanja rastvorenog organskog ugljenika (DOC, dissolved organic carbon) u supernatantu. Posle 210 min ozračivanja, oko 95 % početnog DOC je uklonjeno u prisustvu  $\text{TiO}_2$  P-25 Degussa, dok je u prisustvu  $\text{ZnO}$  uklonjeno oko 85 % početnog DOC. U prisustvu  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV-100 proces se odvijao znatno sporije, naročito na početku reakcije, i u toku 210 min uklonjeno je samo oko 30 % DOC. Preimućstvo  $\text{TiO}_2$  P-25 Degussa katalizatora u odnosu na  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV-100 katalizator objasnili su morfologijom kristala koja je jedan od najkritičnijih parametara fotokatalitičke efikasnosti P-25 u odnosu na ostale vrste  $\text{TiO}_2$  [357].

Pokazano je da u procesu mineralizacije metomila nastaju  $\text{CO}_2$ , voda,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  joni. Kada je kao katalizator korišćen  $\text{ZnO}$  konverzija sumpora u  $\text{SO}_4^{2-}$  jone iznosila je 100 %, a kada je kao katalizator korišćen  $\text{TiO}_2$  P-25 Degussa konverzija je iznosila 95 %. Ovi rezultati pokazuju da je proces desulfurizacije efikasniji u prisustvu  $\text{ZnO}$ , naročito na početku fotokatalitičke reakcije. Nešto niža konverzija sumpora iz metomila u  $\text{SO}_4^{2-}$  jone je zabelena u prisustvu  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV-100 katalizatora.

Tokom fotokatalitičke reakcije (u prisustvu oba katalizatora) organski azot iz metomila konvertovan je, uglavnom, u  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  jone i na kraju degradacije (nakon 210 min) detektovano je ukupno oko  $1,45 \text{ mg L}^{-1}$  ovih jona što predstavlja oko 90 % početnog azota iz molekula metomila. Značajno niža konverzija je zabelena u prisustvu  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV-100 katalizatora. Takođe je ustanovljeno da je molarni odnos  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  aproksimativno 1:1. Ovako velika mineralizacija organskog azota u fotokatalitičkom procesu je u saglasnosti

sa rezultatima ostalih istraživača koji su ispitivali fotodegradacije različitih jedinjenja koja sadrže azot [358-361] i može se objasniti alifatičnom strukturom metomila. Poulios *at al.* [181] takođe smatraju da ovo može biti razlog zbog koga se njihovi rezultati razlikuju od rezultata Fernández-Alba *at al.* [309] koji su detektovali samo  $\text{NH}_4^+$  jone tokom solarne fotokatalize metomila i koji su u svojim eksperimentima koristili vodeni rastvor metomila koji je imao pet puta veću početnu koncentraciju metomila ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) a osim toga solarna fotokataliza metomila izvedena je u drugačijim eksperimentalnim uslovima.

**Malato et al. [153,308]** su ispitivali heterogenu fotokatalitičku (u prisustvu  $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$  Degussa P-25) i homogenu foto-Fenton (u prisustvu 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,05 mM gvožđa koje potiče iz  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i na  $\text{pH} = 2,7-2,8$  podešenim dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) degradaciju vodenih rastvora četiri pesticida, metomila, imidakloprida, formetanata (koncentracije po  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) i diurona (koncentracije  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) pomoću prirodne sunčeve svetlosti u pilot-postrojenju.

Da bi pokazali da je reč o katalitičkim procesima autori su na početku eksperimentalnog rada izvršili testove hidrolize na različitim pH vrednostima (u intervalu od 2,7 do 9,0) i fotolize (spontana degradacija bez katalizatora, izazvana prirodnim solarnim zračenjem) rastvora pesticida. Nakon 20 dana hidroliza metomila na  $\text{pH} = 2,7$  iznosila je 0 %, a na  $\text{pH} = 5,0$  takođe 0 %. Fotoliza metomila nakon 24 kao i nakon 48 h iznosila je takođe 0 %. Ostala tri pesticida nakon 48 h u procesu fotolize degradirala su se 10-55 %. Navedeno je da je ova potpuna rezistentnost molekula metomila prema solarnom UV zračenju očekivana i da je posledica strukture metomila i osobina solarnog spektra. Kao što je poznato (slike 14 i 18), tipični solarni spektar značajan za fotohemijske procese nalazi se u opsegu 300-600 nm dok se maksimum absorpcije molekula metomila nalazi na 234 nm [307], što znači da ne postoji preklapanje njihovih spektara a samim tim ni mogućnost da molekul metomila apsorbuje solarne fotone.

Proučavanjem kinetike fotokatalitičkih reakcija navedenih pesticida ustanovljeno je da razlaganje svih pesticida prati kinetiku prvog reda i degradacija svih pesticida postignuta je u relativno kratkom vremenu (manjem od 150 min). Razlaganje svih pesticida bilo je brže tokom foto-Fenton procesa nego prilikom  $\text{TiO}_2$  fotokatalize.

Izvedeni eksperimenti potvrdili su da je degradacija metomila bila najkomplikovanija i da je trajala najduže. Naime, metomil je uklonjen iz rastvora u toku 150 min u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i za oko 75 min primenom foto-Fenton reakcije.

Mineralizacija svih prisutnih pesticidnih jedinjenja iznosila je oko 90 %. Što se tiče metomila, takođe oko 90 % TOC uklonjeno je u toku 10,5 h u fotokatalitičkoj reakciju sa  $\text{TiO}_2$ , ili u toku 6 h u foto-Fenton procesu, čime je ponovo potvrđeno da je u ovim eksperimentalnim uslovima solarni foto-Fenton proces efikasniji od solarne fotokatalize.

U preglednom radu [308] navedeno je da do potpune mineralizacije, tj. do potpunog nestajanja TOC dolazi jedino posle vrlo dugog ozračivanja. Takođe je istaknuto i da je u svim eksperimentima potvrđeno postojanje sličnih prelaznih jedinjenja (najčešće karbonskih kiselina) koja se javljaju pre mineralizacije, kao i da dolazi do kompletne degradacije heteroatoma u neorganske jone što je potvrđeno metodom jonske hromatografije.

**Fernández-Alba et al. [309]** su ispitivali heterogenu fotokatalitičku (u prisustvu  $200 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  Degussa P-25) i homogenu foto-Fenton (u prisustvu 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,05 mM gvožđa koje potiče iz  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i na  $\text{pH} = 2,7-2,8$  podešenim dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) degradaciju vodenog rastvora metomila (koncentracije  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) pomoću prirodne sunčeve svetlosti u pilot-postrojenju.

Da bi se pokazalo da je reč o katalitičkim procesima na početku eksperimentalnog rada izvršeni su testove solarne fotolize tako što je rastvor metomila (koncentracije  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) ozračivan prirodnom sunčevom svetlošću u toku dve sedmice. Nakon ovog perioda nisu detektovane nikakve koncentracione promene u rastvoru metomila. Takođe su izvedeni eksperimenti hidrolize (u mraku) sa rastvorima metomila koji su imali četiri različite pH vrednosti (1,5, 2,5, 3,5 i 4,5). Blaga hidroliza metomila (<10 %) registrovana je jedino na  $\text{pH} = 1,5$ .

U eksperimentima koji su potom izvršeni pokazano je da je foto-Fenton proces efikasniji od heterogene fotokatalize jer je metomil potpuno uklonjen iz rastvora u toku 100 min u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i za samo oko 60 min primenom foto-Fenton reakcije.

Kompletna mineralizacija (potpuno uklanjanje TOC) moguća je samo posle dugog ozračivanja (više od 300 min). 90 % TOC uklonjeno je u toku 4 h primenom foto-Fenton procesa, ili u toku 10,5 h u fotokatalitičkoj reakciju sa  $\text{TiO}_2$ , čime je takođe potvrđeno da je u ovim eksperimentalnim uslovima solarni foto-Fenton proces efikasniji od solarne fotokatalize. Iako je proces mineralizacije metomila dug pokazano je da u toku procesa nema ometanja mineralizacije (bez obzira da li je u pitanju heterogena fotokataliza ili homogena foto-Fenton reakcija) i da tokom procesa nastaju  $\text{CO}_2$ , voda,  $\text{SO}_4^{2-}$  joni (1 mol) i  $\text{NH}_4^+$  joni (2 mola), što

znači da je konverzija azota u  $\text{NH}_4^+$  jone, takođe i konverzija sumpora u  $\text{SO}_4^{2-}$  jone stehiometrijska, odnosno da u oba slučaja iznosi 100 %.

Za ispitivanje toksičnosti rastvora tokom fotoprocesa korišćene su tri različite bioanalize (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* i *Microalga*). Dobijeni rezultati pokazuju da se tokom foto-Fenton procesa toksičnost rastvora smanjuje ispod 50 % u toku 125 min tretmana, dok je potrebno oko 350 min da bi se toksičnost  $\text{TiO}_2$  rastvora smanjuje ispod 50 %. Navedeno je da nije potpuno jasno odakle potiču ove razlike jer to nije moguće precizno ustanoviti ako se koriste samo rezultati analiza smanjivanja koncentracije metomila i TOC i prateći nastanak neorganskih jona. Jedino se može reći da je ova pojava povezana sa pojavom stehiometrijskog prisustva  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  jone u rastvoru.

Oller et al. [307] su ispitivali tehničku izvodljivost i osobine heterogene fotokatalitičke (u prisustvu  $200 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  Degussa P-25) i homogene foto-Fenton (u prisustvu 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $20 \text{ mg L}^{-1}$  gvožđa koje potiče iz  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i na  $\text{pH} = 2,7-2,9$  podešenim dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) degradacije vodenih rastvora šest pesticida, metomila, cimoksanila, oksamila, dimetoata, pirimetanila i telona (koncentracije po  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) pomoću prirodne sunčeve svetlosti u pilot-postrojenju.

Potpuno uklanjanje svih početnih jedinjenja i skoro kompletna mineralizacija (potpuno uklanjanje TOC) postignuti su kod svih testiranih pesticida. Kada je reč o metomilu, eksperimenti su potvrdili da je foto-Fenton proces skoro četiri puta efikasniji od heterogene fotokatalize jer je metomil skoro potpuno uklonjen iz rastvora primenom foto-Fenton reakcije za samo 25 min ( $k = 0,25 \text{ min}^{-1}$ ), dok je u prisustvu  $\text{TiO}_2$  bilo potrebno oko 110 min ( $k = 0,044 \text{ min}^{-1}$ ) da bi se metomil razgradio.

Stepen mineralizacije metomila je bio visok, odnosno oko 80 % TOC uklonjeno je u toku 100 min primenom foto-Fenton procesa, ili u toku 400 min u fotokatalitičkoj reakciju sa  $\text{TiO}_2$ , čime je još jednom potvrđeno da je u ovim eksperimentalnim uslovima solarni foto-Fenton proces efikasniji od solarne fotokatalize.

Eksperimentalni podaci su pokazali da su u procesu mineralizacije metomila nastali  $\text{CO}_2$ , voda,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  joni. Sav sumpor iz molekula metomila konvertovan je u  $\text{SO}_4^{2-}$  jon u procesu heterogene  $\text{TiO}_2$  fotokatalize, dok sadržaj sulfata tokom foto-Fenton procesa nije određivan iz razloga što je sumporna kiselina korišćena za podešavanje pH vrednosti rastvora metomila. Ukupna količina  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  jona koja je u oba procesa detektovana na kraju tretmana predstavlja samo oko 43 % početnog azota iz molekula metomila. S obzirom

da su autori u reakcionom rastvoru detektovali i pik metilamina zaključili su da je drugi azotov atom iz molekula metomila konvertovan u metilamin, slično kao što su Strathmann i Stone [14] prethodno potvrdili proučavajući degradacione puteve metabolita metomila. Takođe je istaknuto da je prisustvo metilamina potvrđeno i u ostalim rastvorima pesticida koji u svom molekulu sadrže azot (oksamil, dimetoat i cimoksamil).

Analizirani su i toksičnost (*Vibrio fischeri*, *Biofix*) i biodegradibilnost (Zahn-Wellens test) početnih rastvora pesticida. Pokazano je da su svi ispitivani pesticidi toksični pri koncentracijama manjim od 50 mg L<sup>-1</sup> sa izuzetkom telona koji je toksičan pri koncentracijama većim od 85 mg L<sup>-1</sup>. Takođe, metomil, dimetoat i telon nisu biodegradibilni, dok biodegradibilnost cimoksanila, oksamila i pirimetanila postaje niska kroz nekoliko dana.

***Tamimi et al. [310]*** su proučavali homogenu Fenton i foto-Fenton (oba procesa u prisustvu jona gvožđa koji potiču iz FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) degradaciju 0,123 mmol L<sup>-1</sup> vodenog rastvora metomila pomoću živine lampe visokog pritiska koja proizvodi UV svetlost ( $\lambda_{\max} = 365$  nm). Proučavali su brzinu degradacije i parametre koji utiču na kinetiku (pH, početnu koncentraciju metomila, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i Fe<sup>2+</sup> jona i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> odnos) i predložili optimalne parametre oba procesa.

Da bi pokazali koji je proces efikasniji izvršeno je šest eksperimenata pod različitim uslovima: metomil + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, metomil + UV, metomil + UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, metomil + UV + Fe<sup>2+</sup>, metomil + Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton), metomil + UV + Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (foto-Fenton). Pokazano je da je metomil potpuno rezistentan u odnosu na oksidaciju pomoću H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a direktna fotoliza (samo UV) je neefikasna i samo oko 4 % metomila je razloženo tokom 60 min tretmana. UV svetlost i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinovani zajedno degradiraju 60 % metomila u toku 60 min, dok UV svetlost i Fe<sup>2+</sup> joni zajedno degradiraju oko 48 % metomila tokom 60 min. U toku Fenton procesa 86,1 % metomila je razloženo tokom 60 min, dok je primena foto-Fenton procesa najefikasnija i dovodi do 100 % uklanjanja metomila za 30 min. Smatra se da velika efikasnost foto-Fenton procesa potiče usled proizvodnje mnogo više •OH radikala nego u ostalim navedenim postupcima (jednačina 88).

Degradacija metomila tokom prvih 25 min opisana je kinetičkom jednačinom prvog reda. Konstante brzine  $k$  za reakcije UV + Fe<sup>2+</sup>, UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton i foto-Fenton iznosile su 0,0117, 0,0245, 0,050 i 0,175 min<sup>-1</sup>, a poluvreme života metomila  $t_{1/2}$  iznosilo je 59,24, 28,29, 13, 86 i 3,96 min.

Eksperimenti vezani za ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na kinetiku degradacije izvedeni su u opsegu 1,0-8,0 i pokazano je da je u celom opsegu degradacija metomila pomoću foto-Fenton procesa brža nego pomoću Fenton procesa. U opsegu 1,0-2,0

degradacija je vrlo niska, zatim se povećava dostižući maksimum na  $\text{pH} = 3,0$  i dalje se smanjuje sve do  $\text{pH} = 8,0$  (Odeljak 3.7.3.4.). Iz ovih podataka zaključuje se da je za oba procesa optimalnu  $\text{pH}$  vredost 3,0.

Da bi se odredila početna koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  neophodna za optimalnu degradaciju metomila ispitivane su koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 0,1 do 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 0,1 do 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  povećavala se i brzina reakcije, ali iznad 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  povećanje brzine reakcije nije primećeno (Odeljak 3.7.3.3.) pa je kao optimalna koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  za obe reakcije predložen 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ .

Da bi se utvrdila početna koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  jona potrebna za optimalnu degradaciju metomila ispitivane su koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  od 0,05 do 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , na  $\text{pH} = 3,0$ . Sa povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona od 0,05 do 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  povećava se i brzina reakcije kod oba procesa, postiže se najveća brzina razlaganja metomila pri koncentraciji katalizatora od 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ , a pri koncentracijama  $\text{Fe}^{2+}$  jona većim od 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  dolazi do smanjenja brzine reakcije (Odeljak 3.7.3.3). Iz ovih podataka se zaključuje da je optimalna koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  jona za obe reakcije 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$ . Iz ovih podataka i podataka za optimalnu koncentraciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao optimalni odnos predlaže se  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 1,0/0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Da bi se ispitaio uticaj početne koncentracije metomila na brzinu degradacije ispitivani su rastvori metomila koncentracija 0,025-0,20  $\text{mmol L}^{-1}$  i pokazano je da se brzina razgradnje metomila smanjuje sa povećanjem njegove koncentracije (Odeljak 3.7.3.1.).

Kod foto-Fenton procesa degradacija metomila je bila potpuna u toku 30 min, a u toku 60 min mineralizovano je 48 % organskog ugljenika (TOC), dok je kod Fenton procesa za isto vreme TOC iznosio 23 %. Iz ovih podataka zaključuje se da je UV svetlost poželjna u Fenton reakcijama i da pospešuje mineralizaciju metomila. Velika razlika između efikasnosti same degradacije metomila (100 %) i efikasnosti njegove mineralizacije (48 %) objašnjena je postojanjem intermedijarnih produkata koji potiču od oksidacije metomila i koji se nalaze u reakcionom rastvoru [151].

## 4.2. DEGRADACIJA KARBOFURANA

Katsumata et al. [362] su proučavali UV ( $\lambda < 300$  nm) fotodegradaciju karbofurana (koncentracije  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) u vodenoj sredini u prisustvu Fe(III)-akvakompleksa ( $\text{Fe}^{3+}$  jon potiče iz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Proučavali su brzinu degradacije i parametre koji utiču na kinetiku (pH, početnu koncentraciju Fe(III) i temperaturu) i predložili optimalne parametre procesa. Degradacija karbofurana opisana je kinetičkom jednačinom prvog reda sa konstantom brzine  $k = 1,60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Eksperimenti vezani za ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na kinetiku degradacije izvedeni su u opsegu  $\text{pH} = 1,0-4,0$  iz razloga što na vrednostima  $\text{pH} > 4$  dolazi do precipitacije  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Odeljak 3.7.3.4.). Dobijeni rezultati su pokazali da se razlaganje karbofurana jako povećava do vrednosti  $\text{pH} = 2,8$  a zatim se jako smanjuje sve do  $\text{pH} = 4,0$  pa je zato vrednosti  $\text{pH} = 2,8$  odabrana kao optimalna za ovaj proces.

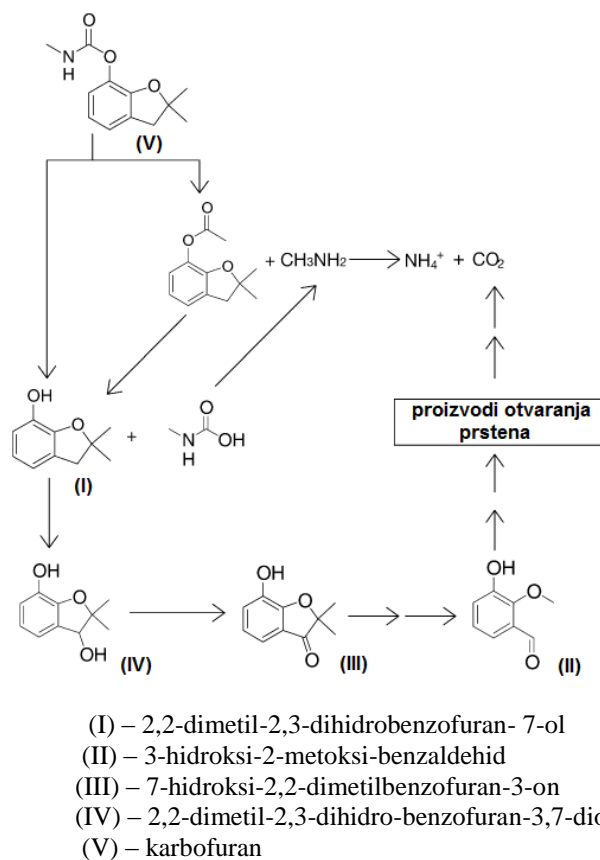
Uticaj temperature na degradaciju karbofurana ispitivan je u opsegu  $10-40$  °C. Mada se sa povećanjem temperature povećava i efikasnost degradacije karbofurana, u ovom temperaturnom intervalu nikakve promene nisu primećene. Imajući u vidu da se aktivacija fotona dešava velikom brzinom verovatno fotokatalitički sistemi nisu previše zavisni od temperature [363]. Zato su svi naredni eksperimenti izvedeni na temperaturi od  $25$  °C iz praktičnih i ekonomskih razloga.

Da bi se odredila početna koncentracija Fe(III)-jona potrebna za optimalnu degradaciju karbofurana ispitivane su koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  od  $0$  do  $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , na  $\text{pH} = 2,8$ . Sa povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  jona od  $0$  do  $0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  povećava se i brzina degradacije karbofurana i postiže se njegovo potpuno razlaganje pri ovoj koncentraciji katalizatora u toku  $60$  min. Pri većim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  jona nema povećanja brzine (efekat postizanja platoa) (Odeljak 3.7.3.2.). Zaključeno je da je optimalna koncentraciju  $\text{Fe}^{3+}$  jona za navedenu reakcije  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Proces mineralizacije karbofurana praćen je merenjem TOC. Za razliku od potpunog uklanjanja karbofurana, koje se pod gorenavedenim optimalnim reakcionim uslovima, odigralo za  $50$  min, kompletna mineralizacija karbofurana nije se dogodila za  $60$  min što govori o postojanju intermedijarnih proizvoda tokom procesa. Na kraju procesa, odnosno nakon  $25$  h tretmana detektovano je  $1,8 \text{ mg L}^{-1}$  TOC što znači da je mineralizacija organskog ugljenika oko  $70$  %. U reakcionom rastvoru su takođe detektovani i  $\text{NH}_4^+$  joni dok  $\text{NO}_3^-$  joni



nisu bili prisutni u rastvoru. Predložen je degradacioni mehanizam razgradnje karbofurana u prisustvu Fe(III)-jona (slika 22).



Slika 22. Predloženi degradacioni mehanizam karbofurana [362].

**Kesraoui Abdessalem et al. [316]** proučavali su homogenu foto-Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$  joni iz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 3,0$  podešeno dodatkom  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) degradaciju vodenog rastvora smeše tri pesticida (karbofuran, hlortoluron, bentazon) primenom živine lampe niskog pritiska koja proizvodi monohromatsku UV svetlost ( $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ). Proučavali su mineralizaciju smeše pesticida i parametre koji utiču na kinetiku (početnu koncentraciju smeše pesticida,  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{Fe}^{3+}$  jona) i predložili optimalne parametre oba procesa.

Da bi se utvrdio uticaj početne koncentracije smeše navedenih pesticida na brzinu degradacije ispitivani su rastvori pesticida koncentracija 0,05 i 0,125 mM i pokazano je da se sadržaj uklonjenog TOC smanjuje sa povećanjem početne koncentracije smeše pesticida. Naime, tokom tretmana od 8 h povećanje koncentracije svakog pesticida sa 0,05 na 0,125 mM izaziva smanjenje uklonjenog TOC od 93 % (pri 0,05 mM) do 80 % (pri 1,125 mM). Povećanjem početne koncentracije zagađivača povećava se i broj njihovih molekula u odnosu

na broj  $\bullet\text{OH}$  radikala koji ostaje konstantan i iz ovog razloga se brzina razgradnje polutanata smanjuje (Odeljak 3.7.3.1.).

Da bi se odredila početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  jona potrebna za optimalnu degradaciju smeše pesticida ispitivane su koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  od 0,1 0,5 i 1,0 mM. Dobijeni rezultati su pokazali da se sa povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  povećava i sadržaj mineralizovanog organskog ugljenika (TOC removal) pa je kao optimalna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  odabran 1,0 mM (Odeljak 3.7.3.2.).

Da bi se ispitala početna koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  neophodna za optimalnu degradaciju smeše pesticida ispitivane su koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1,0 do 100 mM, pri čemu je koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  iznosila 1,0 mM. Sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 1,0 do 50 mM povećavala se i brzina reakcije (uklanjanje TOC se povećavalo). Ova pojava se može objasniti produkcijom dodatnih hidroksil-radikala (Odeljak 3.7.3.3.) do koje dolazi u prisustvu veće koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Najbolji rezultati (93 % uklonjenog TOC) dobijeni su primenom 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ali iznad ove vrednosti nije bilo povećanja uklonjenog TOC (Odeljak 3.7.3.3.) pa je za optimalnu koncentraciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  predloženo 50 mM.

Rezultati istraživanja su pokazali da je već nakon 60 min detektovano 82 % TOC, a više od 90 % TOC uklonjeno je iz rastvora tokom 2 h tretmana. Na kraju procesa (posle 8 h) iz rastvora je uklonjeno 93 % TOC. Primenom metode jonske hromatografije u reakcionom rastvoru su detektovani  $\text{SO}_4^{2-}$  (potiču iz molekula bentazona),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$  joni (potiču iz molekula hlortolurona). Amonijum-joni su se pojavili pre ostalih u reakcionom rastvoru što govori da su  $\text{NH}_4^+$  joni (sva 3 molekula sadrže azot) prvi oksidacioni međuprodukti navedenih pesticida.

***Javier Benitez et al. [318]*** su proučavali degradaciju karbofurana primenom pojedinačnih oksidanata (ozon), UV svetlost (fotoliza) kao i pomoću različitih AOPs: Fenton,  $\text{O}_3 + \text{UV}$ ,  $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$  i foto-Fenton. Kao izvor svetlosti korišćena je živina lampe visokog pritiska koja produkuje polihromatsku svetlost. Ispitivana je kinetiku svakog od ovih procesa (svi prate kinetiku pseudo-prvog reda) i upoređivana je njihovu efikasnost.

Eksperimenti degradacije karbofurana pomoću ozona pokazali su da brzina degradacije karbofurana zavisi od temperature reakcije (10, 20, 40  $^{\circ}\text{C}$ ), pH vrednosti rastvora (2,0 i 9,0) i parcijalnog pritiska ulazne struje  $\text{O}_3$  (0,087 i 0,265 kPa). Optimalni uslovi za razlaganje pesticida postignuti su na temperaturi od 20  $^{\circ}\text{C}$ , pri pH = 2,0 i pri parcijalnom pritisku  $\text{O}_3$  od 0,265 kPa, kada je postignuta konstanta brzine  $k = 19,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Takođe je pokazano da promena bilo kog od navedenih parametara jako utiče na smanjivanje brzine

reakcije (konstanta  $k$  se smanjuje i iznosila je između  $5,1 \times 10^{-4}$  i  $8,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), kao što je navedeno u literaturi [364].

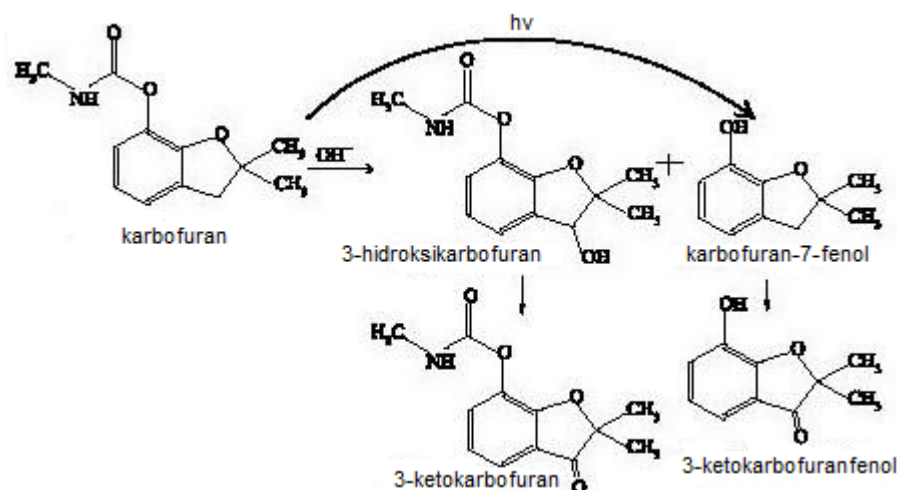
Reakcija fotolitičke ozonacije ( $\text{O}_3 + \text{UV}$ ) karbofurana izvedena je na temperaturi od  $20^\circ\text{C}$ , pri  $\text{pH} = 2,0$  i pri parcijalnom pritisku  $\text{O}_3$  od  $0,087 \text{ kPa}$ , pri čemu je postignuta konstanta brzine  $k = 22,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , što znači da UV svetlost pospešuje degradaciju karbofurana [365]. Peyton *et al.* [365] objašnjavaju da povećanje brzine dekompozicije zagađivača u prisustvu UV zračenja potiče od činjenice da ozon apsorbuje UV svetlost i produkuje  $\text{H}_2\text{O}_2$  koji zatim podleže fotolizi što izaziva generisanje  $\bullet\text{OH}$  radikali u čijem prisustvu dolazi do oksidacije organskih jedinjenja što se može prikazati sledećim jednačinama:



Fotoliza karbofurana pomoću UV svetlosti ( $k = 3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) je proces koji je manje efikasan od procesa ozonacije i fotolitičke ozonacije. Kombinacija UV svetlosti i  $\text{H}_2\text{O}_2$  povećava nivo degradacije karbofurana sa konstantama brzine od  $7,1 \times 10^{-4}$  i  $43,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  za početnu koncentraciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  od  $5 \times 10^{-4}$  i  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Dekompozicija karbofurana pomoću Fenton procesa ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) je manje efikasna od prethodnih procesa. Dobijene su konstante brzine  $k$  u opsegu od  $2,2 \times 10^{-4}$  do  $7,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Povećanje efikasnosti procesa povezano je sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  od  $5 \times 10^{-4}$  do  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  i povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona od  $5 \times 10^{-5}$  do  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Najefikasnija reakcija je foto-Fenton proces ( $\text{UV} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) sa konstantama brzine  $k$  u opsegu od  $17,2 \times 10^{-4}$  do  $>200,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Povećanje efikasnosti i za ovaj procesa povezano je sa povećanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  od  $5 \times 10^{-4}$  do  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  i povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  jona od  $5 \times 10^{-5}$  do  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Lau et al. [366] su proučavali fotodegradaciju karbofurana u prisustvu ozona pod uticajem UV svetlosti (fotolitička ozonacija). Proces se u početku odvijao u kiseloj sredini i podešavanjem  $\text{pH}$  do neutralne vrednosti postignut je maksimum fotodegradacije usled sinergijskog dejstva  $\text{O}_3$  i UV svetlost, što se može prikazati jednačinama (94)-(96).



**Slika 23.** Predloženi degradacioni mehanizam karbofurana u prisustvu  $\text{O}_3$  i UV [366].

Sličan efekat je moguć i uz prisustvo slabijeg oksidanta  $\text{H}_2\text{O}_2$  koji pod uticajem UV svetlosti i sam podleže fotolizi prema jednačini (95) [36,140,365]. Uloga  $\text{H}_2\text{O}_2$  u fotoprocima zavisi od pH vrednosti reakcionih rastvora, jer je  $\text{H}_2\text{O}_2$  u kiseloj sredini stabilniji a u jako kiselim rastvorima dolazi do pojave da joni vodonika “hvataju“  $\bullet\text{OH}$  radikale prema jednačini (93) što prouzrokuje smanjenje efikasnosti procesa [344]. Bazni rastvori ne pogoduju degradaciji pa ako se proces dešava u baznoj sredini može se smatrati kao da  $\text{O}_3$  i UV svetlost deluju samostalno pa je samim tim i efekat destrukcije slabiji [364]. Predložen je mehanizam fotolitičke ozonacije karbofurana (slika 23).

## **E K S P E R I M E N T A L N I   D E O**

## 1. MATERIJALI

U eksperimentalnom radu korišćeni su sledeći standardi pesticida, katalizatori i hemikalije:

1. metomil, analitički standard, 99,8 %, DuPont De Nemours, SAD
2. metomil, tehnički standard, 98,0 %, DuPont De Nemours, SAD
3. karbofuran, analitički standard, 99,2 %, FMC, SAD
4. desmedifam, analitički standard, 99,8 %, Bayer CropScience, Nemačka
5. metanol, p.a., Merck
6. etanol, 96,6 %, Reahem
7. n-propanol, p.a., Merck
8. i-propanol, p.a., Merck
9. s-butanol, p.a., Merck
10. t-butanol, p.a., Merck
11. n-heksan, p.a., Merck
12. acetonitril, p.a., Merck
13. metilen-hlorid, p.a., Merck
14. TiO<sub>2</sub>-Merck Eusolex® T (Anatas)
15. TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa)
16. TiO<sub>2</sub>-Merck (Anatas)
17. TiO<sub>2</sub>-Merck R-706 (Routile)
18. ZnO (Merck)
19. ZnO (Orka d.o.o Ljubljana-gold seal, 99,8 %)
20. AlFe-pilarni montmorijonit
21. Fe-ZSM-5 zeolit
22. natrijum-hidroksid, p.a., Riedel-De Haën
23. hlorovodonična kiselina, p.a., 35 %, Lachema
24. natrijum-hlorid, p.a., Lachema
25. sumporna kiselina, p.a., 98 %, Merck
26. natrijum-karbonat, p.a., Merck
27. natrijum-hidrogenkarbonat, p.a., Merck
28. vodonik-peroksid, p.a., (30 %, v/v), Carlo Erba
29. aceton, p.a., Lachema
30. acetonitril, HPLC, Fluka

31. metansulfonska kiselina, p.a., Fluka

Svi eksperimenti su urađeni u triplikatu i kao rezultat je uzeta srednja vrednost.

## 2. APARATI I UREĐAJI

U eksperimentalnom radu korišćeni su sledeći aparati i uređaji:

1. Osram živina lampa (2 x 8 W)
2. Osram Ultra-Vitalux lampa (300 W)
3. Halogena lampa (Brilux, Model JCDR, 50W, 640cd, Kina)
4. UV-VIS spektrofotometar, Shimadzu 1700
5. Tečni hromatograf, Hewlett Packard HP 1050
6. Jonski hromatograf, Dionex DX-300
7. Analizator ukupnog organskog ugljenika, Zellweger LabTOC 2100
8. pH metar, PHM93 reference pH meter, Radiometer, Kopenhagen, Danska
9. Magnetna mešalica, Heidolph MR 3001
10. Vodeno kupatilo VEB MLW U8, Nemačka
11. Centrifuga LC-321, Tehnica Železniki, Slovenija
12. Centrifuga Rotofix 32, Nemačka
13. Ultrazvučno kupatilo UZ-4P, Iskra Kranj, Slovenija

## 3. METODE

### 3.1. FOTOLITIČKI I FOTODEGRADACIONI POSTUPCI

Svi rastvori pesticida su pripremljeni rastvaranjem metomila, karbofurana i desmedifama u vodi (dejonizovana, destilovana, morska) ili u organskim rastvaračima. Početne koncentracije rastvora iznosile su: metomila  $1 \times 10^{-4}$  M ili 16,22 mg L<sup>-1</sup>, karbofurana  $1 \times 10^{-4}$  M ili 22,12 mg L<sup>-1</sup> i desmedifama  $5 \times 10^{-5}$  M ili 15,01 mg L<sup>-1</sup>.

#### 3.1.1. OPŠTI POSTUPAK FOTOLIZE METOMILA, KARBOFURANA I DESMEDIFAMA NA 254 nm

Fotoliza metomila je izvršena u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi i u organskim rastvaračima, a fotoliza karbofurana i desmedifama u dejonizovanoj vodi. Sve reakcija su

izvedene u kvarcnom termostatiranom reaktoru cilindričnog oblika, zapremine 20 mL. Temperatura reaktora je održavana (uglavnom) na 20 °C. Uzorci zapremine 15,0 mL su ozračivani pomoću Osram živine lampe (2 x 8 W) u trajanju od 2 do 10 h. Udaljenost između lampe i površine rastvora iznosila je od 20 do 200 mm. Tokom eksperimenta reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom (500 min<sup>-1</sup>). Reakcija je izvedena u digestoru uz zaštitu od sunčeve (dnevne) svetlosti (slika 1). Uzorci za analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima.

### ***3.1.2. OPŠTI POSTUPAK FOTOLIZE METOMILA NA 366 nm***

Fotoliza metomila je izvršena u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi. Sve reakcija su izvedene u kvarcnom termostatiranom reaktoru cilindričnog oblika, zapremine 20 mL. Temperatura reaktora je održavana na 20 °C. Uzorci zapremine 15,0 mL su ozračivani pomoću Osram živine lampe (2 x 8 W) u trajanju od 3 h. Udaljenost između lampe i površine rastvora iznosila je 50 mm. Tokom eksperimenta reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom (500 min<sup>-1</sup>). Reakcija je izvedena u digestoru uz zaštitu od sunčeve (dnevne) svetlosti (slika 1). Uzorci za analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima.

### ***3.1.3. OPŠTI POSTUPAK FOTOLIZE METOMILA NA 315-400 nm***

Fotoliza metomila je izvršena u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi. Sve reakcija su izvedene u staklenom termostatiranom reaktoru cilindričnog oblika, zapremine 30 mL. Temperatura reaktora je održavana na 20 °C. Uzorci zapremine 25,0 mL su ozračivani pomoću Osram Ultra-Vitalux lampe (300 W) u trajanju od 3 h. Udaljenost između lampe i površine rastvora iznosila je 300 mm. Tokom eksperimenta reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom (500 min<sup>-1</sup>). Reakcija je izvedena u digestoru uz zaštitu od sunčeve (dnevne) svetlosti (slika 2). Uzorci za analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima.





*Slika 1.* Aparatura za fotolizu i fotokatalizu pesticida na 254 nm i na 366 nm.

#### **3.1.4. OPŠTI POSTUPAK FOTOKATALIZE METOMILA NA 366 nm**

Fotokatalizovane degradacije metomila izvršene su u dejonizovanoj vodi. Sve reakcija su izvedene u kvarcnom termostatiranom reaktoru cilindričnog oblika, zapremine 20 mL. Temperatura reaktora je održavana na 20 °C. Uzorci zapremine 15,0 mL u koje je dodata određena količina katalizatora TiO<sub>2</sub> ili ZnO ozračivani su pomoću Osram živine lampe (2 x 8 W) tokom određenog perioda. Udaljenost između lampe i površine rastvora iznosila je 50 mm. Tokom eksperimenta reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom (500 min<sup>-1</sup>). Reakcija je izvedena u digestoru uz zaštitu od sunčeve (dnevne) svetlosti (slika 1). Uzorci za analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima i pre analize su centrifugirani 10 min da bi se odvojio katalizator.

#### **3.1.5. OPŠTI POSTUPAK FOTOKATALIZE METOMILA, KARBOFURANA I DESMEDIFAMA NA 315-400 nm**

Fotokatalizovane degradacije metomila, karbofurana i desmedifama izvršene su u dejonizovanoj vodi. Sve reakcija su izvedene u staklenom termostatiranom reaktoru cilindričnog oblika, zapremine 30 mL. Temperatura reaktora je održavana na 20 °C. Uzorci

zapremine 25,0 mL u koje je dodata određena količina katalizatora  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  ozračivani su pomoću Osram Ultra-Vitalux lampe (300 W) tokom određenog perioda. Udaljenost između lampe i površine rastvora iznosila je 300 mm. Tokom eksperimenta reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom ( $500 \text{ min}^{-1}$ ). Reakcija je izvedena u digestoru uz zaštitu od sunčeve (dnevne) svetlosti (slika 2). Uzorci za analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima i pre analize su centrifugirani 10 min da bi se odvojio katalizator.



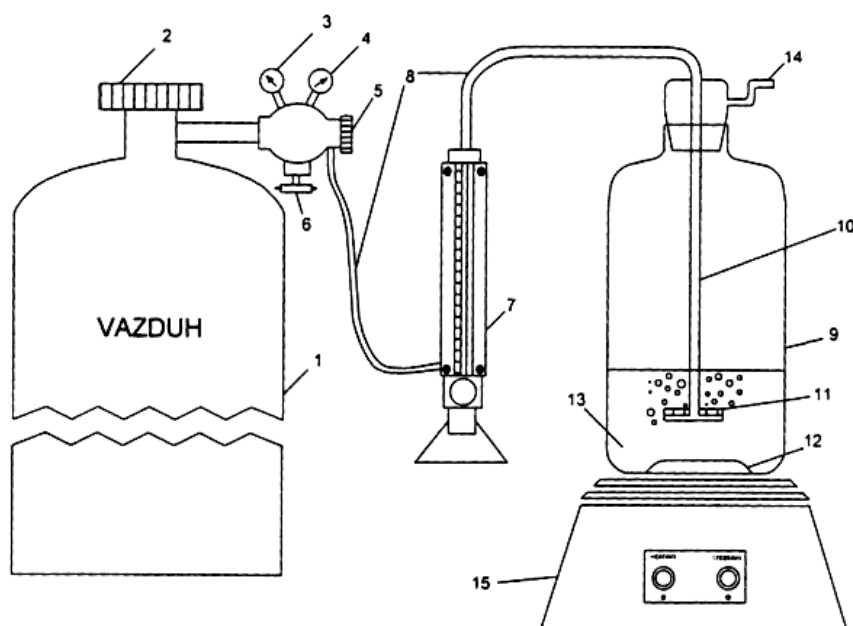
*Slika 2.* Aparatura za fotolizu i fotokatalizu pesticida na 315-400 nm.

### **3.1.6. OPŠTI POSTUPAK SOLARNE FOTOKATALIZE METOMILA, KARBOFURANA I DESMEDIFAMA**

Degradacija metomila je izvršena u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi a degradacija karbofurana i desmedifama u dejonizovanoj vodi. Sve reakcija su izvedene u otvorenim staklenim erlenmajerima (zapremine 150,0 mL) u kojima je 100,0 mL rastvora pesticida sa odgovarajućom količinom katalizatora  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  izlagano sunčevoj svetlosti u odgovarajućem vremenskom intervalu (od 20 do 45 h) zavisno od vrste vode u kojoj je pesticid bio rastvoren. Prosečna temperatura rastvora metomila iznosila je  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , a prosečna temperatura rastvora karbofurana i desmedifama  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.1.7. OPŠTI POSTUPAK DEGRADACIJE METOMILA I KARBOFURANA POMOĆU FOTO-FENTON PROCESA NA 575,6 nm

Katalitička oksidacija metomila i karbofurana je izvedena u dejonizovanoj vodi na sobnoj temperaturi tako što je u stakleni reaktor sipano 100,0 mL uzorka, 2,0 mL 0,1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  koji ima ulogu inicijatora reakcije i promenljiva količina katalizatora (AlFe-pilarni montmorijonit ili Fe-ZSM-5 zeolit). pH vrednost rastvora se održava u intervalu od 3,5 do 4,0 ukapavanjem rastvora 0,15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i meri se pomoću pH-metra. Reakciona smeša je aerisana permanentnim uduvavanjem vazduha, pri protoku od 30-35 mL  $\text{min}^{-1}$ . Raspršivanje vazduha u gasnom raspršivaču obezbeđuje sloj sinterovanog stakla. Stakleni šaržni reaktor sa reakcionom smešom postavlja se na magnetnu mešalicu, koja u toku reakcije obezbeđuje uniforman raspored čestica katalizatora u uzorku. Tokom trajanja reakcije, stakleni reaktor je osvetljavao halogenom lampom koja emituje svetlost talasne dužine 575,6 nm [367]. Po završetku reakcije, svi rastvori su centrifugirani po 15 min u centrifugi Rotofix 32 pri 4000 obrtaja  $\text{min}^{-1}$  da bi se odvojio katalizator. Aparatura za merenje aktivnosti katalizatora prikazana je na slici 3.



1-boca sa vazduhom, 2-glavni ventil, 3-manometar za merenje ulaznog pritiska, 4-manometar za merenje izlaznog pritiska, 5-izlazni ventil, 6-membranski ventil, 7-merač protoka vazduha, 8-cev za dovod vazduha, 9-stakleni šaržni reaktor, 10-raspršivač gasa, 11-sloj sinterovanog stakla, 12-magnet, 13-reakciona smeša, 14-cev za odvod gasova, 15-magnetna mešalica

**Slika 3.** Aparatura za merenje aktivnosti katalizatora u foto-Fenton reakciji.

### 3.2. ANALITIČKI POSTUPCI

Za spektrofotometrijska merenja tokom fotolize ili fotokatalize pesticida po 2,0 mL uzorka je uzimano špricom u određenim vremenskim intervalima i uzorci su analizirani (posle centrifugiranja uzoraka ukoliko su korišćeni katalizatori) pomoću Shimadzu 1700 UV-VIS spektrofotometra u opsegu od 200 do 300 nm za metomil, 200 do 400 nm za karbofuran i 200 do 400 nm za desmedifam. Kinetika degradacije metomila određivana je na 233,8 nm, karbofurana na 275,0 nm i desmedifama na 235,0 nm.

Za HPLC analizu metomila svi rastvori su filtrirani kroz Sartorius 0,20  $\mu\text{m}$  filtere za pripremu uzoraka (syringe filter) i analizirani na 234 nm na sobnoj temperaturi (25  $^{\circ}\text{C}$ ) pomoću Hewlett Packard HP 1050 tečnog hromatografa opremljenog UV/VIS detektorom i reverzno-faznom kolonom tipa Zorbax Eclipse XDB-C18 150 x 4.6 mm (i.d.) x 5  $\mu\text{m}$ . Mobilna faza (protok 2,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ) bila je mešavina acetonitrila i vode (25:75, v/v). Zapremina injektiranja je iznosila 20  $\mu\text{L}$ , a uzorci i standard su razblaživani acetonitrilom. Pri ovim hromatografskim uslovima, koncentracije metomila su određene pomoću površina pikova na retencionom vremenu  $t_R = 2,0$  min.

pH vrednosti uzoraka podešavane su dodatkom 1 % rastvora NaOH ili 10 % rastvora HCl i proveravane pomoću PHM93 reference pH meter, Radiometer, Copenhagen, Danska pH metra.

Za određivanje sadržaja jona nastalih u procesu mineralizacije metomila svi rastvori su razblaživani i filtrirani kroz Milex-GV 0,22  $\mu\text{m}$  membranske filtere i analizirani pomoću Dionex DX-300 jonskog hromatografa na sobnoj temperaturi (25  $^{\circ}\text{C}$ ) sa konduktometrijskim detektorom. Jonski hromatograf je bio snabdeven Dionex IonPac AS 14 kolonom 250 x 4.0 mm (i.d.) za određivanje anjona i Dionex IonPac CS 12 kolonom 250 x 4.0 mm (i.d.) za određivanje katjona. Kao mobilna faza za određivanje anjona korišćen je karbonatno/bikarbonatni rastvor (3,5 mM  $\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1,0 mM  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$ ) sa protokom 1,0 mL  $\text{min}^{-1}$ , a za određivanje katjona rastvor metansulfonske kiseline (20,0 mM  $\text{L}^{-1}$ ) sa protokom 1,0 mL  $\text{min}^{-1}$ . Za analizu anjona i katjona zapremina injektiranja je iznosila 50  $\mu\text{L}$ . Pre analiziranja uzoraka kao slepa proba je analizirana dejonizovana voda. Retenciona vremena za nitratne i sulfatne jone iznosila su 8,0 i 12,5 min. Retenciono vreme za amonijum jone bilo je 4,8 min.

Za analizu ukupnog sadržaja ugljenika (TOC) metomila, uzorci su analizirani pomoću Zellweger LabTOC 2100 instrumenta koji koristi visoko-temperaturno sagorevanje praćeno infracrvenom  $\text{CO}_2$  detekcijom.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

U ovom Odeljku predstavljani su rezultati fotolize, fotokatalize i foto-Fenton degradacije metomila, karbofurana i desmedifama primenom monohromatske (254, 366 i 575,6 nm), polihromatske (315-400 nm) i prirodne sunčeve svetlosti. Homogena fotokataliza odvijala se u prisustvu TiO<sub>2</sub> ili ZnO, a kao katalizatori u heterogenom foto-Fenton procesu korišćeni su Fe-ZSM-5 zeolit i AlFe-pilarni montmorijonit. Stepenn fotodekompozicije metomila, karbofurana i desmedifama određivan je pomoću UV-VIS spektrofotometrije i tečne hromatografije visoke performanse (HPLC), a mineralizacija navedenih jedinjenja ispitivana je primenom jonske hromatografije (IC) i analizom ukupnog sadržaja ugljenika (TOC).

### 4.1. FOTOLIZA I FOTOKATALIZA METOMILA

#### 4.1.1. FOTOLIZA METOMILA NA 254 nm

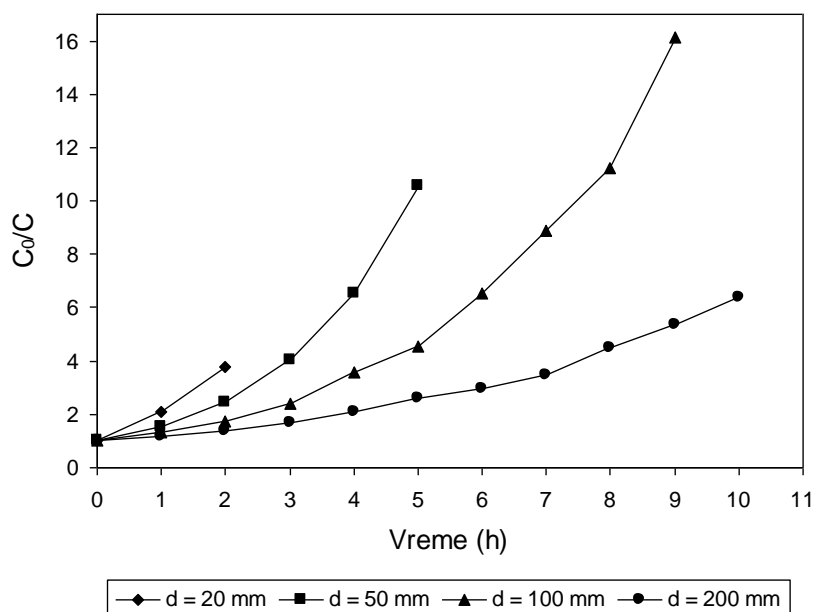
##### 4.1.1.1. FOTOLIZA METOMILA U VODI

##### *Uticao rastojanja lampe od površine reakcionog rastvora*

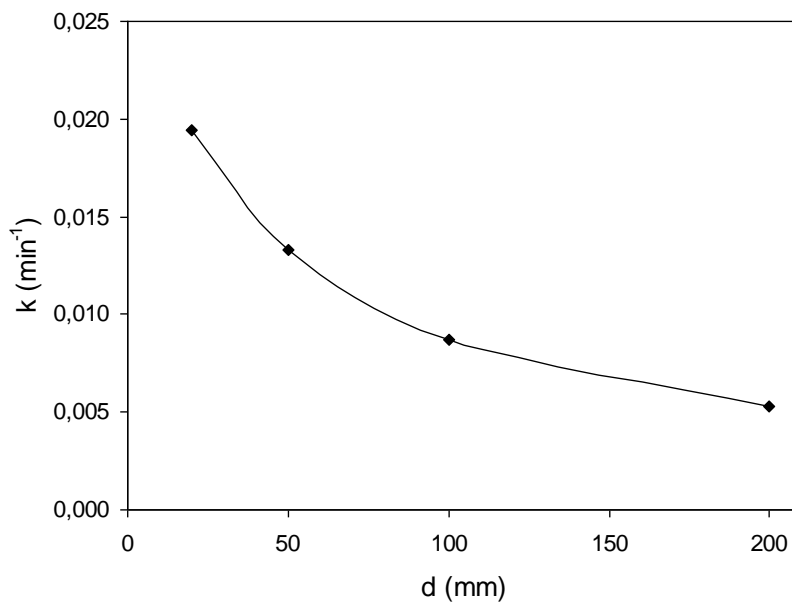
Tip svetlosti, odnosno vrsta lampe kojom se osvetljava jedinjenje čija se fotoliza želi postići, udaljenost površine rastvora od izvora svetlosti, kao i dužina izlaganja rastvora delovanju svetlosti utiču na kinetiku fotolize. Da bi se ispitaio uticaj ovih parametara na reakciju fotolize metomila, udaljenost lampe od površine rastvora menjana je od 20 do 200 mm. Dužina izlaganja rastvora metomila (tehnički standard je rastvoren u destilovanoj vodi) ozračivanju zavisila je od rastojanja i menjala se od 2 (za udaljenost 20 mm) do 10 h (za udaljenost 200 mm). Rezultati su prikazani u tabelama 1-4 datim u Prilogu rada i na slikama 4 i 5.

Kinetika fotodegradacije većine organskih zagađivača zavisi od njihove početne koncentracije (Odeljak 3.3.2.3., Teorijski deo) i može se opisati jednačinom pseudo-prvog reda. Takođe zavisi i od udaljenosti svetlosnog izvora i dužine ozračivanja (Odeljak 3.3.2.1., Teorijski deo). Kao što se vidi sa slika 4 i 5 brzina degradacije metomila se smanjuje sa povećanjem rastojanja između lampe i površine rastvora metomila. Brzina degradacije je 3,7 puta veća ( $k = 0,0194 \text{ min}^{-1}$ ) kada je lampa udaljena 20 mm od površine reakcionog rastvora u poređenju sa reakcijom ( $k = 0,0053 \text{ min}^{-1}$ ) kada je lampa udaljena 200 mm. Nakon 2 h ozračivanja 29,18% (za 200 mm), 43,32% (za 100 mm), 59,89% (za 50 mm) i 73,62% (za 20 mm) početne koncentracije metomila se razložilo na 20 °C u destilovanoj vodi pri pH = 6,0.

U cilju optimalnog izvođenja eksperimenta na 254 nm svi naredni eksperimenti izvršeni su tako što je lampa bila udaljena 100 mm od površine reakcionog rastvora.



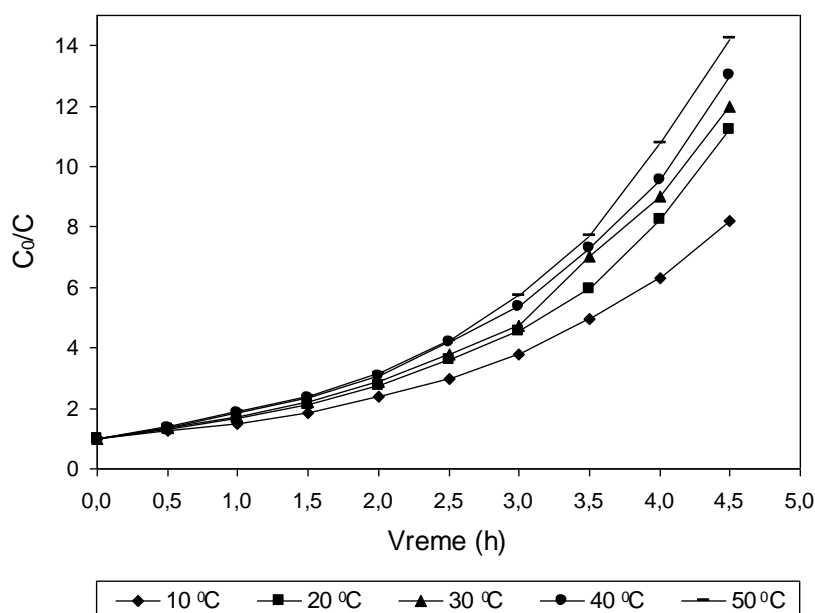
**Slika 4.** Uticaj rastojanja između lampe i površine reakcionog rastvora na brzine reakcija fotolize tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi.



**Slika 5.** Uticaj rastojanja između lampe i površine reakcionog rastvora na konstantu brzine reakcije degradacije tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi.

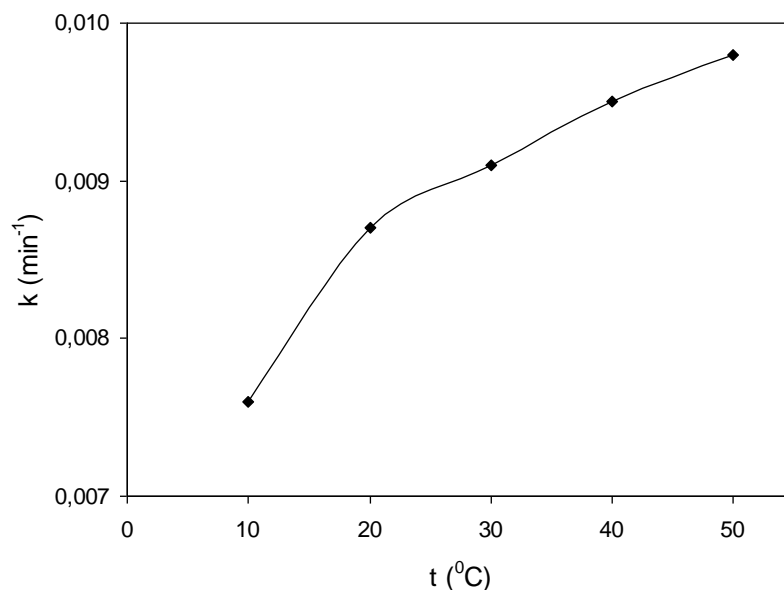
**Uticao temperature reakcije**

Kao što je poznato temperatura na kojoj se odigrava neka hemijska reakcija utiče na kinetiku te reakcije. Fotolitički procesi se obično izvode na sobnoj temperaturi, mada u literaturi postoje i podaci o drugačijim vrednostima temperatura na kojima se izvodi fotoliza pesticida [55,56]. Delovanje temperature na kinetiku fotolize pesticida objašnjeno je u Odeljku 3.3.2.4. Teorijskog dela rada. U eksperimentima izvedenim u ovom radu tehnički standard metomila je rastvoren u destilovanoj vodi, a reakciona temperatura je menjana od 10 do 50 °C. Rezultati eksperimenta su prikazani u tabelama 5-9 datim u Prilogu rada i na slikama 6 i 7.



**Slika 6.** Uticaj reakcione temperature na brzine reakcija fotolize tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi.

Slike 6 i 7 pokazuju da se konstanta brzine reakcije degradacije metomila povećava u temperaturnom intervalu od 10 °C ( $k = 0,0076 \text{ min}^{-1}$ ) do 50 °C ( $k = 0,0098 \text{ min}^{-1}$ ), dok se poluvreme raspada metomila smanjuje od 91,20 do 70,73 min. Očigledno je da reakciona temperatura ima značajan uticaj na brzinu fotolize metomila. Naši rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Palm i Zetzsch [50] i sa rezultatima Benitez *et al.* [56] koji su ustanovili da temperatura utiče na brzinu fotolize pesticida, dok su u nesaglasnosti sa rezultatima Hebert *et al.* [55] i Neihof *et al.* [57] koji su pokazali da promena temperature, takoreći, nema uticaja na fotolizu.



**Slika 7.** Uticaj reakcione temperature na konstantu brzine reakcije degradacije tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi.

Za sve naredne eksperimente izabrana je reakciona temperature od 20 °C zbog velikog porasta brzine reakcije degradacije u intervalu između 10 i 20 °C (konstante brzine degradacije metomila bile su 0,0076 i 0,0087 min<sup>-1</sup>).

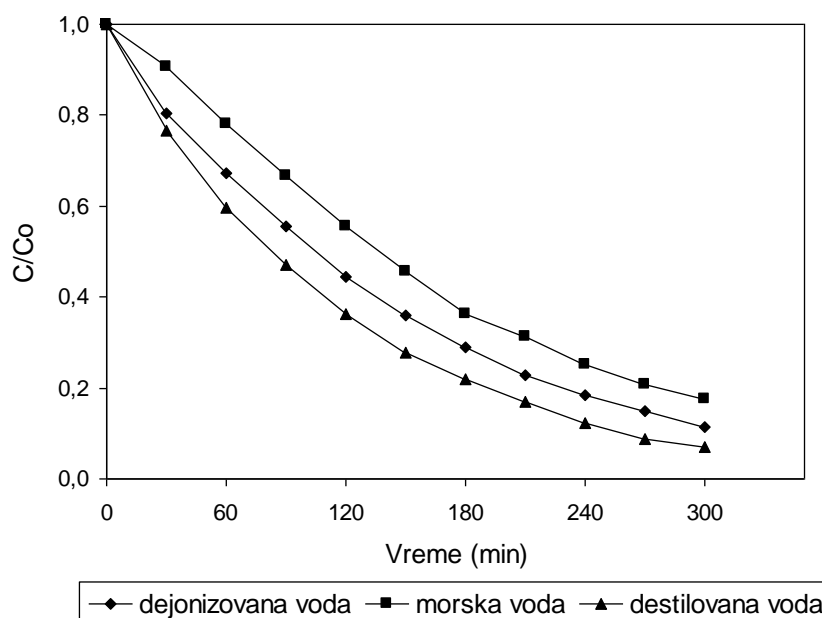
#### **Uticaj vrste vode**

Fotoliza pesticida je proučavana u različitim vrstama voda: u površinskoj (rečna, jezerska) različitim pH vrednosti i različitog sadržaja organskog ugljenika, sa različitim jonima, sa ili bez kiseonika, u vodi sa česme, u pijaćoj vodi u prisustvu O<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, u morskoj vodi (prirodna, veštačka, stara, sterilizovana), u destilovanoj, dejonizovanoj, HPLC i deaerisanoj vodi. Da bi se ispitaio uticaj vrste vode na kinetiku fotolize metomila na talasnoj dužini od 254 nm eksperimenti su izvršeni u dejonizovanoj (pH vode = 5,2), destilovanoj (pH vode = 5,5) i morskoj vodi (pH vode = 7,9, koncentracija Cl<sup>-</sup> jona = 26,2 g L<sup>-1</sup>). Da bi se proverila stabilnost metomila u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi izvršeni su eksperimenti u mraku na sobnoj temperaturi. Kako u toku sedam dana nisu detektovane degradacione promene izvršeno je ozračivanje rastvora metomila u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi monohromatskom svetlošću od 254 nm i na temperaturi od 20 °C. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli 1 i na slici 8.



**Tabela 1.** Kinetika degradacije tehničkog metomila na 254 nm

Parametar	Vrsta vode		
	Dejonizovana	Destilovana	Morska
$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,007	0,009	0,006
R	0,999	0,999	0,994
$t_{1/2}$ (min)	97,63	79,67	123,78

**Slika 8.** Uticaj vrste vode na brzinu reakcije degradacije tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi.

Iz dobijenih rezultata se zaključuje da je fotoliza najbrža u destilovanoj a najsporija u morskoj vodi. Metomil se degradira aproksimativno 1,5 puta brže u destilovanoj ( $t_{1/2} = 79,67$  min) nego u morskoj vodi ( $t_{1/2} = 123,78$  min) i 1,2 puta brže u destilovanoj nego u dejonizovanoj vodi ( $t_{1/2} = 97,63$  min). Bilo bi očekivano da se fotoliza odvija brže u dejonizovanoj nego u destilovanoj vodi usled postojanja jona u poslednjoj, ali dobijeni rezultati sugerisu da različiti joni prisutni u destilovanoj vodi mogu ubrzati fotolizu metomila. Poznato je da destilovana voda može sadržati neke metale u tragovima, takođe i tragove organskog ugljenika [368]. Takođe je nađeno da  $\text{Cu}^{2+}$  joni u kombinaciji sa askorbinskom kiselinom ubrzavaju uklanjanje bisfenola A iz vodenog rastvora [369]. Morska voda sadrži različite jone, na primer  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , itd. [58] koji mogu inhibirati fotolizu metomila. Do sličnih rezultata su došli i Miille i Crosby [59] koji su proučavali fotolizu hlorfenolnog pesticida pentahlorfenola u morskoj i destilovanoj vodi i pokazali da je reakcija sporija u morskoj vodi što se objašnjava fotonukleofilnom interakcijom substrata i hloridnih jona, kao i postojanjem reakcija fotooksidacije i fotoredukcije u morskoj vodi.

Rezultati prikazani u tabeli 1 pokazuju da reakcije fotolize metomila u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi prate kinetiku pseudo-prvog reda.

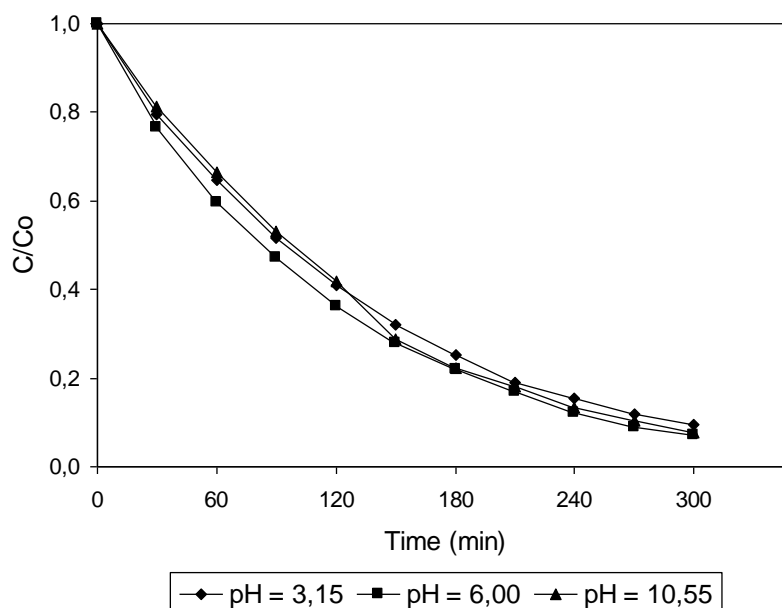
### Uticaj pH vrednost vodenih rastvora

Kao što je poznato pH vrednost rastvora utiče na fotolizu supstanci koje su rastvorene u njima. Naša proučavanja uticaja pH vrednosti na degradaciju metomila na 254 nm obuhvatila su dva eksperimenta. Prvo je proučavana degradacija tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi na tri različite pH vrednosti (3,15, 6,00 i 10,55). pH vrednosti rastvora metomila podešavane su dodatkom HCl (3,15) ili NaOH (10,55). Treća vrednost je bila pH vrednost čistog standarda u destilovanoj vodi. Dobijeni rezultati (tabela 2 i slika 9) pokazuju da je brzina fotolize najveća u neutralnoj (pH = 6,0) i najniža u kiselj sredini.

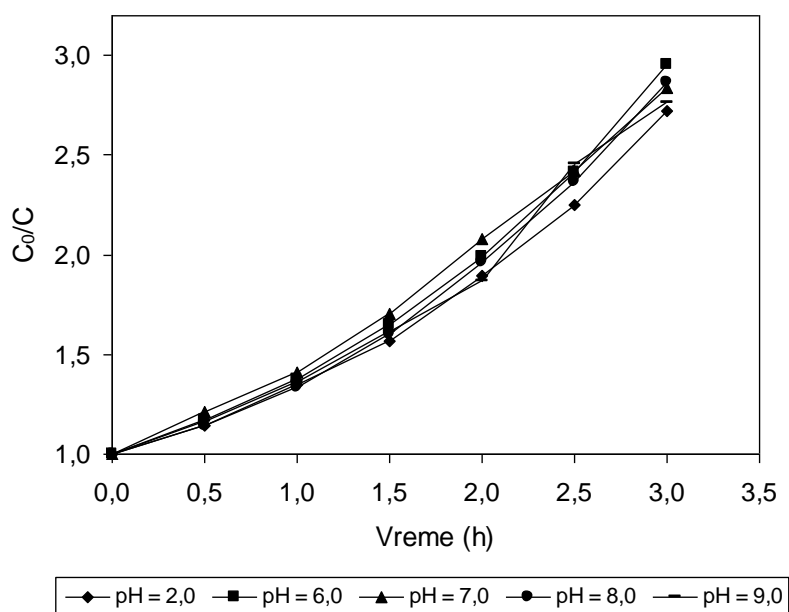
**Tabela 2.** Uticaj pH vrednosti rastvora metomila na kinetiku degradacije na 254 nm (temperatura: 20 °C, udaljenost lampe: 100 mm)

Vrsta vode	Metomil	Parametar	pH						
			2,00	3,15	6,00	7,00	8,00	9,00	10,15
Destilovana	Tehnički	k (min <sup>-1</sup> )		0,008	0,009				0,008
		R		0,999	0,999				0,997
		t <sub>1/2</sub> (min)		88,86	79,67				83,51
Dejonizovana	Analitički	k (min <sup>-1</sup> )	0,005		0,006	0,006	0,0057	0,006	
		R	0,998		0,998	0,999	0,9964	0,996	
		t <sub>1/2</sub> (min)	128,36		119,51	117,48	121,61	123,78	
Dejonizovana	Tehnički	k (min <sup>-1</sup> )			0,007				
		R			0,999				
		t <sub>1/2</sub> (min)			97,63				

Fotoliza analitičkog standarda metomila je proučavana u dejonizovanoj vodi na pet različitih pH vrednosti (2,0, 6,0, 7,0, 8,0 i 9,0). Dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 10-14 datim u Prilogu i na slikama 10 i 11. Sa slika 10 i 11 se vidi da je brzina reakcije degradacije metomila najveća u neutralnoj i najmanja u kiselj sredini. Takođe, iz tabele 2 se vidi da je na pH = 6,0 u dejonizovanoj vodi brzina degradacije tehničkog standarda metomila veća (k = 0,0071 min<sup>-1</sup>) nego brzina degradacije analitičkog standarda (k = 0,0058 min<sup>-1</sup>), ali manja nego brzina degradacije tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi (k = 0,0087 min<sup>-1</sup>). Moguće objašnjenje ovakvog ponašanja dva standarda metomila u dejonizovanoj vodi može se povezati sa činjenicom da analitički standard metomila sadrži 99,8 % a tehnički standard 98,0 % čistog metomila i da, najverovatnije, nečistoće koje su prisutne u tehničkom standardu ubrzavaju fotolizu metomila. Takođe, kao što je napred već navedeno, fotoliza metomila je brža u destilovanoj nego u dejonizovanoj vodi jer različiti joni prisutni u destilovanoj vodi ubrzavaju fotolizu metomila.



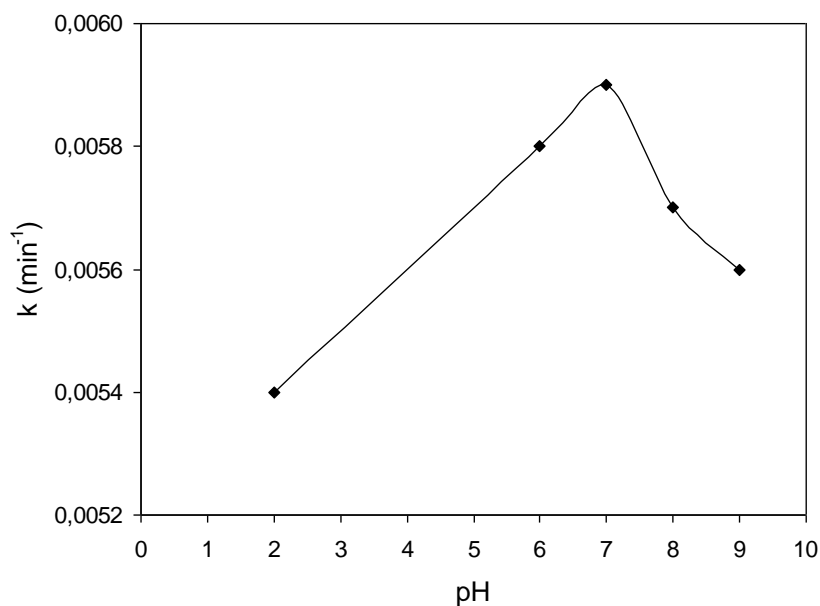
**Slika 9.** Uticaj pH vrednosti na brzinu reakcije degradacije tehničkog standarda metomila u destilovanoj vodi.



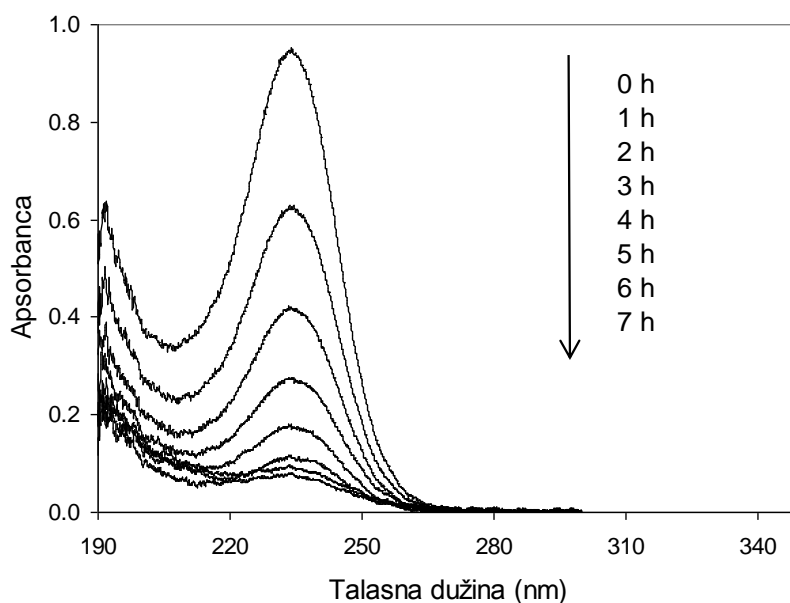
**Slika 10.** Uticaj pH vrednosti na brzine reakcija fotolize analitičkog standarda metomila u dejonizovanoj vodi.

Naši rezultati su potvrdili da je fotoliza metomila uvek najbrža u neutralnoj a najsporija u kiselj sredini. U literaturi postoje različiti podaci o uticaju pH vrednosti vode i rastvora na brzinu fotolize pesticida [47,54,57,62-69]. Iz rezultata navedenih istraživača može

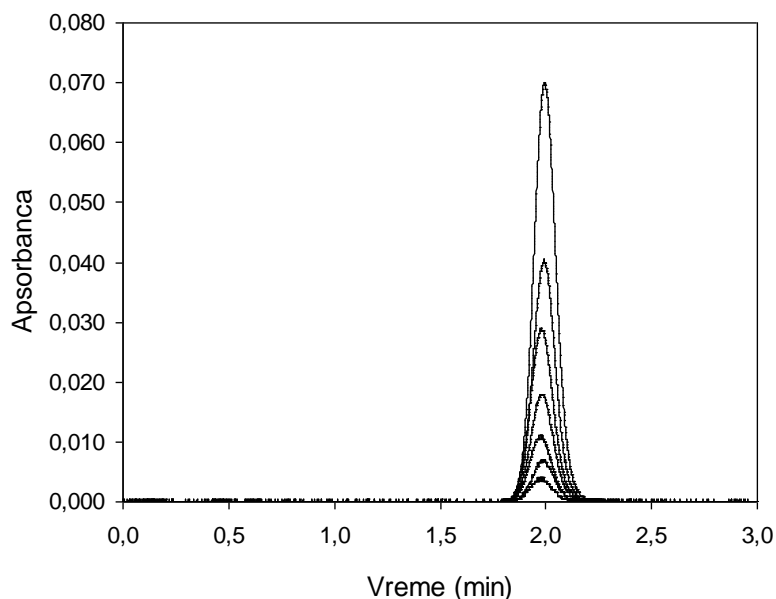
se zaključiti da uticaj pH vrednosti na brzinu fotolize zavisi i od prirode, tj. od strukture jedinjenja koje se degradira (Odeljak 3.3.2.6., Teorijski deo). Naši rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Panades *et al.* [64] koji su pokazali da se brzina fotolize karbendazima povećava sa povećanjem pH vrednosti vode. Takođe, rezultati dobijeni u ovom radu su delimično u saglasnosti sa rezultatima Liu i Li [47], Aly i El-Dib [62] i Gal *et al.* [65] koji su dokazali da je fotoliza različitih pesticida uvek brža u baznoj ili u neutralnoj nego u kiselj sredini.



**Slika 11.** Uticaj pH vrednosti na konstantu brzine reakcije degradacije analitičkog standarda metomila u dejonizovanoj vodi.



**Slika 12.** Profil UV spektara metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 6,0.

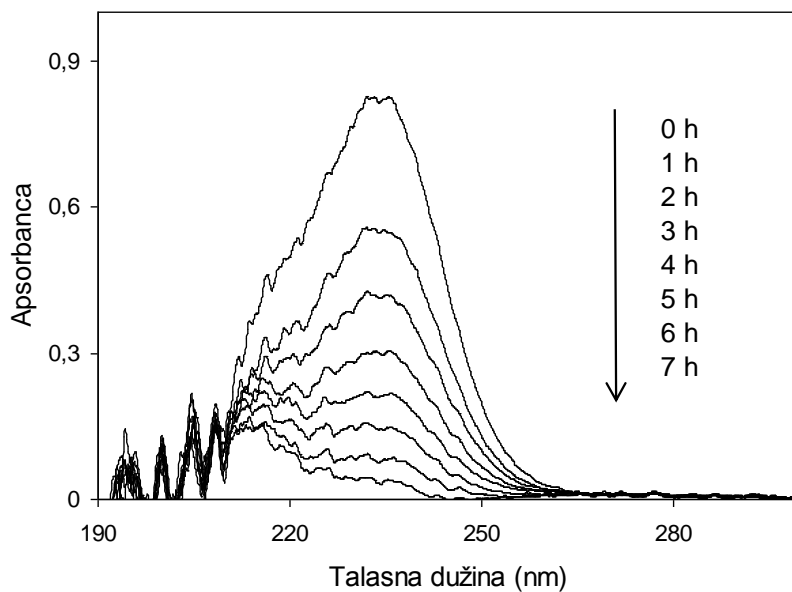


*Slika 13.* HPLC profil metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 6,0.

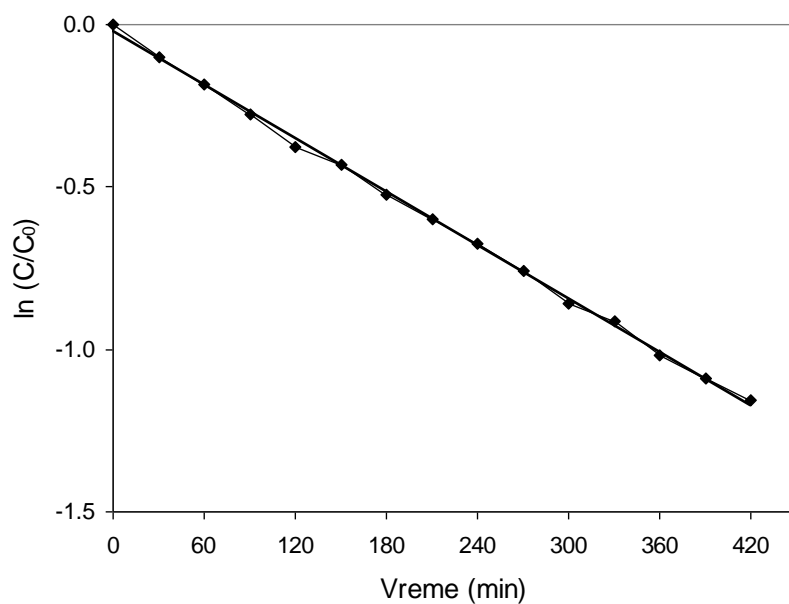
Na slikama 12 i 13 prikazane su promene koncentracije analitičkog standarda metomila prilikom fotolize u dejonizovanoj vodi. Rezultati su dobijeni primenom UV-VIS spektroskopije i tačne hromatografije. Uočava se jasna degradacija molekula metomila.

#### 4.1.1.2. FOTOLIZA METOMILA U ORGANSKIM RASTVARAČIMA

Osim u vodi fotoliza pesticida je puno proučavana i u različitim organskim rastvaračima: u i-propanolu, cikloheksanu, n-heksanu, metanolu, 2-propanolu, hloroformu, etanolu, n-butanolu, benzenu, metilen-hloridu, dietil-etru, toluenu, acetonitrilu, takođe i u različitim mešavinama organskih rastvarača (hloroform/metanol, itd.). U eksperimentima izvedenim u ovom radu proučavana je fotoliza metomila u vodi, metanolu, etanolu, n-propanolu, i-propanolu, s-butanolu, t- butanolu, n-heksanu, acetonitrilu i metilen-hloridu. Svi eksperimenti su trajali po 7 h. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabelama 15-24 datim u Prilogu. Na slici 14 data je spektralna promena apsorbance metomila u s-butanolu, a na slici 15 prikazana je kinetika fotolize metomila u acetonitrilu.

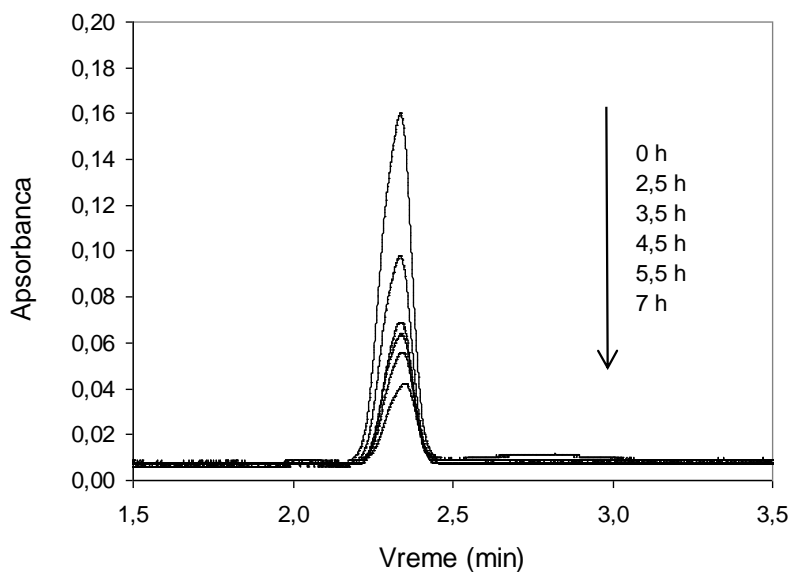


*Slika 14.* Profil UV spektara metomila u s-butanolu.



*Slika 15.* Degradacija metomila u acetonitrilu.

Na slici 16 prikazana je kinetika fotolize metomila u metanolu za 0, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5 i 7 h. Rezultati su dobijeni primenom tečne hromatografije (HPLC).



**Slika 16.** Degradacija metomila u metanolu.

Na slici 17 prikazana je uporedna promena koncentracije ( $C/C_0$ ) metomila u različitim rastvaračima, a u tabeli 3 prikazane su vrednosti konstanti brzina reakcija (pseudo-prvog reda) fotolize metomila u različitim rastvaračima. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je brzina degradacije metomila najveća u s-butanolu, a najmanja u n-propanolu. Brzina fotolize data je sledećim redosledom: s-butanol > dejonizovana voda > t-butanol > n-heksan > etanol > metanol > i-propanol > acetonitril > metilen-hlorid > n-propanol.

U literaturi postoje različiti podaci o uticaju prirode i polarnosti rastvarača na brzinu fotolize pesticida [44,96-103]. Iz rezultata navedenih istraživača može se zaključiti da su reakcije fotolize pesticida u organskim rastvaračima, uglavnom, pseudo-prvog reda [96,99,102] i da na kinetiku fotolize pored polarnosti rastvarača verovatno utiče i struktura jedinjenja koje se degradira i vrsta svetlosti koja se koristi u procesu fotolize (Odeljak 3.3.2.14., Teorijski deo). Kopf i Schwark [44] su proučavali fotolizu etiofenkarba u cikloheksanu, cikloheksenu i izopropanolu i pokazali su da je fotoliza najefikasnija u najmanje polarnim rastvaračima. Za razliku od njih, Sanz-Asensio *et al.* [96] su proučavali fotolizu etiofenkarba i pokazali da je reakcija najbrža u vodi, zatim u metanolu i najsporija u heksanu. Meallier *et al.* [98] su pokazali da je fotoliza karbetamida najbrža u metanolu, pa u etanolu, a najsporija u vodi. Naši rezultati (slika 17) su pokazali da na početku fotolize metomila u alkoholnim rastvaračima sa porastom polarnosti opada početna brzina reakcije, tj.

početna brzina reakcije je najveća u s-butanolu a najmanja u etanolu što je u saglasnosti sa rezultatima Kopf i Schwark [44].

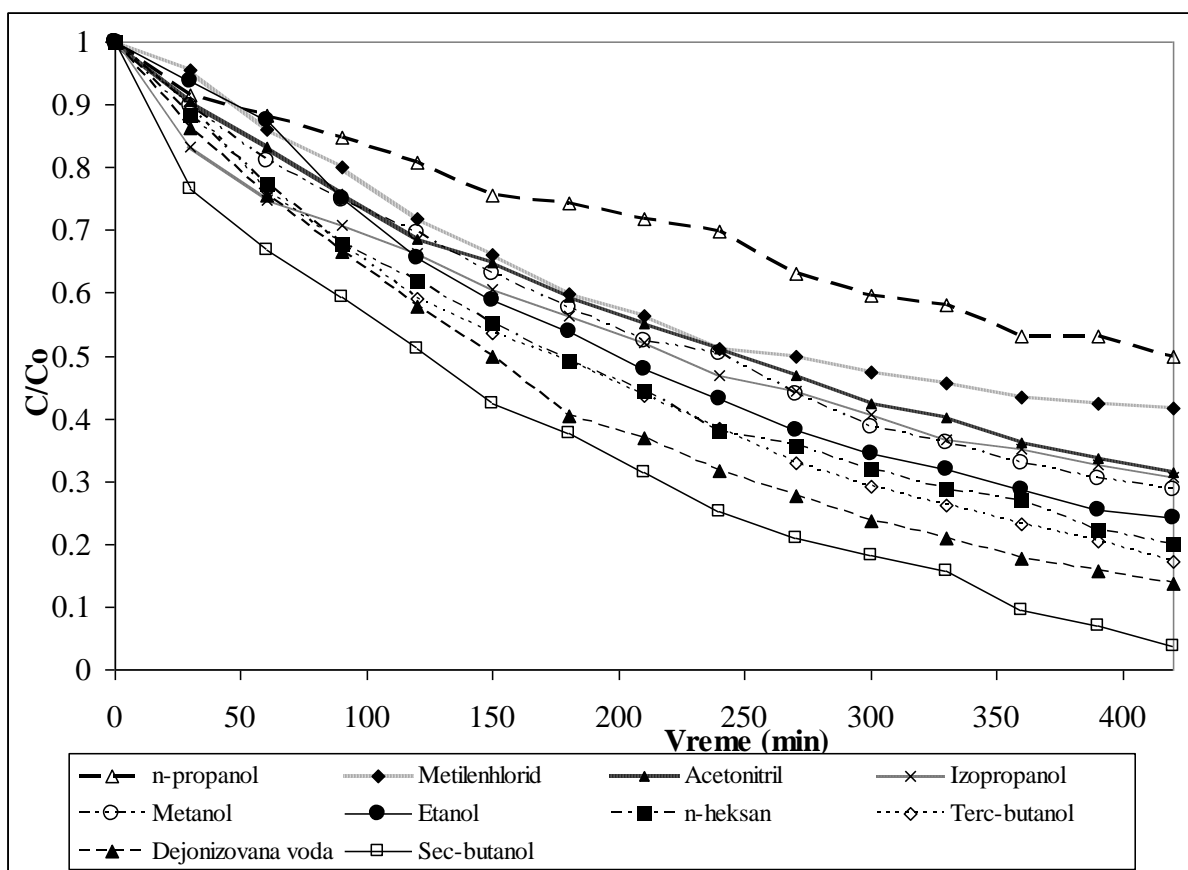
Nag i Dureja [99] su proučavali fotolizu triadimefona u metanolu, heksanu i acetonu i pokazali da je brzina fotolize data sledećim redosledom: aceton > heksan > metanol i da je degradacija fungicida u acetonu oko 5 puta brža nego u heksanu i oko 5,5 puta brža nego u metanolu. Zaključili su da se metanol i heksan ponašaju kao zaštitni rastvarači za triadimefon zbog svoje tendencije da imaju apsorpcioni maksimum na kraćim talasnim dužinama što redukuje molarnu absorptivnost na 270 nm i daje slabiju degradaciju triadimefona, dok se za razliku od njih aceton ponaša kao trostruki senzitizer ubrzavajući fotolizu. Clark [100] je proučavao fotolizu fungicida vinklozolina u etanolu, metanolu i vodi i pokazao da je razlaganje fungicida oko 2 % brže u etanolu nego u metanolu. Naši rezultati pokazuju da je brzina fotolize data sledećim redosledom: n-heksan > etanol > metanol, pa se može reći da su u saglasnosti sa rezultatima koji se mogu naći u literaturi [99,100].

Morley *et al.* [101] su proučavali fotolizu azobenzena i azotiofena u anaerobnim uslovima a kao medijum korišćeni su različiti primarni, sekundarni i tercijarni alkoholi: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-heptanol, i-propanol, cikloheksanol i t-butanol. Rezultati koje su dobili pokazuju da se brzina fotolize u prisustvu primarnih alkohola ravnog niza jako povećava sa povećanjem dužine njihovog alkilnog lanca i da je data sledećim redosledom: n-heptanol > n-butanol > etanol > metanol. Naši rezultati pokazuju da je fotoliza metomila brža u etanolu nego u metanolu što je u saglasnosti sa prethodnim rezultatima [101], ali je zato fotoliza metomila daleko najsporija u n-propanolu, što je u potpunoj suprotnosti sa navedenim rezultatima. Morley *et al.* [101] su takođe pokazali da je fotoliza brža u sekundarnim nego u primarnim alkoholima, pa je degradacija azobenzena u i-propanolu i u cikloheksanolu oko 7 puta brža nego u n-propanolu. Naši rezultati su takođe pokazali da je fotoliza metomila brža u sekundarnim alkoholima, tj. izrazito je najbrža u s-butanolu, zatim u i-propanolu a najsporija je u n-propanolu što je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima Morley *et al.* [101].

Xie *et al.* [102] su proučavali fotolizu deka-bromdifenil-etra u tetrahidrofuranu, metilen-hloridu, i-propanolu, acetonu, etanolu, metanolu, acetonitrilu i dimetilsulfoksidu i pokazali da je brzina fotolize data sledećim redosledom: tetrahidrofuran > etanol > metilen-hlorid > dimetilsulfoksid > i-propanol > acetonitril > metanol > aceton. Naši rezultati su pokazali da je brzina fotolize metomila data sledećim redosledom: etanol > metanol > i-propanol > acetonitril > metilen-hlorid, pa se može reći da su samo delimično u saglasnosti sa navedenim rezultatima [102].



Naša istraživanja su takođe pokazala da je za alkoholne rastvarače redosled brzine fotolize sledeći: s-butanol > t-butanol > etanol > metanol > i-propanol > n-propanol, pa se može reći da su naši rezultati u saglasnosti sa rezultatima Clark [100] i u delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Morley *et al.* [101] i Xie *et al.* [102].



Slika 17. Uporedni profili UV spektara fotolize metomila u različitim rastvaračima.

Fotoliza metomila pod dejstvom UV svetlosti je reakcija po tipu slobodnih radikala. Za ove reakcije je karakteristično odsustvo uticaja rastvarača, kao i mala razlika u vrednostima konstanti brzine reakcije [370]. Naši rezultati su pokazali da je razlika u vrednostima konstanti brzine reakcije do 3,44 puta.

Takođe treba istaći da je početna brzina reakcije približno ista u n-heksanu, metanolu, acetonitrilu i n-propanolu. Do sličnih rezultata su došli i Nag i Dureja [99] koji su proučavali fotolizu fungicida triadimefona u metanolu i heksanu i ustanovili da je poluvreme raspada triadimefona iznosilo 2,83 h u metanolu i 2,49 h u heksanu, odnosno da su brzine reakcija približne, pa se na osnovu ovoga može reći da su naši rezultati u saglasnosti sa rezultatima ovih autora.

**Tabela 3.** Konstante brzine reakcije fotolize metomila (pseudo-prvog reda) u različitim rastvaračima

Redni broj	Rastvarač	Konstanta brzine reakcije ( $\text{min}^{-1}$ )	Regresioni koeficijent (R)	Relativna brzina reakcije	$E_T^N$ [370]
1	s-butanol	0,0055	0,9982	3,44	0,506
2	dejonizovana voda	0,0048	0,9996	3,00	1,000
3	t-butanol	0,0041	0,9992	2,56	0,389
4	n-heksan	0,0037	0,9987	2,31	0,009
5	etanol	0,0035	0,9984	2,18	0,654
6	metanol	0,0030	0,9975	1,88	0,762
7	i-propanol	0,0028	0,9964	1,75	0,546
8	acetonitril	0,0027	0,9994	1,68	0,460
9	metilen-hlorid	0,0029	0,9984	1,81	0,309
10	n-propanol	0,0016	0,9955	1,00	0,617

**4.1.2. FOTOLIZA METOMILA NA 366 nm**

Tip svetlosti, odnosno vrsta lampe kojom se osvetljava jedinjenje čija se fotoliza želi postići, utiče na kinetiku fotolize. Da bi se ispitalo da li monohromatska svetlost talasne dužine  $\lambda = 366$  nm može izazvati fotolizu, rastvor metomila je ozračivan Osram živinom lampom (2 x 8 W). Kao što se može videti iz tabela 4-6 u toku 3 h trajanja reakcije fotolize nisu zabeležene značajne promene koncentracije metomila u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi, tj. metomil je stabilan pod ovim uslovima.

**Tabela 4.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na 366 nm

t (h)	A	C (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,935	16,298
0,5	0,934	16,297
1	0,928	16,290
1,5	0,928	16,292
2	0,925	16,288
2,5	0,925	16,289
3	0,920	16,281

**Tabela 5.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na 366 nm

t (h)	A	C (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,938	16,299
0,5	0,933	16,292
1	0,929	16,290
1,5	0,922	16,282
2	0,925	16,288
2,5	0,920	16,280
3	0,925	16,284

**Tabela 6.** Fotoliza metomila u morskoj vodi na 366 nm

t (h)	A	C (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,930	16,229
0,5	0,937	16,242
1	0,929	16,229
1,5	0,923	16,222
2	0,925	16,228
2,5	0,920	16,220
3	0,920	16,224

#### 4.1.3. FOTOLIZA METOMILA NA 315-400 nm

Tip svetlosti, odnosno vrsta lampe kojom se osvetljava jedinjenje čija se fotoliza želi postići, utiče na kinetiku fotolize. Da bi se ispitalo da li polihromatska svetlost talasnih dužina  $\lambda = 315-400$  nm može izazvati fotolizu, rastvor metomila je ozračivan Osram ultra-vitalux lampom (300 W). Kao što se može videti iz tabela 7-9 u toku 3 h trajanja reakcije fotolize nisu zabeležene značajne promene koncentracije metomila u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi, tj. metomil je stabilan pod ovim uslovima.

**Tabela 7.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na 315-400 nm

t (h)	A	C (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,923	16,234
0,5	0,927	16,235
1	0,920	16,230
1,5	0,934	16,244
2	0,936	16,245
2,5	0,920	16,228
3	0,918	16,225

**Tabela 8.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na 315-400 nm

t (h)	A	C (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,943	16,223
0,5	0,937	16,213
1	0,929	16,210
1,5	0,934	16,214
2	0,946	16,224
2,5	0,942	16,228
3	0,928	16,212

**Tabela 9.** Fotoliza metomila u morskoj vodi na 315-400 nm

t (h)	A	C (mgL <sup>-1</sup> )
0	0,933	16,229
0,5	0,927	16,223
1	0,920	16,230
1,5	0,939	16,240
2	0,936	16,240
2,5	0,920	16,228
3	0,931	16,225

#### 4.1.4. FOTOKATALIZA METOMILA NA 366 nm

Kao što je poznato iz literature i kao što je objašnjeno u Teorijskom delu rada, tip svetlosti, odnosno vrsta lampe kojom se osvetljava jedinjenje čija se fotokataliza želi postići, utiče na kinetiku fotokatalize. Da bi se ispitalo da li monohromatska svetlost talasne dužine  $\lambda = 366$  nm može izazvati fotokatalizu, rastvor metomila je ozračivan Osram živinom lampom (2 x 8 W). U ovom radu kao katalizatori su korišćena dva poluprovodljiva katalizatora: TiO<sub>2</sub>-Merck Eusolex® T (anataz modifikacija) i ZnO (Merck). TiO<sub>2</sub> je najpopularniji poluprovodljivi katalizator [179,180,183], a ZnO se zbog dobrih osobina koje pokazuje takođe puno koristi u fotokatalitičkim procesima [184-186,221-224]. Ispitivan je uticaj svakog od ovih katalizatora na degradaciju metomila, uticaji početne koncentracije oba katalizatora, početne koncentracije NaCl i uticaj pH vrednosti rastvora na fotokatalitičku dekompoziciju tehničkog standarda metomila rastvorenog u dejonizovanoj vodi.

Na početku fotokatalitičke studije izvršena su tri različita eksperimenta u dejonizovanoj vodi: a) fotoliza metomila (samo uticaj UV svetlosti), b) ispitivanje adsorpcije metomila na katalizatorima (u odsustvu svetlosti) i c) heterogena fotokataliza rastvora metomila. Koncentracije rastvora metomila se nisu značajnije promenile u prva dva slučaja, odnosno fotoliza i adsorpcija ne utiču na rastvor metomila. U trećem eksperimentu, u prisustvu oba katalizatora, registrovane su značajne koncentracione promene u rastvoru metomila što pokazuje da je u pitanju fotokatalitički proces.

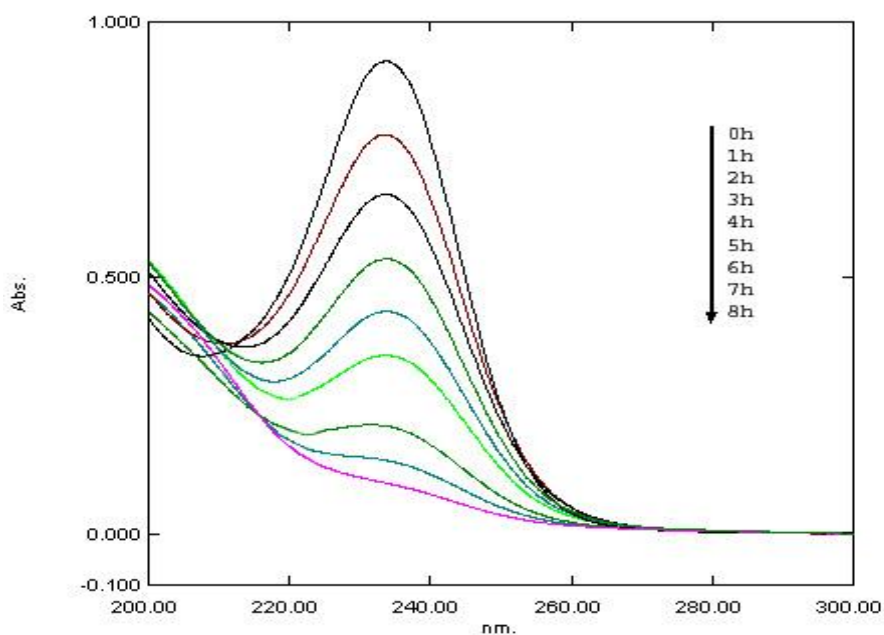
#### *Uticaj početne koncentracije TiO<sub>2</sub>*

Svi eksperimenti su izvedeni u prisustvu 1,0, 2,0 ili 3,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>. Na slici 18 su prikazane promene apsorpcionih spektara pri degradaciji metomila tokom 8 h ozračivanja. U tabelama 25-27 u Prilogu rada i na slici 19 prikazano je fotokatalitičko razlaganje metomila u prisustvu 1,0, 2,0 ili 3,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>. Sve reakcije su bile pseudo-prvog reda sa konstantama brzine  $k$  0,0041 min<sup>-1</sup>, 0,0058 min<sup>-1</sup> i 0,0058 min<sup>-1</sup> za 1,0, 2,0 i 3,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>. Uočeno je da se reakcija neznatno brže odvijala u prisustvu 3,0 nego 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> ali je efikasnost degradacije bila najveća kada je upotrebljeno 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> (slika 20). Efikasnost fotodegradacije je data izrazom:

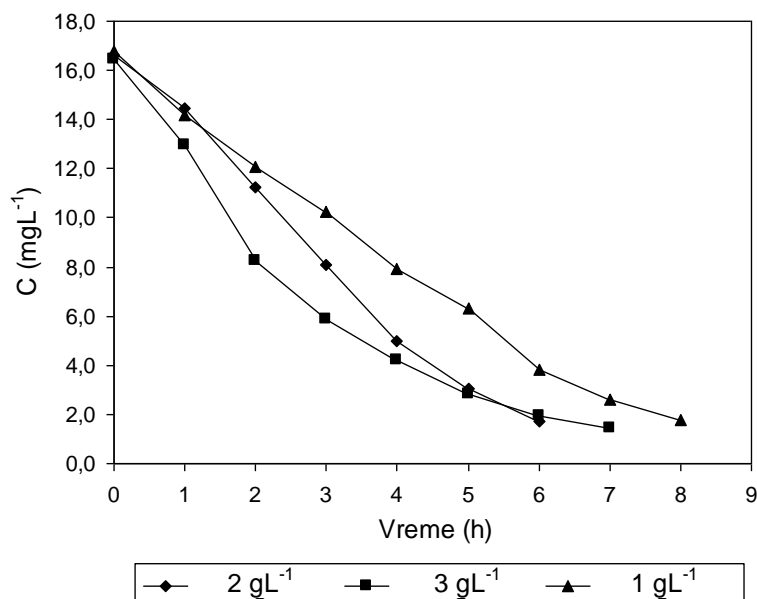
$$X = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

gde je  $C_0$  početna koncentracija metomila, a  $C$  koncentracija metomila nakon 6 h. Drugim rečima, sa slike 20 se vidi da se efikasnost degradacije povećava sa porastom koncentracije katalizatora, dostiže najveću vrednost u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> i zatim opada. Moguće

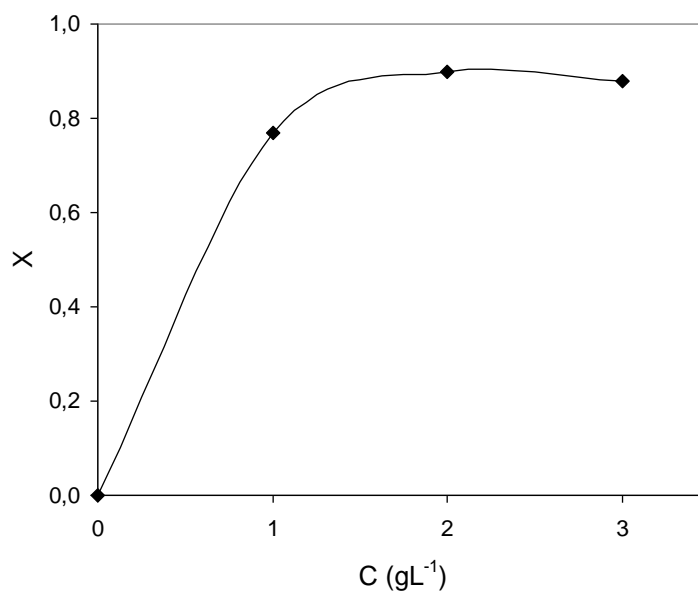
objašnjenje ovog fenomena je da kada svi molekuli metomila budu adsorbovani na površini  $\text{TiO}_2$  dalji dodatak još veće koncentracije katalizatora nema uticaja na efikasnost fotodegradacije. Uticaj početne koncentracije katalizatora na kinetiku heterogene fotokatalize u prisustvu  $\text{TiO}_2$  objašnjen je u Odeljku 3.6.5.2. Teorijskog dela rada. Više istraživača je proučavalo ovaj fenomen i u svim slučajevima je potvrđeno da se sa povećanjem koncentracije katalizatora povećava i brzina reakcije, postiže se najveća brzina razlaganja pri određenoj koncentraciji katalizatora, a pri većim koncentracijama katalizatora od optimalne dolazi do smanjenja brzine reakcije [146,169,178,180,182,184-186,233,240,241,250]. Teorijski, dalje povećanje koncentracije katalizatora ne bi trebalo da utiče na efikasnost fotokatalize, međutim, u praksi previše velika koncentracija katalizatora može dovesti do pojave agregacije njegovih čestica što dovodi do smanjenja broja aktivnih mesta na površini katalizatora [184,185,251,252], može doći i do povećanja zamućenosti rastvora i pojave da čestice katalizatora rasipaju svetlost [184,253-255], a takođe slabi i intenzitet UV zračenja jer veća količina katalizatora umanjuje stepen prodiranja svetlosti [256-258]. Sve ovo dovodi do smanjenja brzine i efikasnosti degradacionog procesa. Još jedan od negativnih efekata koji se javlja usled viška čestica  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  je pretpostavljeno povećanje neprozirnosti suspenzije [258,259]. Takođe, povećanje količine katalizatora povećava broj aktivnih mesta na površini fotokatalizatora što dalje povećava broj  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\cdot-}$  radikala [146,178,186]. Pošto je eksperimentalno potvrđeno da je optimalna koncentracija  $\text{TiO}_2$   $2,0 \text{ g L}^{-1}$ , svi naredni eksperimenti su izvedeni u prisustvu ove koncentracije  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 18.** Profil UV spektara metomila u prisustvu  $1,0 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ .



**Slika 19.** Uticaj koncentracije TiO<sub>2</sub> na fotodegradaciju metomila.



**Slika 20.** Uticaj koncentracije TiO<sub>2</sub> na efikasnost degradacije metomila nakon 6 h ozračivanja.

#### **Uticaj početne koncentracije ZnO**

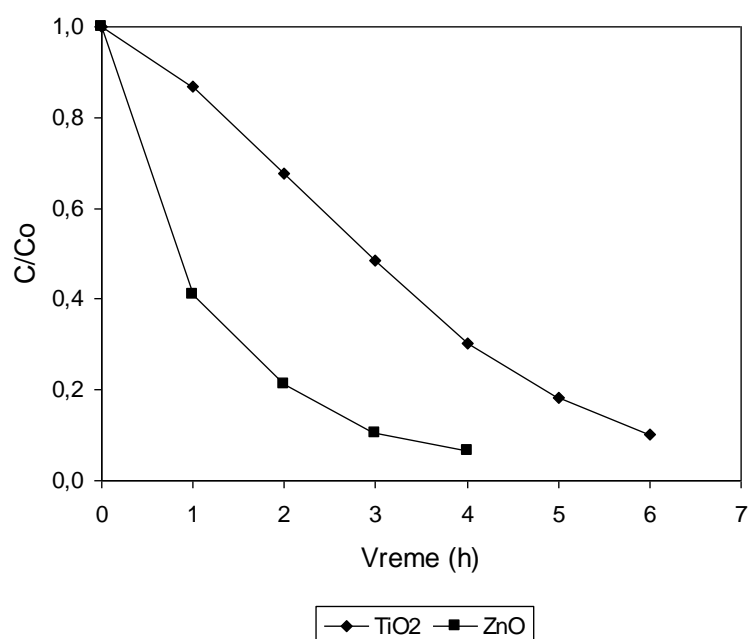
S obzirom da se koncentracija od 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> pokazala kao optimalna, eksperimenti sa ZnO kao katalizatorom izvršeni su takođe u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> da bi moglo da se izvrši poređenje efikasnosti katalizatora. Rezultati ispitivanja su prikazani u tabeli 28 u Prilogu rada i u tabeli 10. Vidljivo je da se degradacija metomila brže odvijala u prisustvu ZnO nego u prisustvu TiO<sub>2</sub> (slika 21). Razlog tome može biti u činjenici da ZnO apsorbuje širi opseg spektra

zračenja nego  $\text{TiO}_2$  što se smatra njegovim najvećim preimućtvom u odnosu na  $\text{TiO}_2$  [182,185], a takođe neka istraživanja su potvrdila da  $\text{ZnO}$  pokazuje bolju efikasnost od  $\text{TiO}_2$  u fotokatalitičkim degradacijama boja u vodenim rastvorima [227,228]. Reakcija fotodegradacije metomila u prisustvu  $\text{ZnO}$  je, takođe, pseudo-prvog reda sa konstantom brzine  $k = 0,0120 \text{ min}^{-1}$  (tabela 10). Takođe, rezultati (slika 21 i tabela 10) pokazuju da je razlaganje metomila dva puta brže kada se koristi  $\text{ZnO}$  ( $k = 0,0120 \text{ min}^{-1}$ ) nego  $\text{TiO}_2$  ( $k = 0,0058 \text{ min}^{-1}$ ).

Iako rezultati dobijeni u ovom radu nesumnjivo potvrđuju preimućtvo  $\text{ZnO}$  u odnosu na  $\text{TiO}_2$  za ove eksperimentalne uslove, mnogi istraživači smatraju da je bolje koristiti  $\text{TiO}_2$  koji je stabilniji i ne degradira se tokom reakcije [51,175].  $\text{ZnO}$  poseduje veliki nedostatak jer pri ozračivanju UV svetlošću dolazi do njegove fotokorozije [187], do koje takođe može doći i usled njegove samooksidacije [230,234,235]. Isto tako, u kiseloj [184], kao i u jako alkalnoj [202] sredini  $\text{ZnO}$  se može rastvoriti, dok je u vodenoj sredini moguće i da dođe do stvaranja sloja inertnog  $\text{Zn(OH)}_2$  na površini katalizatora pod dejstvom UV zračenja [236].

**Tabela 10.** Kinetika degradacije metomila na 366 nm

Tehnički metomil	Parametar	Vrsta vode
		Dejonizovana
Sa $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0058
	R	0,9880
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	119,51
Sa $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnO}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0120
	R	0,9915
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	57,76

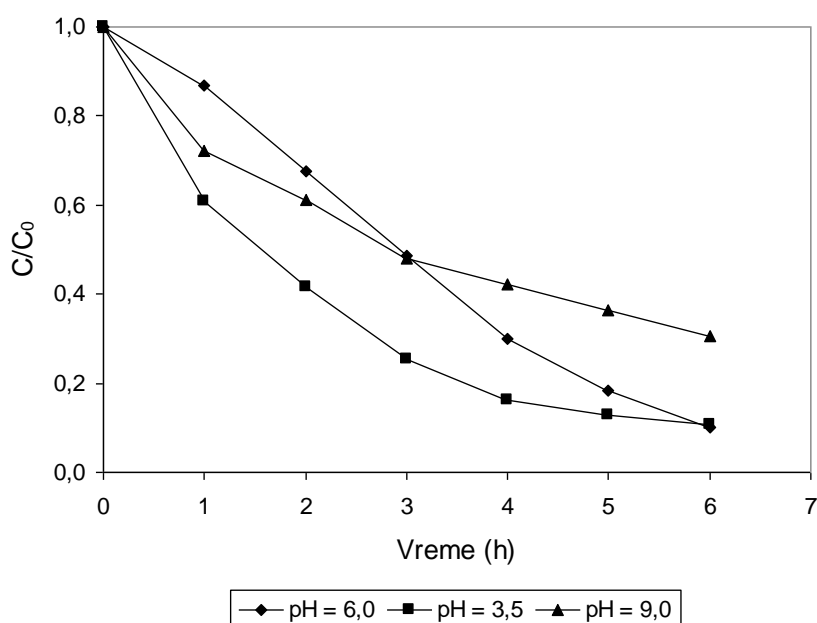


**Slika 21.** Uticaj vrste katalizatora na brzinu fotokatalize (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ).



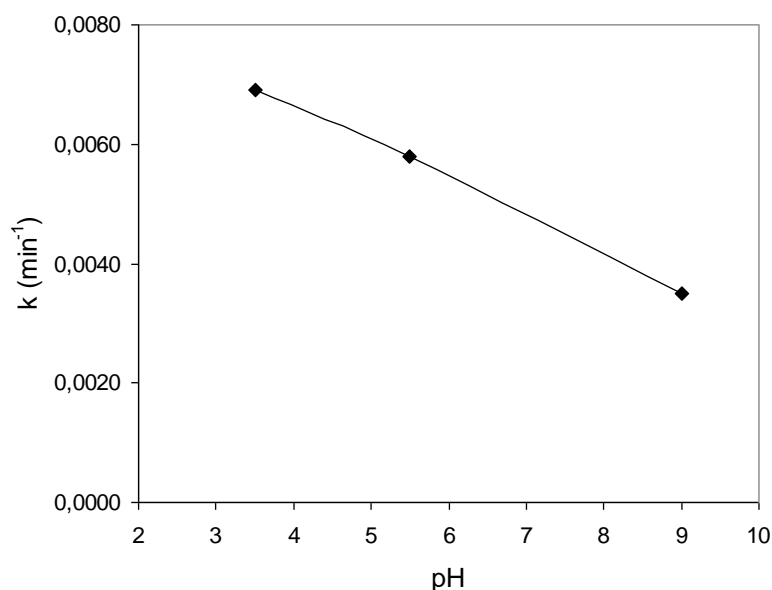
**Uticaj pH vrednosti rastvora**

Kao što je poznato, pH vrednost, jako utiče na degradaciju organskih jedinjenja u fotokatalitičkim procesima [146,169,178,180,182,184-186,233,250,253]. Fotokataliza metomila je proučavana na tri različite pH vrednosti (3,5, 5,6 i 9,0). Vrednost pH = 5,6 predstavlja vrednost čistog rastvora tehničkog standarda metomila u dejonizovanoj vodi. Vrednost pH rastvora metomila je podešena na 3,5 dodatkom 10 % rastvora HCl. Rezultati ispitivanja su dati u tabeli 29 u Prilogu rada i na slici 22. Najveća brzina fotodegradacije je u početku reakcije i znatno je veća nego bez dodatka HCl, a zatim polako opada i približava se vrednostima bez uticaja HCl. Reakcija fotodegradacije metomila u kiseloj sredini je pseudo-prvog reda sa konstantom brzine  $k = 0,0069 \text{ min}^{-1}$ . Vrednost pH rastvora metomila je podešena na 9,0 dodatkom 1% rastvora NaOH, međutim već posle 2 h pH vrednost rastvora se smanjila na pH vrednost bez dodatka NaOH (pH = 5,6). Reakcija se u početku nešto brže odvija nego bez dodatka NaOH, ali se nakon 3 h znatno usporava. Rezultati ispitivanja su dati u tabeli 30 u Prilogu rada i na slici 22. Reakcija fotodegradacije metomila u baznoj sredini je pseudo-prvog reda sa konstantom brzine  $k = 0,0035 \text{ min}^{-1}$ . Svi rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na to da je heterogena fotokataliza metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$  brža u kiselim rastvorima i sporija u alkalnim rastvorima (slike 22 i 23). Rezultati dobijeni u ovom radu su u delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Tamimi *et al.* [152] koji su proučavali fotokatalizu metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i pokazali da je najmanja brzina u kiseloj sredini, da dostiže maksimum u neutralnoj, a u alkalnoj se opet smanjuje.



**Slika 22.** Uticaj pH vrednosti na brzinu degradacije metomila (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ ).

Uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku heterogene fotokatalize u prisustvu  $\text{TiO}_2$  objašnjen je detaljno u Odeljku 3.6.5.3. Teorijskog dela rada. Generalno, uticaj pH rastvora na fotokatalitičku reakciju se može pripisati površinskom naelektrisanju  $\text{TiO}_2$  i njegovom odnosu sa jonskom formom pesticida (anjonska ili katjonska). Dolazi do elektrostatičkog privlačenja ili odbijanja između površine katalizatora i organskog molekula što vodi do povećanja ili snižavanja brzine razgradnje [169].

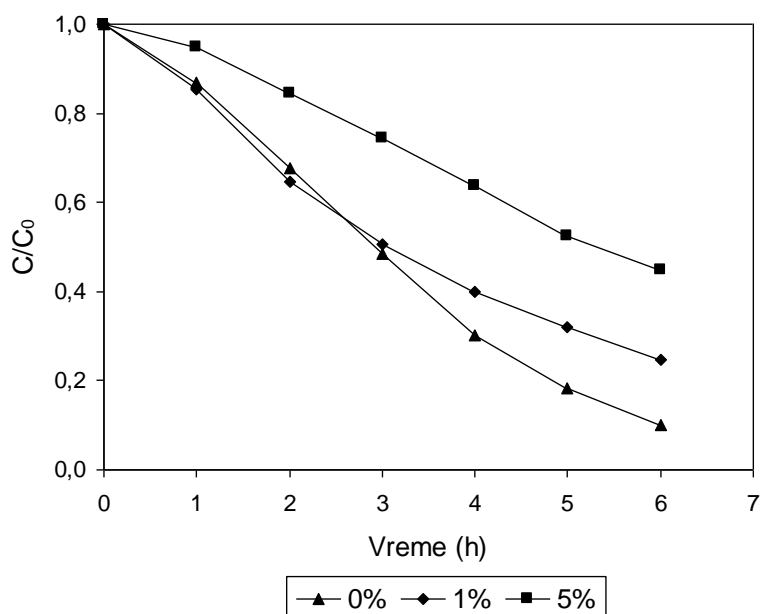


**Slika 23.** Uticaj pH vrednosti na kinetiku heterogene fotokatalize metomila (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ ).

#### **Uticaj početne koncentracije NaCl**

Uticaj prisustva neorganskih anjona na kinetiku heterogene fotokatalize objašnjen je u Teorijskom delu rada u Odeljku 3.6.5.8. Ovaj fenomen su proučavali brojni istraživači iz razloga mogućnosti adsorpcije neorganskih anjona na površini fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  čime se vrši zarobljavanje šupljina i  $\bullet\text{OH}$  radikala što dovodi do smanjenja brzine reakcije [35,185,186,250,287-290]. U eksperimentima u kojima je proučavan uticaj koncentracije NaCl na brzinu degradacije metomila dodavana je (pre dodatka katalizatora) određena količina NaCl da bi se dobili rastvori metomila koji sadrže 1 % ili 5 % NaCl. Fotodegradacija rastvora metomila u prisustvu NaCl se odvijala sporije u odnosu na degradaciju bez dodatog NaCl. Rezultati ispitivanja su prikazani na slici 24. Reakcija degradacije metomila u prisustvu  $\text{Cl}^-$  je pseudo-prvog reda i brža je u prisustvu 1 % NaCl ( $k = 0,0038 \text{ min}^{-1}$ ), nego u prisustvu 5 % NaCl ( $k = 0,0020 \text{ min}^{-1}$ ) ali su isto tako obe reakcije sporije od reakcije u kojoj je koncentracija  $\text{Cl}^-$  jednaka nuli ( $k = 0,0058 \text{ min}^{-1}$ ). Sa slike 24 se vidi da veća koncentracija

soli više inhibira reakciju. Uticaj prisustva hloridnih jona na kinetiku heterogene fotokatalize objašnjen je u Odeljku 3.6.5.8. Teorijskog dela rada. Smanjenje efikasnosti procesa fotokatalize u prisustvu  $\text{Cl}^-$  jona objašnjava se kompetitivnom adsorpcijom [250,292] ili ponašanjem ovog anjona koji pokazuje ulogu “hvatača“ šupljina katalizatora  $\text{TiO}_2$  [250,293]. Ovo je primer kompetitivne inhibicije između molekula pesticida i hloridnih jona (jednačine 61-63, Teorijski deo rada). Dok se hloridni radikali stvaraju sporo, njihovo prevođenje u hloridne anjon radikale je momentalno. Mesta na površini katalizatora, na kojima inače normalno dolazi do adsorpcije i transfera elektrona sa pesticida, mogu biti blokirana anjonima kao što su hloridni joni koji se ne oksidišu već predstavljaju efektivne inhibitore u procesu detoksikacije [250]. Naši rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Tamimi *et al.* [152] koji su takođe pokazali da prisustvo  $\text{NaCl}$  inhirira fotokatalizu metomila usled osobine  $\text{Cl}^-$  jona da se ponašaju kao “hvatači“ šupljina  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 24.** Uticaj koncentracije  $\text{NaCl}$  na brzinu degradacije metomila (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ ).

### Mineralizacija metomila

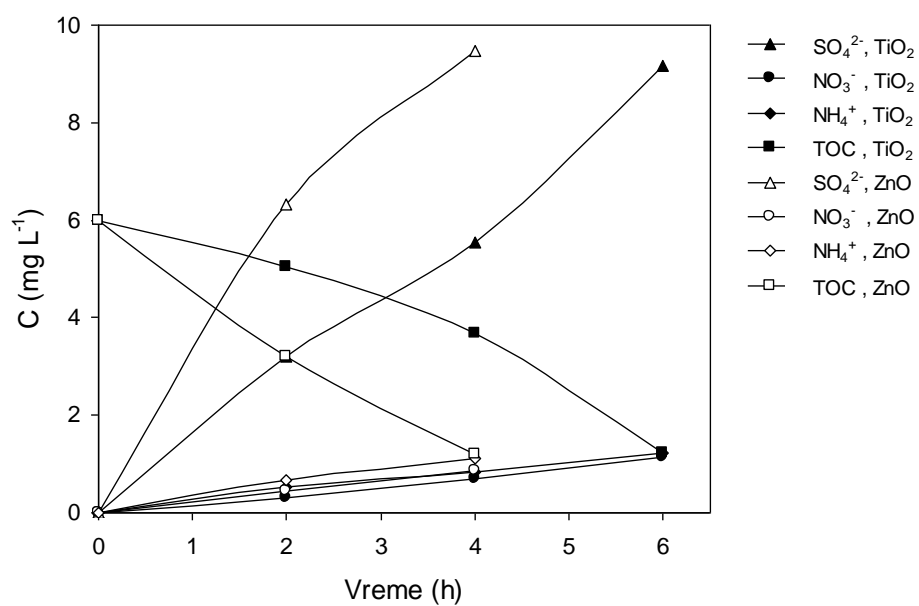
Mineralizacija nekog organskog jedinjenja u fotokatalitičkom procesu (može se izraziti u %) predstavlja podatak koji pokazuje koliki je deo molekula tog jedinjenja na kraju procesa konvertovan u neorganske jone, tj. mineralizovan, što je i cilj svakog AOPs. Rezultati jonske hromatografije pokazuju da se mineralizacija metomila u svim eksperimentima na 366 nm odvijala do formiranja sulfata, nitrata i amonijum jona (tabela 11 i slika 25). Mineralizacija atoma sumpora u sulfatne anjone je uvek potpuna i dobijene su maksimalne očekivane vrednosti za sadržaj sulfatnih anjona (blizu  $9,60 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nitratni i amonijum joni su takođe

detektovani u različitim relativnim koncentracijama tokom ovog fotokatalitičkog eksperimenta. Poznato je da krajnje oksidaciono stanje azota u fotokatalitičkim oksidacijama zavisi od prirode i koncentracije substrata a takođe i od reakcionih uslova [181]. Maksimalno detektovane vrednosti za nitratne i amonijum jone bile su  $1,13 \text{ mg L}^{-1}$  i  $1,22 \text{ mg L}^{-1}$ . Bilans mase azota je uvek bio nekompletan na kraju procesa (oko 50 % neorganskog azota očekivanog u procesu). Kada je  $\text{TiO}_2$  korišćen kao katalizator, mineralizacija organskog ugljenika je bila nepotpuna i oko 80 % početnog TOC nestajalo je posle 6 h. Takođe, sa slike 25 se vidi da je  $\text{ZnO}$  bolji katalizator od  $\text{TiO}_2$  jer pri njegovoj upotrebi oko 80 % početnog TOC nestaje već posle 4 h.

Rezultati dobijeni u ovom radu su u saglasnosti sa rezultatima Oller *et al.* [307] koji su pokazali da su u procesu mineralizacije metomila nastali  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  joni i da je sav sumpor iz molekula metomila konvertovan u  $\text{SO}_4^{2-}$  jon, a da ukupna količina  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  jona koja je detektovana na kraju tretmana predstavlja samo oko 43 % početnog azota iz molekula metomila. Takođe, rezultati koji su dobijeni u ovom radu su u delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Poullos *et al.* [181] koji su pokazali da u procesu mineralizacije metomila nastaju  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  joni koji predstavljaju oko 90 % početnog azota iz molekula metomila i da je u prisustvu  $\text{ZnO}$  konverzija sumpora u  $\text{SO}_4^{2-}$  jone iznosila 100 %; kao i u delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Fernández-Alba *et al.* [309] koji su pokazali da tokom procesa nastaju  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NH}_4^+$  joni i to u stehiometrijskom odnosu, u oba slučaja.

**Tabela 11.** Mineralizacija metomila u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  katalizatora

t (h)	Parametar ( $\text{mg L}^{-1}$ )	366 nm	
		$\text{TiO}_2$	$\text{ZnO}$
0	$\text{SO}_4^{2-}$	0,00	0,00
	$\text{NO}_3^-$	0,00	0,00
	$\text{NH}_4^+$	0,00	0,00
	TOC	6,00	6,00
2	$\text{SO}_4^{2-}$	3,21	6,32
	$\text{NO}_3^-$	0,31	0,44
	$\text{NH}_4^+$	0,52	0,67
	TOC	5,05	3,19
4	$\text{SO}_4^{2-}$	5,53	9,48
	$\text{NO}_3^-$	0,69	0,85
	$\text{NH}_4^+$	0,83	1,11
	TOC	3,69	1,19
6	$\text{SO}_4^{2-}$	9,16	
	$\text{NO}_3^-$	1,13	
	$\text{NH}_4^+$	1,22	
	TOC	1,23	



Slika 25. Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> i ZnO.

#### 4.1.5. FOTOKATALIZA METOMILA NA 315-400 nm

Kao što je poznato iz literature i kao što je objašnjeno u Teorijskom delu rada, tip svetlosti, odnosno vrsta lampe kojom se osvetljava jedinjenje čija se fotokataliza želi postići, utiče na kinetiku fotokatalize. Da bi se ispitalo da li polihromatska svetlost talasnih dužina  $\lambda = 315\text{-}400$  nm može izazvati fotokatalizu, rastvor metomila je ozračivan Osram ultra-vitalux lampom (300 W). U ovom radu kao katalizatori su korišćene četiri modifikacije  $\text{TiO}_2$ : Merck Eusolex® T (anataz), P-25 (Degussa), Merck (anataz) i Merck R-706 (rutil), kao i ZnO (Merck). U reakciji fotokatalize tehničkog standarda metomila rastvorenog u dejonizovanoj vodi ispitan je uticaj svakog od ovih katalizatora, uticaj početne koncentracije  $\text{TiO}_2$ , uticaj početne koncentracije metomila, uticaj početne koncentracije NaCl i uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku reakcije.

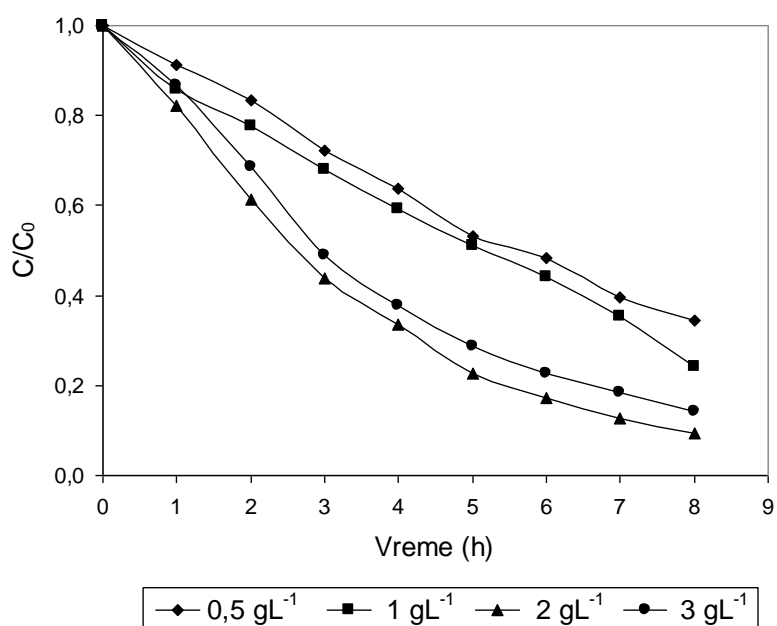
Na početku fotokatalitičke studije izvršena su tri različita eksperimenta u dejonizovanoj vodi: a) fotoliza metomila (samo uticaj svetlosti), b) ispitivanje adsorpcije metomila na katalizatorima (u odsustvu svetlosti) i c) heterogena fotokataliza rastvora metomila. Koncentracije rastvora metomila se nisu značajnije promenile u prva dva slučaja, odnosno fotoliza i adsorpcija ne utiču na rastvor metomila. U trećem eksperimentu, u prisustvu oba katalizatora, registrovane su značajne koncentracione promene u rastvoru metomila što pokazuje da je u pitanju fotokatalitički proces.

#### Uticaj početne koncentracije $\text{TiO}_2$

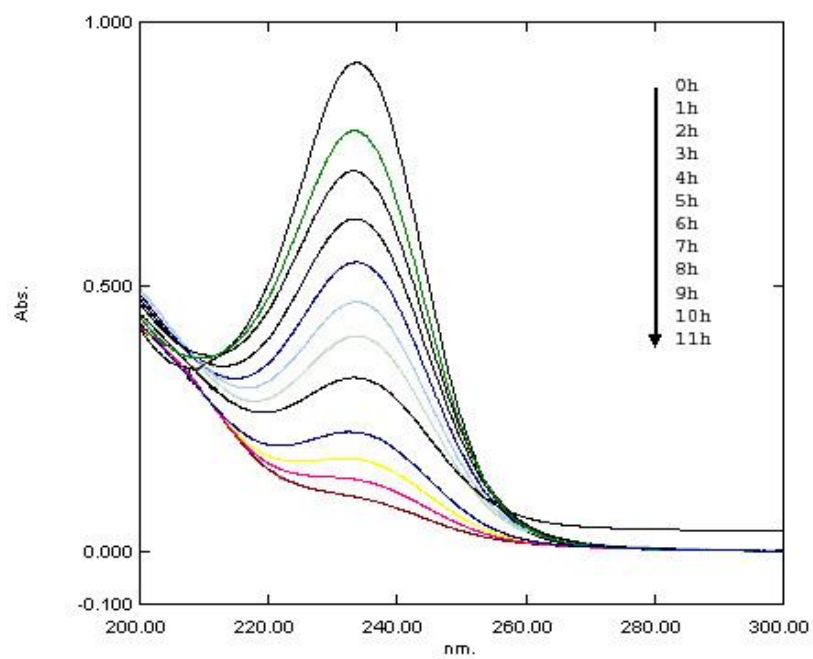
Svi eksperimenti su izvedeni u rastvoru metomila koncentracije  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$  u prisustvu 0,5, 1,0, 2,0 ili  $3,0 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ -Merck Eusolex® T (anataz) što je prikazano u tabelama 31-34 u Prilogu rada i na slici 26. Sve reakcije fotokatalize metomila su pseudo-prvog reda, sa konstantama brzine reakcije  $k$   $0,0018 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,0029 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,0047 \text{ min}^{-1}$  i  $0,0040 \text{ min}^{-1}$  za koncentracije  $\text{TiO}_2$  od 0,5, 1,0, 2,0 i  $3,0 \text{ g L}^{-1}$ . Na slici 27 su prikazane promene apsorpcionih spektara degradacije metomila tokom 11 h ozračivanja.

Uticaj početne koncentracije  $\text{TiO}_2$  na brzinu heterogene fotokatalize metomila prikazan je na slici 28. Sa povećanjem koncentracije katalizatora povećava se brzina reakcije. Najveća brzina razlaganja metomila je postignuta kada je koncentracija  $\text{TiO}_2$  iznosila  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ .

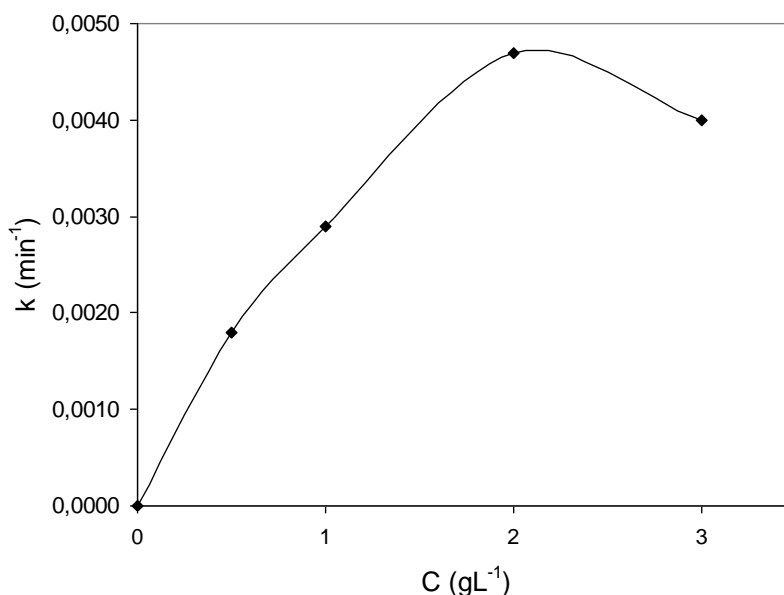
Objašnjene uticaja početne koncentracije katalizatora na kinetiku fotokatalize dato je u Odeljku 3.6.5.2. Teorijskog dela i u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada. Pošto je eksperimentalno potvrđeno da je optimalna koncentracija  $\text{TiO}_2$   $2,0 \text{ g L}^{-1}$ , svi naredni eksperimenti su izvedeni u prisustvu ove koncentracije  $\text{TiO}_2$ .



Slika 26. Uticaj početne koncentracije TiO<sub>2</sub> na fotokatalizu metomila.



Slika 27. Profil UV spektara metomila u prisustvu 1,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>.



**Slika 28.** Uticaj koncentracije TiO<sub>2</sub> na konstantu brzine degradaciju metomila.

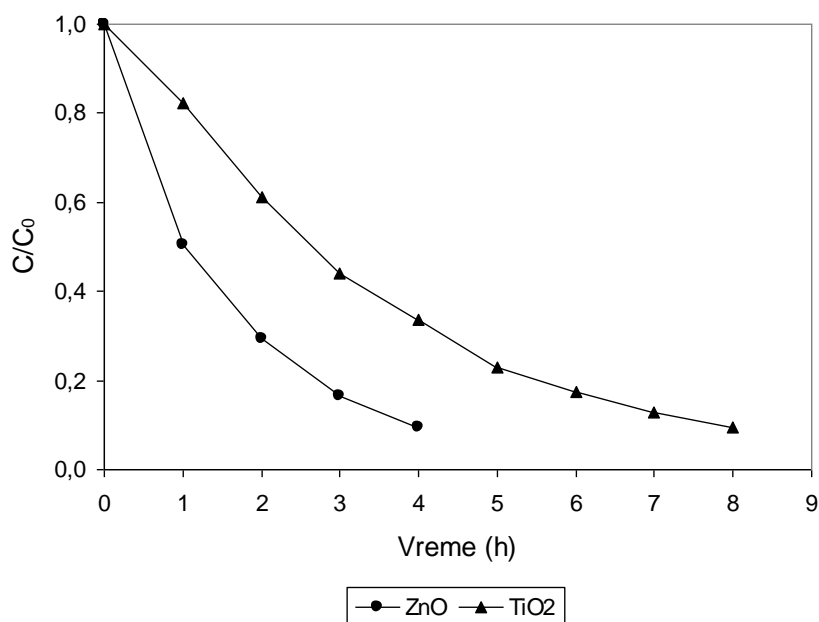
#### **Uticaj početne koncentracije ZnO**

S obzirom da se koncentracija od 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> pokazala kao optimalna i eksperimenti sa ZnO kao katalizatorom izvršeni su u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> da bi moglo da se izvrši poređenje efikasnosti katalizatora. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 35 datoj u Prilogu rada, u tabeli 12 i na slici 29. Vidljivo je da se fotokataliza metomila brže odvijala u prisustvu ZnO nego u prisustvu TiO<sub>2</sub> (slika 29). Reakcija fotokatalize metomila u prisustvu ZnO je pseudo-prvog reda sa konstantom brzine reakcije  $k = 0,0100 \text{ min}^{-1}$ . Iz tabele 12 se vidi da se fotokataliza metomila odvijala dva puta brže u prisustvu ZnO ( $k = 0,0100 \text{ min}^{-1}$ ) nego u prisustvu TiO<sub>2</sub> ( $k = 0,0047 \text{ min}^{-1}$ ). Objašnjene fotokatalitičkih osobina ZnO dato je u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada. Poznato je da ZnO apsorbuje širi opseg spektra zračenja nego TiO<sub>2</sub> što se smatra njegovim najvećim preimućstvom u odnosu na TiO<sub>2</sub> [182,185].

**Tabela 12.** Kinetika degradacije metomila na 315-400 nm

Tehnički metomil	Parametar	Vrsta vode
		Dejonizovana
Sa 2,0 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	k (min <sup>-1</sup> )	0,0047
	R	0,9941
	t <sub>1/2</sub> (min)	147,48
Sa 2,0 g L <sup>-1</sup> ZnO	k (min <sup>-1</sup> )	0,0100
	R	0,9988
	t <sub>1/2</sub> (min)	69,31





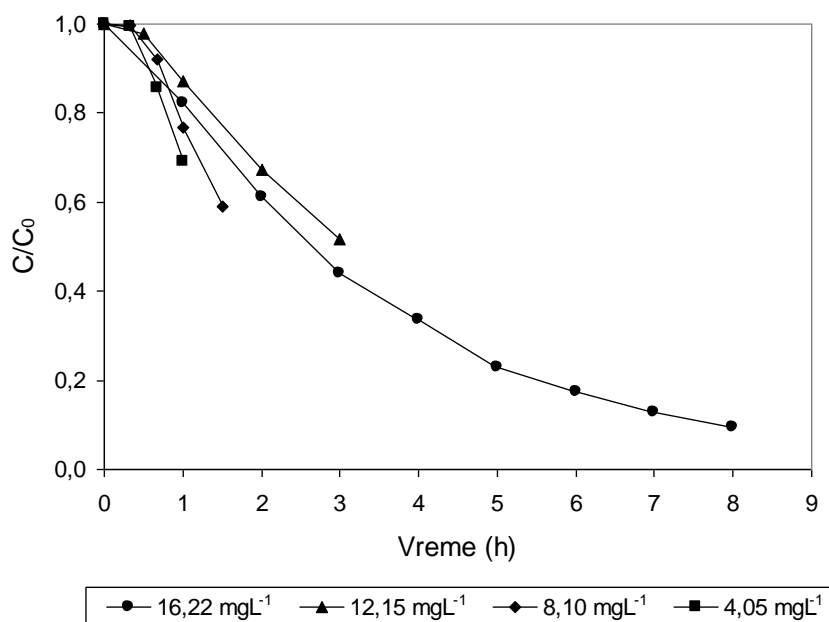
**Slika 29.** Uticaj vrste katalizatora na brzinu fotokatalize metomila (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ).

#### **Uticaj početne koncentracije metomila**

Da bi se ispitao uticaj početne koncentracije metomila na brzinu heterogene fotokatalize rastvori metomila koncentracija  $16,22$ ,  $12,15$ ,  $8,10$  i  $4,05 \text{ mg L}^{-1}$  su ozračivani Osram Ultra-Vitalux lampom u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ . Rezultati ispitivanja dati su u tabelama 33 i 36-38 datim u Prilogu rada i na slici 30.

Kao što je opisano u Poglavlju 3.6.5.1. Teorijskog dela rada početna koncentracija reaktanata ima veliki uticaj na efikasnost heterogene fotokatalize i kao što je navedeno u Poglavlju 3.6.2. Teorijskog dela rada zavisnost brzine degradacije od početne koncentracije reaktanata može se predstaviti Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetičkim modelom [35,51,169,185,202-204]. Kada su poznate početne koncentracije metomila, moguće je, koristeći jednačine (6), (8) i (16) iz Teorijskog dela rada izračunati konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) i poluvreme reakcije  $t_{1/2}$  (min). Rezultati prikazani u tabeli 13 pokazuju da povećanje početne koncentracije metomila smanjuje brzinu fotokatalize. Uticaj početne koncentracije reaktanata na kinetiku heterogene fotokatalize objašnjen je u Poglavlju 3.6.5.1. Teorijskog dela rada. Više istraživača je proučavalo ovaj uticaj u prisustvu  $\text{TiO}_2$  ili  $\text{ZnO}$  [146,152,178,180,185,186,202,233,238-245] i u svim slučajevima je nađeno da povećanje početne koncentracije zagađivača izaziva smanjenje brzine reakcije. Sa povećanjem koncentracije metomila sve više molekula metomila se adsorbuje na površini katalizatora  $\text{TiO}_2$  što doprinosi inhibirajućem efektu reakcije molekula metomila sa

šupljina ili hidrosil-radikalima usled nedostatka direktnog kontakta između njih [178,180, 202,238-244].



**Slika 30.** Uticaj početne koncentracije metomila na kinetiku fotokatalize (koncentracija katalizatora: 2,0 gL<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>).

**Tabela 13.** Uticaj početne koncentracije metomila na početne brzine konstanti reakcija u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

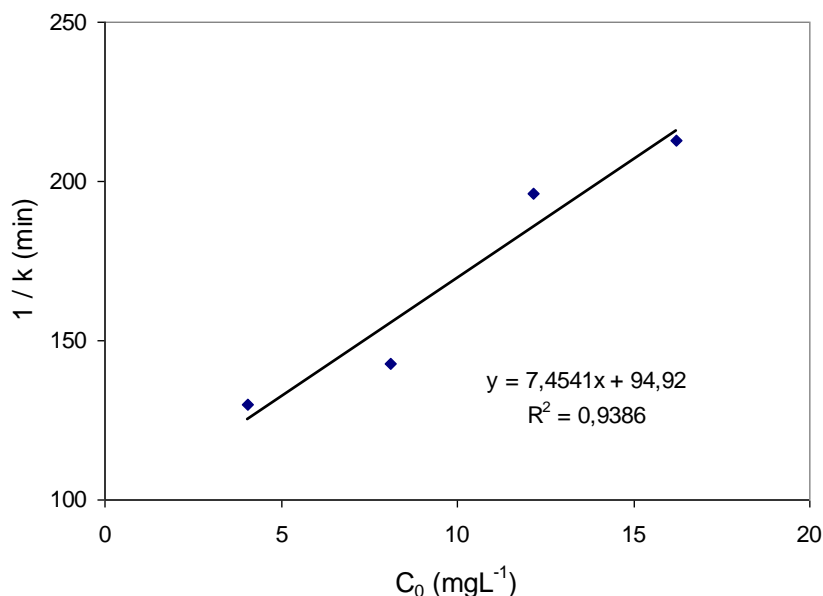
Co ( mg L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	1/k (min)	R
16,22	0,0047	212,77	0,9998
12,15	0,0051	196,08	0,9851
8,10	0,0070	142,86	0,9771
4,05	0,0077	129,87	0,9620

Prema mnogim autorima, heterogene reakcije fotokatalize se mogu analizirati korišćenjem modifikovane Lengmir–Hinšelvudove (L-H) jednačine [169,202-204], što je predstavljeno jednačinama (2) i (3). Step en oksidacije metomila pomoću površinske reakcije proporcionalan je površini pokrivenosti TiO<sub>2</sub> metomilom (uz pretpostavku da se na katalizatoru u većoj količini adsorbuje metomil nego proizvodi fotokatalize). Uticaj početne koncentracije metomila  $C_0$  na početni step en degradacije metomila  $r$  može se predstaviti jednačinama (2) i (3) koje predstavljaju modifikovani oblik jednačine (14) navedene u Poglavlju 3.6.2. Teorijskog dela rada.

$$r = \frac{K_{MT}k_C C}{1 + K_{MT}C_o} = kC \quad (2)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{K_{MT}k_C} + \frac{C_o}{k_C} \quad (3)$$

U jednačinama (2) i (3)  $K_{MT}$  predstavlja Lengmir-Hinšelvudovu ravnotežnu adsorpcionu konstantu za metomil,  $k_C$  je konstanta brzine površinske reakcije fotodegradacije metomila, a  $k$  je konstanta brzine reakcije fotodegradacije za datu početnu koncentraciju metomila. Za ispitivane koncentracije, tj. koncentracije do  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$  primenljivost L-H jednačine za fotokatalitičke degradacije potvrđena je pravolinijskom zavisnošću ( $R = 0,9688$ ) dobijenom sa slike 31 (zavisnost recipročne konstante  $1/k$  od početne koncentracije metomila). Dobijene su vrednosti  $K_{MT} = 0,079 \text{ L mg}^{-1}$  i  $k_C = 0,134 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

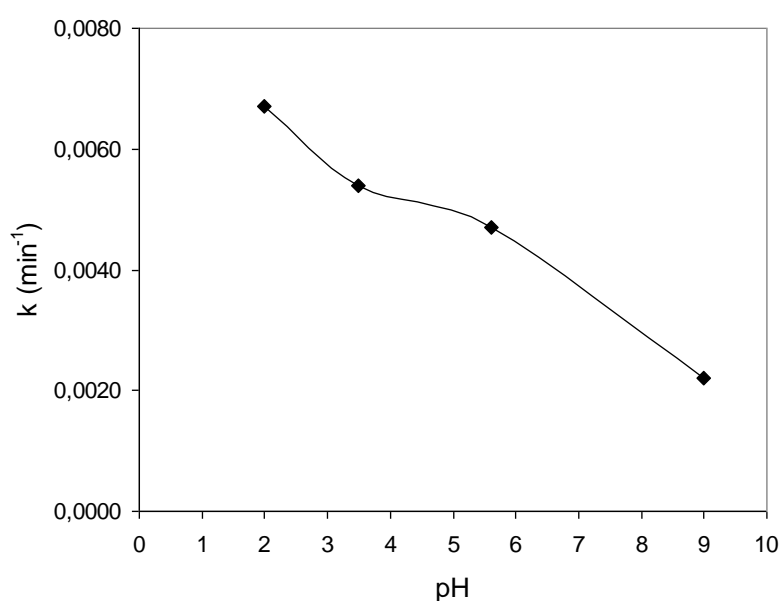


**Slika 31.** Linearna transformacija Lengmir–Hinšelvudove jednačine.

### Uticaj pH vrednosti rastvora

Kao što je poznato, pH vrednost, jako utiče na degradaciju organskih jedinjenja u fotokatalitičkim procesima [146,169,178,180,182,184-186,233,250,253]. Fotokatalitičko uklanjanje metomila iz vodenih rastvora pod uticajem polihromatske svetlosti proučavano je u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$  na četiri različite pH vrednosti (2,0, 3,5, 5,6 i 9,0). Podešavanje pH je izvršeno dodatkom 10 % rastvora HCl (za vrednosti pH od 2,0 i 3,5) ili dodatkom 1 % rastvora NaOH (za  $\text{pH} = 9,0$ ). Vrednost  $\text{pH} = 5,6$  predstavlja vrednost čistog rastvora tehničkog standarda metomila u dejonizovanoj vodi. Rezultati ispitivanja su dati na slici 32.

Sve reakcije su bile pseudo-prvog reda sa konstantama brzina  $k = 0,0067 \text{ min}^{-1}$ ,  $k = 0,0054 \text{ min}^{-1}$ ,  $k = 0,0047 \text{ min}^{-1}$  i  $k = 0,0022 \text{ min}^{-1}$  za vrednosti pH od 2,0, 3,5, 5,6 i 9,0. Sa slike 32 se uočava da se početna brzina fotokatalize metomila smanjuje sa povećanjem pH vrednosti rastvora, odnosno da je fotokataliza najbrža u kiselim a najsporija u alkalnim rastvorima. Rezultati dobijeni u ovom radu su u delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Tamimi *et al.* [152] koji su proučavali fotokatalizu metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$  i pokazali da je najmanja brzina u kiseloj sredini, da dostiže maksimum u neutralnoj, a u alkalnoj se opet smanjuje. Uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku heterogene fotokatalize u prisustvu  $\text{TiO}_2$  objašnjen je u Odeljku 3.6.5.3. Teorijskog dela i u odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada.

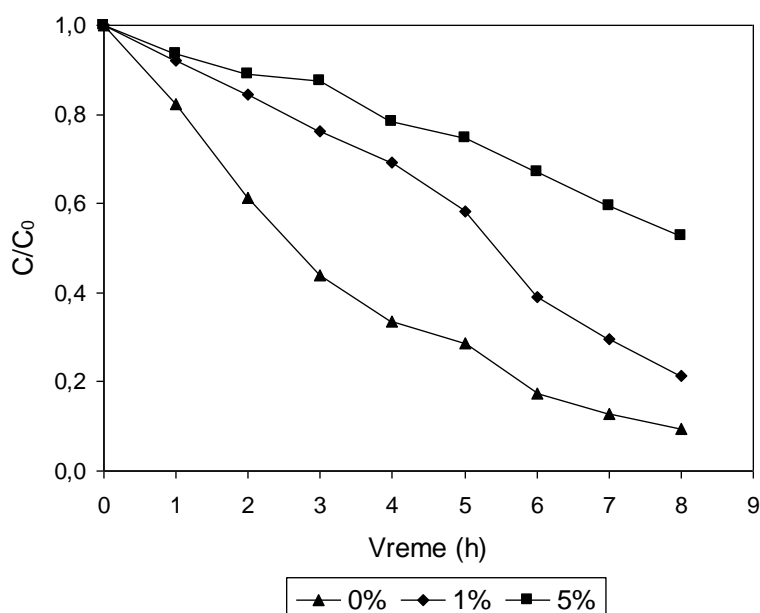


**Slika 32.** Uticaj pH vrednosti na brzinu fotokatalize metomila (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ )

#### **Uticaj početne koncentracije NaCl**

U eksperimentima u kojima je ispitivan uticaj koncentracije NaCl na brzinu fotokatalize metomila dodavana je (pre dodatka katalizatora) određena količina NaCl da bi se dobili rastvori metomila koji sadrže 1 % ili 5 % NaCl. Fotodegradacija rastvora metomila u prisustvu NaCl se odvijala sporije u odnosu na degradaciju bez dodatka NaCl. Rezultati ispitivanja su prikazani na slici 33. Reakcija fotokatalize metomila u prisustvu  $\text{Cl}^-$  je pseudo-prvog reda i brža je u prisustvu 1 % NaCl ( $k = 0,0026 \text{ min}^{-1}$ ) nego u prisustvu 5 % NaCl ( $k = 0,0012 \text{ min}^{-1}$ ) ali su isto tako obe reakcije sporije od reakcije u kojoj je koncentracija  $\text{Cl}^-$  jednaka nuli ( $k = 0,0047 \text{ min}^{-1}$ ). Sa slike 33 se vidi da veća koncentracija soli više inhibira

reakciju. Uticaj prisustva hloridnih jona na kinetiku heterogene fotokatalize objašnjen je u Odeljku 3.6.5.8. Teorijskog dela i u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada.



**Slika 33.** Uticaj koncentracije NaCl na brzinu degradaciju metomila (koncentracija katalizatora: 2,0 gL<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>).

### **Mineralizacija metomila**

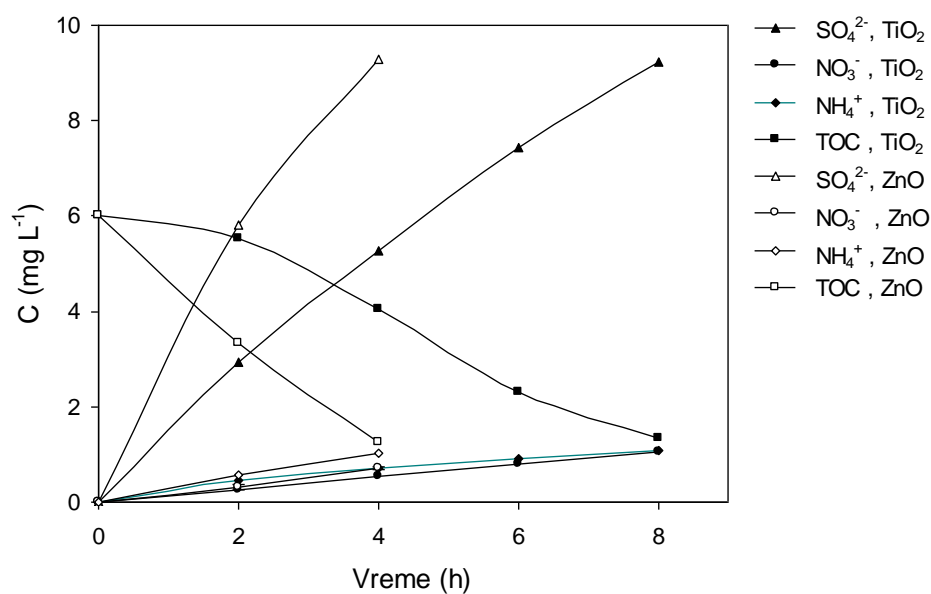
Rezultati jonske hromatografije pokazuju da se mineralizacija metomila u svim eksperimentima na 315-400 nm odvijala do formiranja sulfata, nitrata i amonijum jona (tabela 14 i slika 34). Mineralizacija atoma sumpora u sulfatne anjone je uvek potpuna i dobijene su maksimalne očekivane vrednosti za sadržaj sulfatnih anjona (blizu 9,60 mg L<sup>-1</sup>). Nitratni i amonijum joni su takođe detektovani u različitim relativnim koncentracijama tokom ovog fotokatalitičkog eksperimenta. Maksimalne detektovane vrednosti za nitratne i amonijum jone bile su 1,05 mg L<sup>-1</sup> i 1,09 mg L<sup>-1</sup>. Bilans mase azota je uvek bio nekompletan na kraju procesa (oko 50 % neorganskog azota očekivanog u procesu). Kada je TiO<sub>2</sub> korišćen kao katalizator, mineralizacija organskog ugljenika je bila nepotpuna i oko 80 % početnog TOC nestajalo je posle 8 h. Takođe, sa slike 34 se vidi da je ZnO bolji katalizator od TiO<sub>2</sub> jer kada se on upotrebljavao oko 80 % početnog TOC nestajalo je već posle 4 h.

Mineralizacija metomila u sličnim uslovima objašnjena je u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Oller *et al.* [307], što je takođe objašnjeno u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada. Rezultati dobijeni u ovom radu su u delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Poulios *et al.* [181], kao i u

delimičnoj saglasnosti sa rezultatima Fernández-Alba *et al.* [309] što je takođe objašnjeno u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada.

**Tabela 14.** Mineralizacija metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> katalizatora

t (h)	Parametar (mg L <sup>-1</sup> )	315 - 400 nm	
		TiO <sub>2</sub>	ZnO
0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,00	0,00
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00	0,00
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,00	0,00
	TOC	6,00	6,00
2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,93	5,81
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,25	0,32
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,47	0,58
	TOC	5,53	3,34
4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,28	9,28
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,53	0,71
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,71	1,02
	TOC	4,05	1,25
6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,43	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,79	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,90	
	TOC	2,30	
8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,22	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,05	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,09	
	TOC	1,35	

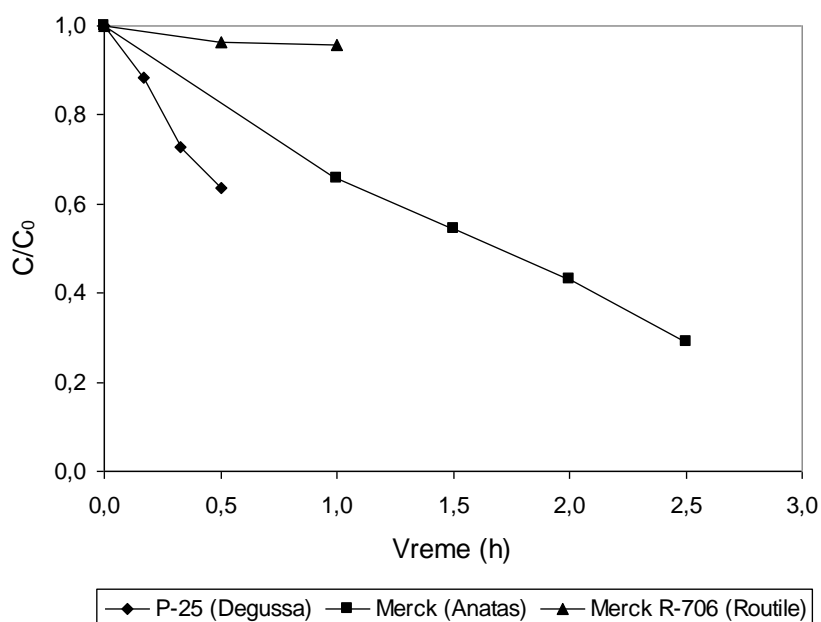


**Slika 34.** Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> katalizatora.

**Utjecaj različitih vrsta  $\text{TiO}_2$  na kinetiku heterogene fotokatalize**

Po završetku eksperimenata u prisustvu  $\text{TiO}_2$ -Merck Eusolex® T (anataz), katalizatora koji je korišćen za osnovna istraživanja bili su izvedeni i eksperimenti u prisustvu još tri modifikacije  $\text{TiO}_2$ : P-25 (Degussa), Merck (anataz) i Merck R-706 (rutil) da bi se uporedila njihova efikasnost. Rezultati ispitivanja su dati u tabelama 39-41 u Prilogu rada i na slici 35.

Sve reakcije fotokatalize metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$  su bile pseudo-prvog reda, sa konstantama brzina reakcije  $k$   $0,0151 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,0069 \text{ min}^{-1}$  i  $0,0009 \text{ min}^{-1}$  za katalizatore P-25 (Degussa), Merck (anataz) i Merck R-706 (rutil). Uočeno je da se dekompozicija metomila najbrže odvijala u prisustvu modifikacije P-25 (Degussa), zatim u prisustvu modifikacije Merck (anataz), zatim u prisustvu modifikacije Merck Eusolex® T (anataz) ( $k = 0,0047 \text{ min}^{-1}$ ) i najsporije u prisustvu modifikacije Merck R-706 (rutil).



**Slika 35.** Uticaj različitih oblika  $\text{TiO}_2$  na kinetiku fotokatalize metomila (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ gL}^{-1}$ ).

Detaljno objašnjenje osobina  $\text{TiO}_2$  dato je u Odeljku 3.6.3.1. Teorijskog dela rada. Dve najpoznatije modifikacije  $\text{TiO}_2$  su anataz i rutil i poznato je da je anataz oblik mnogo efikasniji u fotokatalitičkim procesima od rutil oblika [217] što je potvrđeno i u našim istraživanjima. Takođe je poznato da je vrsta  $\text{TiO}_2$  P-25 (Degussa) koja sadrži anataz i rutil oblike u odnosu 3:1 odlična i velike efikasnosti, a to se objašnjava činjenicom da rutil i anataz u disperziji deluju sinergijski jer anataz predstavlja nosač za rutil. Takođe, prema [218,219] ovaj oblik  $\text{TiO}_2$  poseduje veliku fotokatalitičku aktivnost zahvaljujući sporijoj rekombinaciji

elektrona i šupljina i poseduje značajno veću katalitičku aktivnost od većine ostalih komercijalno dostupnih oblika  $\text{TiO}_2$  [220]. Dobijeni rezultati su potvrdili da je modifikacije P-25 (Degussa) najbolji katalizator za ovu vrstu katalitičkih procesa. Do sličnih rezultata su došli i Poullos *et al.* [181] koji su takođe proučavali fotokatalizu metomila u prisustvu 2 oblika  $\text{TiO}_2$ , P-25 Degussa i Hombikat UV-100 (100 % anataz) i potvrdili da se proces odvijao znatno sporije u prisustvu Hombikat UV-100 oblika. Efikasnost P-25 Degussa u odnosu na Hombikat UV-100 katalizator objasnili su morfologijom kristala koja je jedan od najkritičnijih parametara fotokatalitičke efikasnosti P-25 u odnosu na ostale vrste  $\text{TiO}_2$  [357].



#### 4.1.6. SOLARNA FOTOKATALIZA METOMILA

Viši Oksidacioni Procesi (AOP<sub>s</sub>) koji se izvode u prisustvu prirodne sunčeve svetlosti predstavljaju efikasan metod uklanjanja pesticida iz voda [153,307-309]. U eksperimentima koji su izvedeni u prisustvu solarnog zračenja ispitivan je uticaj početnih koncentracija katalizatora kao i uticaj različitih katalizatora na fotokatalizu metomila u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi. Svi eksperimenti su izvedeni sa 0,1 ili sa 0,2 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>-Merck Eusolex® T (anataz) ili sa 0,15 g L<sup>-1</sup> ZnO (Merck). U rastvorima koji su sadržali po 16,22 mg L<sup>-1</sup> metomila bez katalizatora (reakcija solarne fotolize) i koji su bili izloženi pet dana sunčevoj svetlosti nisu uočene nikakve promene u koncentraciji metomila. Takođe, u rastvorima metomila sa TiO<sub>2</sub> i ZnO koji su stajali petnaest dana u mraku (ispitivanje adsorpcije metomila na katalizatorima) uočene su neznatne promene u koncentraciji metomila. Posle ovoga, rastvori metomila koji su sadržali TiO<sub>2</sub> ili ZnO izlagani su sunčevoj svetlosti u trajanju od 20 do 45 h zavisno od vrste vode koja je služila kao rastvarač i rezultati koji su dobijeni potvrdili su da je reč o fotokatalitičkim reakcijama. Rezultati ovih eksperimenata prikazani su u tabelama 42-50 u Prilogu rada, u tabeli 15 i na slici 36.

**Tabela 15.** Kinetika fotokatalize metomila u prisustvu prirodne sunčeve svetlosti

Tehnički metomil	Parametar	Vrsta vode		
		Dejonizovana	Destilovana	Morska
Sa 0,1 gL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	k (min <sup>-1</sup> )	0,0018	0,0030	0,00046
	R	0,9976	0,9985	0,9930
	t <sub>1/2</sub> (min)	387,59	228,38	1501,42
Sa 0,2 gL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	k (min <sup>-1</sup> )	0,0016	0,0022	0,00057
	R	0,9955	0,9993	0,9803
	t <sub>1/2</sub> (min)	443,85	320,41	1208,98
Sa 0,15 gL <sup>-1</sup> ZnO	k (min <sup>-1</sup> )	0,0019	0,0028	0,00114
	R	0,9989	0,9975	0,9945
	t <sub>1/2</sub> (min)	364,81	250,53	605,37

#### Uticaj vrste vode

Da bi se ispitao uticaj vrste vode na kinetiku solarne fotokatalize eksperimenti su izvršeni u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi. Sve reakcije uklanjanje metomila iz voda bile su pseudo-prvog reda. Kada je koncentracija TiO<sub>2</sub> iznosila 0,1 g L<sup>-1</sup> konstanta brzina degradacije metomila u destilovanoj vodi ( $k = 0,0030 \text{ min}^{-1}$ ) bila je 1,7 ili 6,5 puta brža nego u dejonizovanoj ( $k = 0,0018 \text{ min}^{-1}$ ) ili morskoj vodi ( $k = 0,00046 \text{ min}^{-1}$ ). U prisustvu 0,2 g L<sup>-1</sup>

TiO<sub>2</sub> uklanjanje metomila bilo je 1,4 puta brže u destilovanoj ( $t_{1/2} = 320,41$  min) nego u dejonizovanoj vodi ( $t_{1/2} = 443,85$  min) i 3,9 puta brže nego u morskoj vodi ( $t_{1/2} = 1208,98$  min). U prisustvu 0,15 g L<sup>-1</sup> ZnO fotodegradacija metomila bila je 1,5 puta brža u destilovanoj vodi ( $k = 0,0028$  min<sup>-1</sup>) nego u dejonizovanoj ( $k = 0,0019$  min<sup>-1</sup>) i 2,5 puta brža nego u morskoj vodi ( $k = 0,00114$  min<sup>-1</sup>).

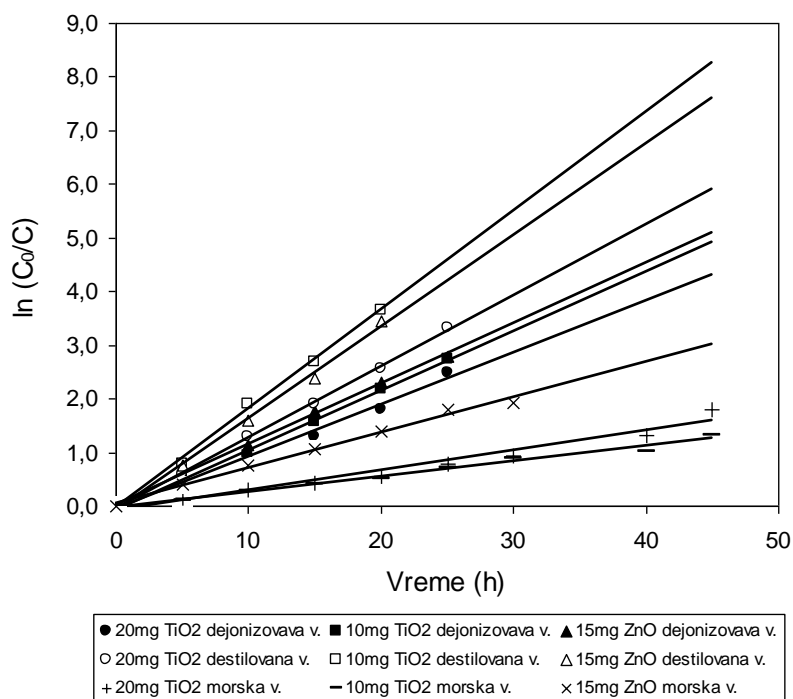
Kao što se može videti iz tabele 15 i sa slike 36 fotokataliza metomila je uvek najbrža u destilovanoj a najsporija u morskoj vodi. Bilo bi očekivano da se degradacija odvija brže u dejonizovanoj nego u destilovanoj vodi usled postojanja jona u poslednjoj, ali dobijeni rezultati sugerišu da različiti joni prisutni u destilovanoj vodi mogu ubrzati fotolizu metomila. Poznato je da destilovana voda može sadržati neke metale u tragovima, takođe i tragove organskog ugljenika [368] pa se može zaključiti da oni mogu ubrzati razgradnju metomila. Mnogo sporija fotokataliza metomila u morskoj nego u dejonizovanoj i destilovanoj vodi može biti povezana sa činjenicom da morska voda sadrži različite jone, na primer Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koji mogu inhibirati fotolizu metomila [58] kao i postojanjem fononukleofilne interakcije između supstrata i hloridnih jona [59].

#### **Uticao vrste i količine katalizatora**

Kao što je poznato iz literaturnih podataka i kao što je objašnjeno u prethodnim poglavljima vrsta i količina katalizatora utiču na kinetiku heterogene fotokatalize. Iz tabele 15 i sa slike 36 se vidi da je za dejonizovanu vodu bolje koristiti ZnO kao katalizator a za destilovanu vodu najbolje je upotrebljavati TiO<sub>2</sub> koncentracije 0,1 g L<sup>-1</sup>, mada je reakcija fotokatalize u prisustvu ZnO samo neznatno sporija. Pogodniji katalizator za fotokatalizu u morskoj vodi je ZnO jer se metomil u njoj razlaže aproksimativno dva puta brže u prisustvu ZnO nego u prisustvu TiO<sub>2</sub>. Na osnovu ovih rezultata se može reći da je solarna fotokataliza metomila generalno efikasnija u prisustvu ZnO nego u prisustvu TiO<sub>2</sub>. Verovatno se ovaj fenomen može povezati sa činjenicom da ZnO može apsorbovati veće frakcije UV i solarnog spektra (tabela 1 i slika 14, Odeljak 3.6.1. Teorijski deo rada) nego TiO<sub>2</sub> [182,185] što je značajno za proces heterogene solarne fotokatalize.

Takođe se iz rezultata može zaključiti da je za dejonizovanu i destilovanu vodu bolje koristiti nižu koncentraciju TiO<sub>2</sub> (0,1 g L<sup>-1</sup>) nego višu (0,2 g L<sup>-1</sup>) jer je u prvom slučaju solarna fotokataliza metomila brža. Kao što je poznato, sa povećanjem koncentracije TiO<sub>2</sub> povećava se i brzina reakcije, postiže se najveća brzina razlaganja pri određenoj koncentraciji katalizatora, a pri većim koncentracijama TiO<sub>2</sub> od optimalne dolazi do smanjenja brzine fotokatalize [146,169,178,180,182,184-186,233,240,241,250]. Međutim, u praksi previše

velika koncentracija  $\text{TiO}_2$  može dovesti i do smanjenja broja aktivnih mesta na površini katalizatora [184,185,251,252], do povećanja zamućenosti rastvora [184,253-255], do povećanja neprozirnosti suspenzije [258,259] i do smanjenja prodiranja UV svetlosti kroz rastvor [146,178,250], što sve može da dovede do smanjenja brzine i efikasnosti procesa solarne fotokatalize metomila [256-258]. Moguće je da su ove pojave slabije izražene kada se  $\text{TiO}_2$  upotrebljava u morskoj vodi jer su dobijeni rezultati pokazali da je fotokataliza metomila u morskoj vodi brža u prisustvu  $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ .



Slika 36. Degradacija metomila u prisustvu prirodne sunčeve svetlosti.

### Mineralizacija metomila

Kada su dejonizovana ili destilovana voda korišćene kao rastvarači, rezultati tečne hromatografije su potvrdili da je ukupna količina sumpora koji je bio prisutan u molekulu metomila prevedena u sulfatne anjone, što je u saglasnosti sa rezultatima ostalih autora koji su ispitivali solarnu fotokatalizu metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$  [307,309]. U katalitičkim eksperimentima sa dejonizovanom ili destilovanom vodom amonijum joni i nitratni joni su takođe detektovani u različitim koncentracijama slično rezultatima Oller *et al.* [307] koji su ispitivali solarnu fotokatalizu metomila u prisustvu  $\text{TiO}_2$ . Takođe, dobijeni rezultati su potvrdili da je koncentracija amonijum jona detektovanih tokom fotokatalize metomila u prisustvu sunčeve svetlosti bila viša, a koncentracija nitratnih jona niža nego tokom fotokatalize metomila u prisustvu veštačke sunčeve svetlosti (315-400 nm).

#### 4.1.7. DEGRADACIJA METOMILA POMOĆU FOTO-FENTON PROCESA NA 575,6 nm

Kao što je navedeno u Poglavlju 3.7.1. Teorijskog dela rada foto-Fenton reakcija se može izvoditi kao homogena ili kao heterogena. Homogena foto-Fenton reakcija je detaljno proučavana i zaključeno je da predstavlja obećavajući metod u procesima tretmana otpadnih voda. Kao katalizator, odnosno kao izvor  $\text{Fe}^{2+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$  jona najčešće se koriste rastvorljive soli gvožđa, npr. gvožđe(III)-sulfat heptahidrat [153,307-310], gvožđe(III)-sulfat pentahidrat [316], gvožđe(III)-sulfat monohidrat [316] ili gvožđe(II)-hlorid heksahidrat [296]. Glavni nedostatak homogenog postupka je u tome što se u kiseloj sredini teško uklanja talog koji sadrži jone gvožđa nakon tretmana, tako da ova pojava dodatno komplikuje i poskupljuje proces. Heterogena foto-Fenton reakcija podrazumeva da se reaktanti, produkti i katalizator nalaze u različitim fazama pri čemu su joni gvožđa inkorporirani na pogodnom nosaču, tako da se nakon reakcije u rastvoru ne nalaze slobodni joni gvožđa, pa zato mnogi smatraju da je heterogeni foto-Fenton proces efikasniji u odnosu na homogene procese [327,331-334,352]. Katalizatori gvožđa koji se najviše koriste u heterogenim foto-Fenton reakcijama kao nosač imaju pilarnu glinu i zeolite koji se smatraju dobrim fiksatorima  $\text{Fe}^{2+}$  jona nakon fotohemijske reakcije. To su katalizatori AlFe-pilarni montmorijonit i Fe-ZSM-5 zeolit koji se uspešno koriste za degradaciju različitih organskih zagađivača [327-335].

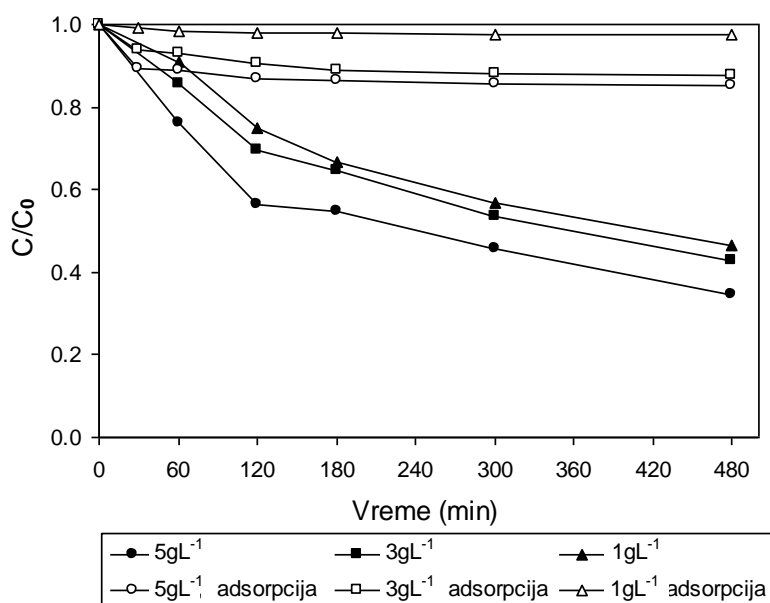
U eksperimentalnom delu ovog rada proučavana je heterogena foto-Fenton reakcija analitičkog standarda metomila rastvorenog u dejonizovanoj vodi u prisustvu dva heterogena katalizatora na bazi gvožđa: Fe-ZSM-5 zeolita, koncentracija  $5 \text{ g L}^{-1}$  i  $1 \text{ g L}^{-1}$  i AlFe-pilarnog montmorijonita, koncentracija  $5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $3 \text{ g L}^{-1}$  i  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Kao izvor svetlosti korišćena je halogena lampa koja emituje svetlost talasne dužine 575,6 nm [367]. Na početku eksperimentalnog rada izvedena je adsorpciona studija sa oba katalizatora. Rezultati ove studije prikazani su na slikama 37 i 38. Kada je korišćen AlFe-PILC registrovana je slaba adsorpcija metomila na katalizatoru (slika 37), dok je u prisustvu Fe-ZSM-5 zeolita adsorpcija metomila na katalizatoru bila prilično izražena, naročito u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  katalizatora (slika 38). Međutim, eksperimenti izvedeni tokom foto-Fenton procesa pokazali su da je u istom vremenskom intervalu došlo do velike fotodegradacije molekula metomila (oko 63 % u prisustvu AlFe-PILC ili skoro 100 % u prisustvu Fe-ZSM-5) što je prikazano na slikama 37 i 38. Ovim rezultatima je potvrđeno da sistem funkcioniše kao fotokatalitički, odnosno da je u pitanju fotodegradacija metomila. S obzirom da u literaturi nije pronađen nijedan rad o heterogenom foto-Fenton procesu metomila, karbofurana i desmedifama koji se odvijaju u

prisustvu ovih katalizatora, uglavnom, neće biti moguće da eksperimentalne rezultate dobijene u ovom radu upoređujemo sa rezultatima ostalih istraživača. Svi radovi koji se odnose na foto-Fenton procese metomila i karbofurana a o kojima je dato detaljno objašnjenje u Poglavlju 4 Teorijskog dela rada proučavaju isključivo homogene foto-Fenton reakcije.

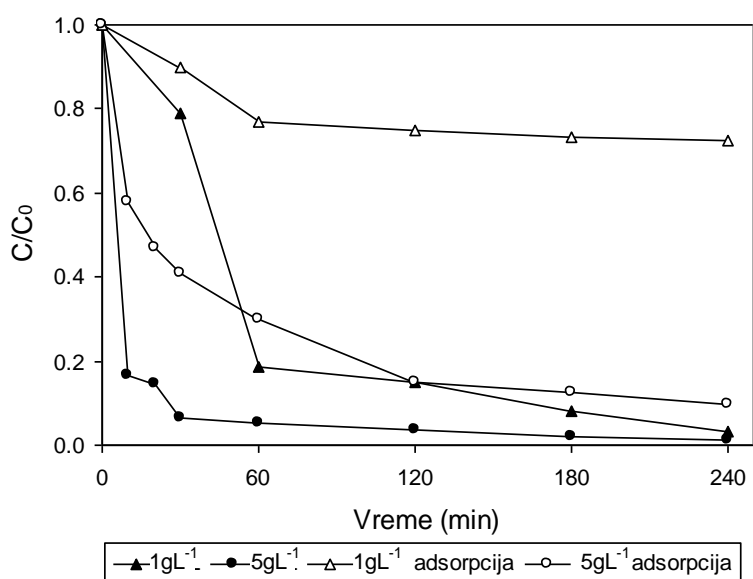
U ovom radu proučavan je uticaj početne koncentracije svakog od navedenih katalizatora, uticaj početne koncentracije metomila i uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku heterogenog foto-Fenton procesa.

#### Uticaj početne koncentracije katalizatora

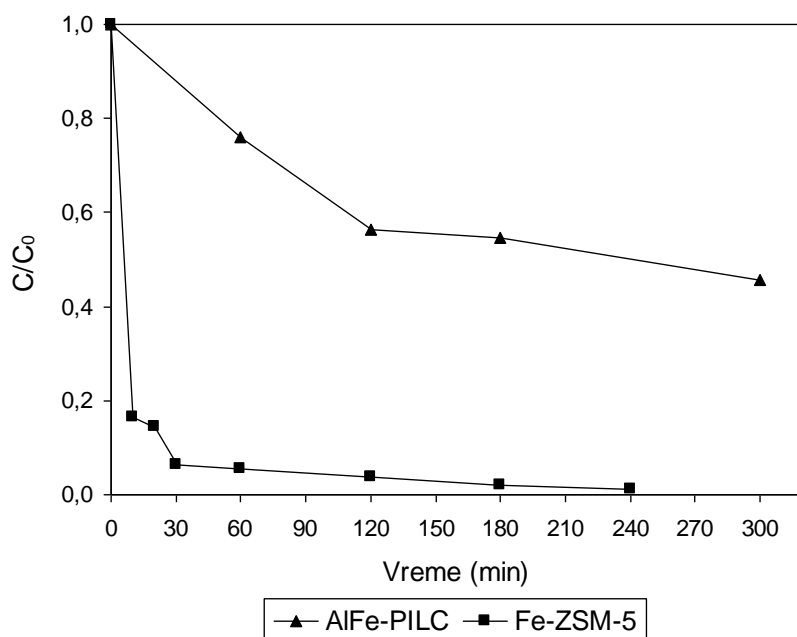
Dekompozicija metomila proučavana je pomoću UV spektroskopije i dobijeni su degradacioni profili metomila (promene apsorbance u funkciji vremena ozračivanja). Kada je AlFe-PILC dodat u rastvor metomila, reakcija se odvijala kao što je prikazano na slici 37. Kao što se sa slike 37 vidi reakcija se najbrže odvijala u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  katalizatora a najsporije u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  katalizatora.



**Slika 37.** Fotodegradacija i adsorpcija metomila u prisustvu AlFe-pilarnog montmorijonita.



Slika 38. Fotodegradacija i adsorpcija metomila u prisustvu Fe-ZSM-5 zeolita.



Slika 39. Fotodegradacija metomila u prisustvu 5 g L<sup>-1</sup> katalizatora.

Eksperimenti izvedeni u ovom radu su pokazali da je degradacija metomila u prisustvu AlFe-PILC mnogo sporija u poređenju sa degradacijom u prisustvu Fe-ZSM-5 zeolita (slika 38). Kao što se sa slike 38 vidi, kada je kao katalizator korišćen Fe-ZSM-5, skoro 100 % metomila je uklonjeno iz rastvora posle 4 h, za razliku od reakcije u prisustvu AlFe-PILC gde

je samo oko 63 % metomila uklonjeno posle 8 h ozračivanja (slika 37). Takođe, sa slike 38 se vidi da se dekompozicija metomila odvijala brže u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  nego u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita. Na slici 39 na kojoj je prikazan foto-Fenton proces u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  oba katalizatora može se videti koliko je Fe-ZSM-5 efikasniji u poređenju sa AlFe-PILC katalizatorom. Ovako velika razlika u aktivnosti navedenih katalizatora tokom foto-Fenton procesa mogla bi poticati od njihove strukture. Fotokatalitički proces koji je korišćen za dekompoziciju metomila je kompleksan i uključuje redoks i radikal Fenton procese. Rezultati Mössbauer spektroskopije su pokazali da katalitička aktivnost ovih katalizatora, verovatno, nije određena pojedinačnom vrstom gvožđa u datim katalizatorima [340], pa ipak, poređenjem dva gornja katalizatora sa velikom pouzdanošću se može reći da izgleda da zeolitna struktura na neki način stabilizuje gvožđe u obliku koji je pogodan za fotokatalitički proces [340]. Takođe, prema istraživanjima Kuznetsova *et al.* [352] Fe-ZSM-5 zeolit se smatra za najaktivniji heterogeni katalizator Fenton-tipa.

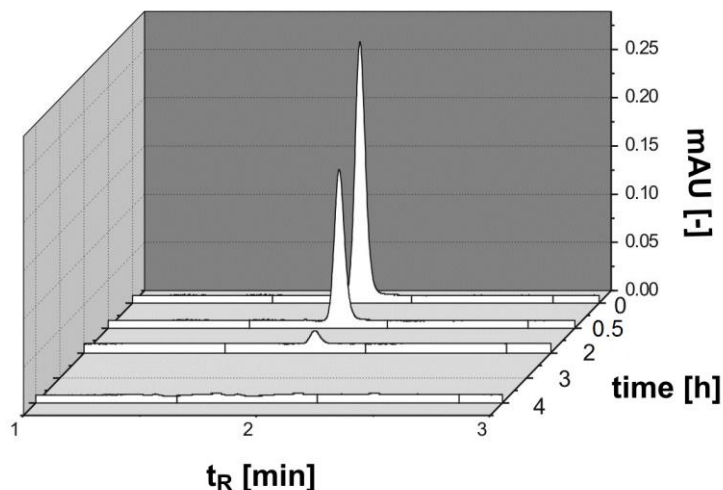
O uticaju početne koncentracije jona gvožđa na kinetiku homogene foto-Fenton reakcije dato je objašnjenje u Odeljku 3.7.3.2. Teorijskog dela rada. Na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijenih u ovom radu može se zaključiti da veća koncentracija jona gvožđa i u slučaju heterogene foto-Fenton reakcije takođe vodi do povećavanja katalitičkog delovanja oba katalizatora što obezbeđuje da se hidroksil-radikali produkuju većom brzinom [303,346] a to dovodi do veće brzine reakcije (jednačine 65 i 88, Odeljak 3.7.1., Teorijski deo rada).

### ***Kinetika foto-Fenton procesa***

Slike 37 i 38 predstavljaju rezultate foto-Fenton degradacije metomila prema normalizovanoj koncentraciji [ $c(\text{koncentracija u vremenu } t)/c_0(\text{početna koncentracija})$ ] u odnosu na vreme. Kao što je napred navedeno, koncentracija metomila određivana je spektrofotometrijski. Uticaj koncentracija  $1,0$  i  $3,0 \text{ g L}^{-1}$  katalizatora AlFe-PILC (slika 37) je manje značajan. Međutim, kada je upotrebljena koncentracija  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  AlFe-pilarnog katalizatora (slika 37), u prvom satu reakcije više od 20 % metomila je bilo uklonjeno iz rastvora. Posle 2 h ozračivanja, oko 44 % metomila se degradiralo i u sledećih 6 h reakcije (reakcija je trajala ukupno 8 h) još oko 20 % metomila je bilo uklonjeno iz rastvora.

Reakcija se odvijala mnogo brže kada je kao katalizator upotrebljen Fe-ZSM-5 zeolit koncentracije  $1 \text{ g L}^{-1}$  (Slika 38). Fotodekompozicija metomila je skoro potpuno završena posle 4 h i manje od  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  metomila je detektovano u rastvoru. Slični rezultati su dobijeni i primenom HPLC analitičke metode (slika 40). Foto-Fenton reakcija izvršena u

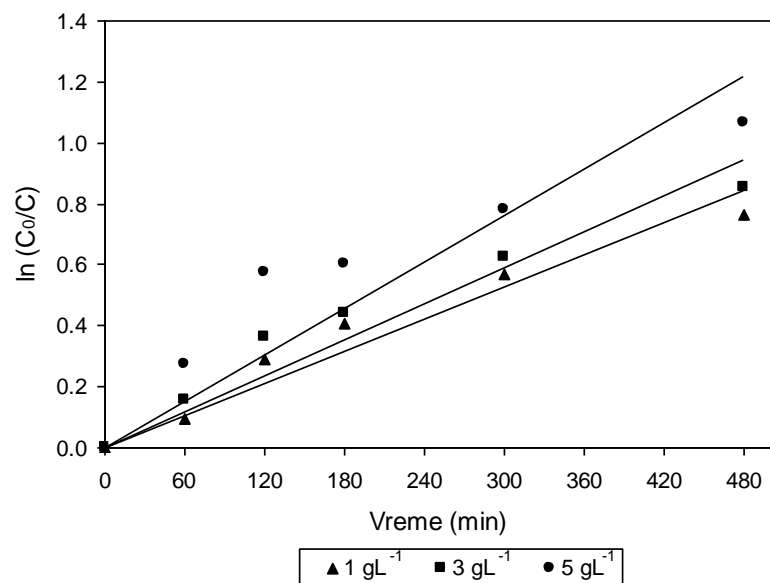
prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 odvijala se mnogo brže od reakcije u kojoj je korišćen  $1 \text{ g L}^{-1}$  ovog katalizatora. Degradacija je praktično bila završena u toku 30 min (slika 38).



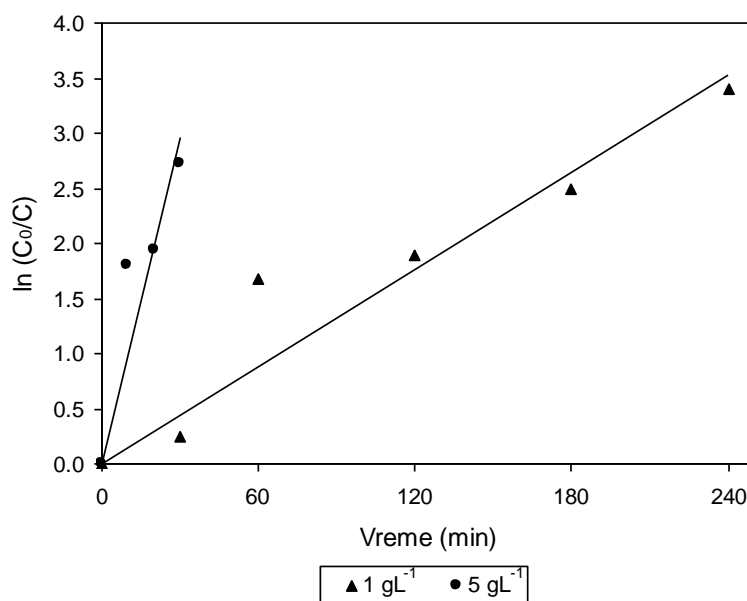
**Slika 40.** HPLC-UV spektri fotodegradacije metomila u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita (koncentracija metomila =  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 3,7).

Iz dijagrama u kojima je data zavisnost  $\ln(c_0/c)$  u funkciji od vremena ozračivanja izračunate su konstante brzina reakcija pseudo-prvog reda za svaki katalizator (slike 41 i 42), slično kao u radu Lipczynska-Kochany *et al.* [162]. Dobijene konstante brzine dekompozicije metomila pseudo-prvog reda prikazane su u tabeli 16. Iz tabele 16 se vidi da se metomil brže uklanja iz rastvora u prisustvu Fe-ZSM-5. Imajući u vidu nominalni sadržaj gvožđa u navedenim katalizatorima (14 % m/m za AlFe-PILC i 5 % m/m za Fe-ZSM-5, Odeljak 3.7.2.1. i 3.7.2.2., Teorijski deo rada ) može se zaključiti da je relativna aktivnost Fe-ZSM-5 veća u odnosu na aktivnost AlFe-PILC katalizatora. Još jedna prednost Fe-ZSM-5 u odnosu na AlFe-PILC jeste njegovo lakše uklanjanje iz reakcione suspenzije. Eksperimenti su pokazali da je taloženje Fe-ZSM-5 na dnu reaktora lakše, dok se uklanjanje AlFe-PILC iz reakcione smeše može izvršiti tek posle centrifugiranja.





Slika 41. Kinetika degradacije metomila u prisustvu AlFe-PILC.



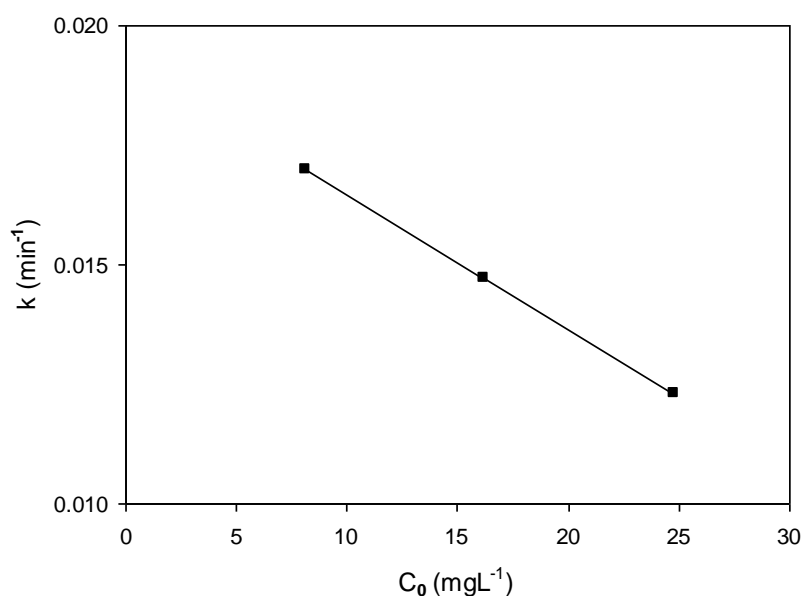
Slika 42. Kinetika degradacije metomila u prisustvu Fe-ZSM-5.

Tabela 16. Konstante brzina pseudo-prvog reda za reakcije degradacije metomila u prisustvu AlFe-PILC i Fe-ZSM-5 katalizatora

Katalizator	Koncentracija (g L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Vreme (h)
AlFe-PILC	1	0,0018	0,9727	0-8
AlFe-PILC	3	0,0020	0,9636	0-8
AlFe-PILC	5	0,0025	0,9007	0-8
Fe-ZSM-5	1	0,0147	0,9565	0-4
Fe-ZSM-5	5	0,0990	0,9045	0-0,5

### Uticaj početne koncentracije metomila

Kao što je opisano u Poglavlju 3.7.3.1. Teorijskog dela rada početna koncentracija reaktanata ima veliki uticaj na efikasnost foto-Fenton procesa. Da bi se ispitaio uticaj početne koncentracije metomila na brzinu heterogenog foto-Fenton procesa rastvori metomila koncentracija 8,11, 16,22 i 24,83 mg L<sup>-1</sup> su ozračivani halogenom lampom na 575,6 nm što je predstavljeno na slici 43. Sa slike 43 se vidi da se brzina razgradnje metomila smanjuje sa povećanjem njegove početne koncentracije. Povećanje koncentracije metomila od 8,11 do 24,83 mg L<sup>-1</sup> izaziva smanjenje brzine reakcije od 0,0170 do 0,0123 min<sup>-1</sup>. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Tamimi *et al.* [310] koji su proučavali homogenu foto-Fenton degradaciju metomila pomoću UV svetlosti i pokazali da se brzina razgradnje metomila smanjuje sa povećanjem njegove koncentracije. Povećanjem početne koncentracije metomila povećava se i broj njegovih molekula u odnosu na broj •OH radikala koji ostaje konstantan i iz ovog razloga se brzina razgradnje metomila smanjuje [344,345].



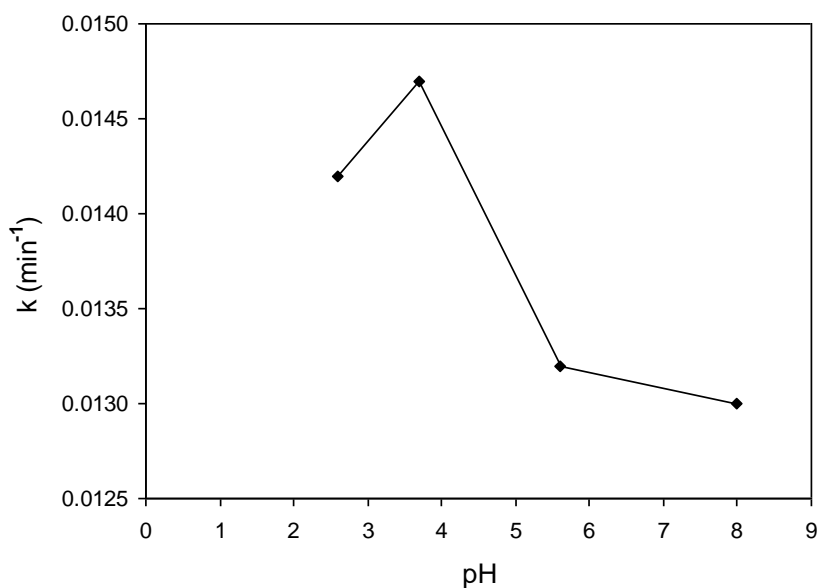
**Slika 43.** Uticaj početne koncentracije metomila na brzinu foto-Fenton procesa u prisustvu 1,0 g L<sup>-1</sup> Fe-ZSM-5 i na pH = 3,7.

### Uticaj pH vrednosti rastvora

Uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku homogenog i heterogenog foto-Fenton procesa detaljno je objašnjen u Odeljku 3.7.3.4. Teorijskog dela rada. Poznato je da pH vrednost rastvora utiče na oksidaciju organskih supstanci i ima odlučujuće dejstvo na redukcionu

potencijal  $\bullet\text{OH}$  radikala [317]. Foto-Fenton reakcija je pH zavisna jer pH vrednost rastvora deluje na generisanje  $\bullet\text{OH}$  radikala i na efikasnost oksidacije [310].

U ovom radu uticaj pH na kinetiku razgradnje metomila ispitivan je u opsegu od 2,6 do 8,0 na četiri pH vrednosti: 2,6, 3,7, 5,6 i 8,0. Podešavanje pH je izvršeno dodatkom 0,15 M rastvora  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (za vrednosti pH od 2,6, 3,7 i 5,6) ili dodatkom 1 % rastvora NaOH (za pH = 8,0). Uticaj pH na kinetiku razgradnje metomila prikazan je na slici 44. Kao što se može zaključiti sa slike 44, brzina razgradnje metomila se povećava sa povećanjem pH od 2,6 do 3,7, dostižući maksimalnu vrednost na pH = 3,7 i zatim se smanjuje da bi dostigla minimalnu vrednost u alkalnoj sredini (pH = 8,0). Rezultati dobijeni u ovom radu su u saglasnosti sa rezultatima Fajerwerg *et al.* [353] koji su ispitivali foto-Fenton degradaciju fenola u prisustvu Fe-ZSM-5 i zaključili da je optimalna pH vrednost za navedeni proces oko 3,5. Takođe, dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Tamimi *et al.* [310] koji su ispitivali homogenu foto-Fenton reakciju metomila pomoću UV svetlosti i pokazali da je brzina reakcije u opsegu pH = 1,0-2,0 vrlo niska, zatim se povećava dostižući maksimum na pH = 3,0 i dalje se smanjuje sve do pH = 8,0.



**Slika 44.** Uticaj pH vrednosti na kinetiku foto-Fenton procesa u prisustvu  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 (koncentracija metomila =  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### **Studija mineralizacije metomila u prisustvu Fe-ZSM-5 zeolita**

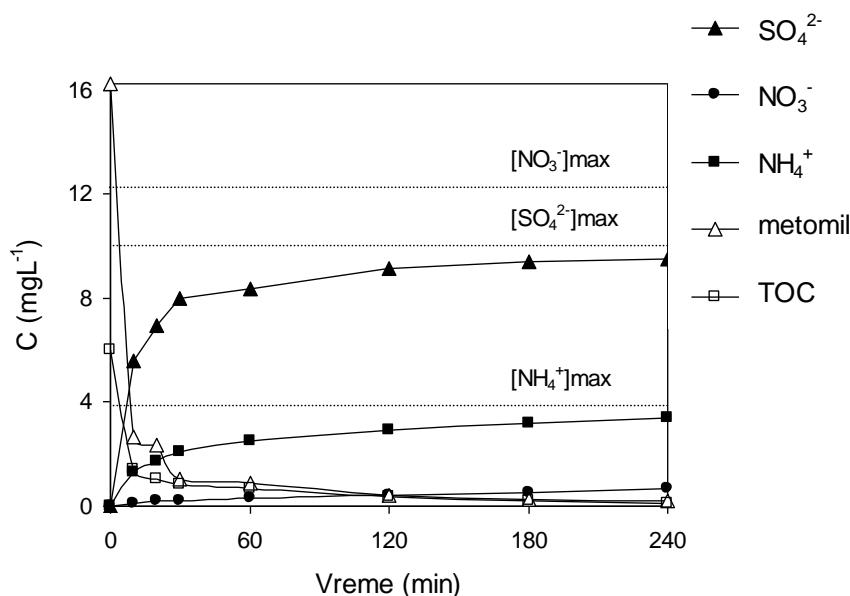
Da bi se ispitao stepen mineralizacije metomila u prisustvu gore navedenih katalizatora na bazi gvožđa svi eksperimenti su izvedeni sa početnom koncentracijom metomila  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$

ili  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$ . Rezultati jonske hromatografije su pokazali da se dekompozicija metomila odvijala do nastajanja sulfatnih, nitratnih i amonijum jona (slike 45 i 46).

#### Mineralizacija metomila u prisustvu $5 \text{ g L}^{-1}$ Fe-ZSM-5 zeolita

Slika 45 pokazuje nastajanje neorganskih jona u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita. Posle 4 h ozračivanja vodenog rastvora metomila nastalo je  $3,40 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$  i  $0,66 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  jona.

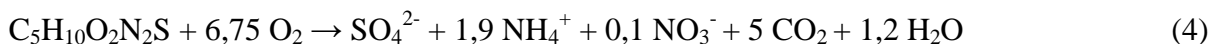
U reakciji oksidacije  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$  metomila (koji ima 2 atoma azota), kada bi mineralizacija bila 100 % teorijski bi bilo moguće dobiti  $3,60 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$  (ako bi sav azot bio konvertovan u  $\text{NH}_4^+$ ) ili  $12,40 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$  (ako bi sav azot bio konvertovan u  $\text{NO}_3^-$ ). Praktično, količina  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  jona zavisi od  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  odnosa. Izvedeni eksperimenti su pokazali da je taj odnos 19:1 kada je kao katalizator upotrebljeno  $5 \text{ g L}^{-1}$  FeZSM-5 zeolita (jednačina 4).



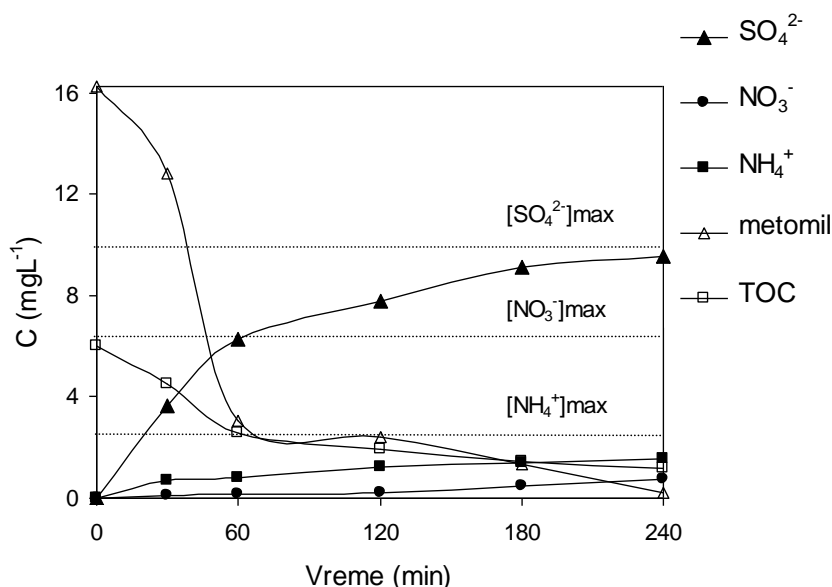
**Slika 45.** Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5.

Mineralizacija atoma sumpora u sulfatne jone takođe je predstavljena na slici 45. Sa slike se vidi da je dobijena maksimalno očekivana vrednost ovih jona (oko  $9,60 \text{ mg L}^{-1}$ ). Koncentracija sulfatnih jona određivana je u toku foto-Fenton eksperimenta uprkos dodatku sumporne kiseline za podešavanje pH vrednosti rastvora metomila. Pre ozračivanja vodenog rastvora metomila, izmerena je koncentracija  $\text{SO}_4^{2-}$  jona koji potiču iz sumporne kiseline a zatim je koncentracija  $\text{SO}_4^{2-}$  jona koji potiču iz molekula metomila izračunata iz razlike ove dve koncentracije  $\text{SO}_4^{2-}$  jona.

Na slici 45 je prikazana i mineralizacija organskog ugljenika koja je predstavljena kao smanjivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) u funkciji vremena ozračivanja. Na slici se vidi da je 100 % ugljenikovih atoma transformisano u ugljen(IV)-oksid posle 4 h ozračivanja. To znači da je u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita postignuta potpuna mineralizacija metomila. Stehiometrijska jednačina za totalnu mineralizaciju metomila je:



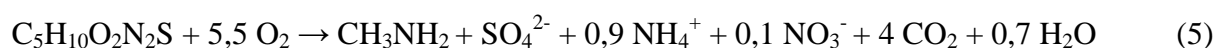
#### Mineralizacija metomila u prisustvu $1 \text{ g L}^{-1}$ Fe-ZSM-5 zeolita



**Slika 46.** Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 katalizatora.

Slika 46 pokazuje nastajanje neorganskih jona u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  FeZSM-5 zeolita kao katalizatora. Posle 4 h ozračivanja vodenog rastvora metomila svetlošću halogene lampe dobijeno je  $1,58 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NH}_4^+$  i  $0,76 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  jona. Pre početka procesa u rastvoru metomila ( $16,22 \text{ mg L}^{-1}$ ) bilo je prisutno  $2,80 \text{ mg L}^{-1}$  azota. Ako bi mineralizacija metomila bila 100 % bilo bi moguće dobiti  $12,40 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  jona iz  $2,80 \text{ mg L}^{-1}$  azota. Međutim, dobijeno je samo  $0,76 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  jona (6,07 % ili  $0,17 \text{ mg L}^{-1}$  u odnosu na početnih  $2,80 \text{ mg L}^{-1}$  azota). Teorijski,  $3,60 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NH}_4^+$  jona se može dobiti iz  $2,80 \text{ mg L}^{-1}$  azota. Međutim, kada je kao katalizator korišćen FeZSM-5 zeolit koncentracije  $1 \text{ g L}^{-1}$  dobijeno je samo  $1,58 \text{ mg L}^{-1}$  (43,93 % ili  $1,23 \text{ mg L}^{-1}$  u odnosu na početnih  $2,80 \text{ mg L}^{-1}$  azota). Isto tako, maseni bilans azota je nekompletan na kraju tretmana (oko 50 % očekivane mase azota u procesu).

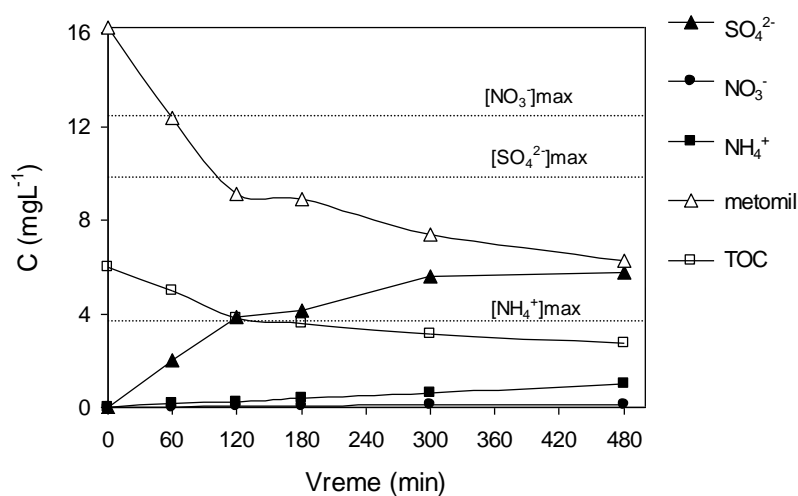
Takođe, slika 46 pokazuje da je u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita dobijena maksimalno očekivana vrednost za sulfatne jone (oko  $9,60 \text{ mg L}^{-1}$ ). U prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  FeZSM-5 zeolita (slika 46) mineralizacija organskog ugljenika je bila nekompletna (80 % ukupnog TOC nestalo je posle 4 h ozračivanja). To znači da je 80 % (ili 4 atoma) ugljenikovih atoma metomila bilo transformisano u  $\text{CO}_2$ , dok je jedan atom ostao u rastvoru i formirao neko intermedijarno jedinjenje koje se sastoji od jednog atoma azota i jednog atoma ugljenika. S obzirom da je jonskom hromatografijom detektovan pik metil-amina u obliku  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  jona (njegova koncentracija nije detektovana usled njegove isparljivosti), to intermedijarno jedinjenje bi mogao biti metil-amin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Tokom ovakve fotokatalitičke degradacije metomila, jedino metil-amin može ponovo uspostaviti nekompletni maseni balans azota i ugljenika, kako je to već navedeno u literaturi [14,307]. Kada se koristi  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita stehiometrijska jednačina foto-Fenton procesa je:



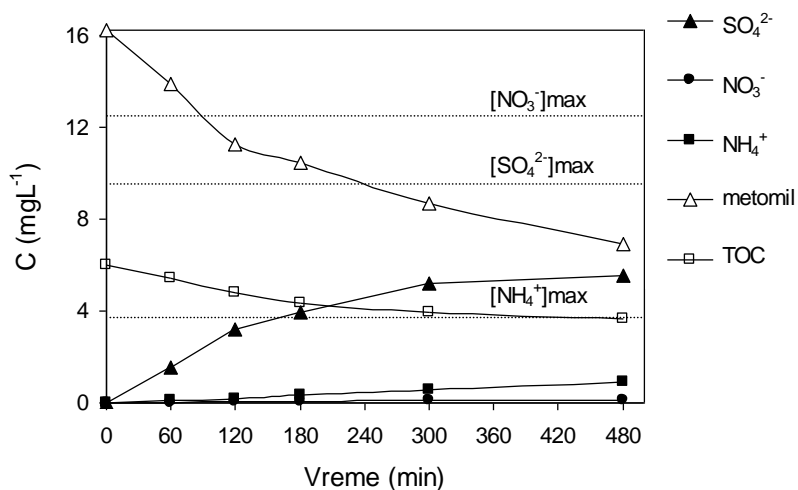
Iz jednačine (5) se zaključuje, da kada se kao katalizator koristi  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 odnos  $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$  je 9:1.

### Studija mineralizacije metomila u prisustvu AlFe-PILC

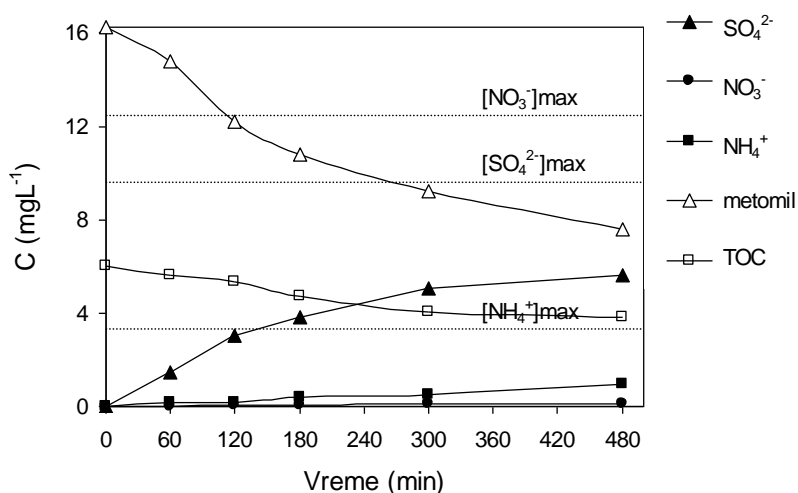
U eksperimentima sa AlFe-pilarnim montmorijonitom kao katalizatorom takođe su detektovani sulfatni, nitratni i amonijum joni u različitim relativnim koncentracijama što je prikazano na slikama 47-49.



Slika 47. Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  AlFe-PILC.



Slika 48. Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu 3 g L<sup>-1</sup> AlFe-PILC.



Slika 49. Degradacija i mineralizacija metomila u prisustvu 1 g L<sup>-1</sup> AlFe-PILC.

Kao što se vidi sa slika 47-49 bilans mase sumpora uvek je bio nekompletan na kraju foto-Fenton procesa i detektovano je 5,75, 5,54 i 5,61 mg L<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jona posle 8 h ozračivanja koristeći 5, 3 ili 1 g L<sup>-1</sup> AlFe-PILC katalizatora. Bilansi mase azota i ugljenika takođe su uvek bili nekompletni. U prisustvu 5, 3 ili 1 g L<sup>-1</sup> AlFe-PILC katalizatora maksimalno detektovane vrednosti za nitratne jone iznosile su 0,14, 0,12 i 0,10 mg L<sup>-1</sup>, dok su za amonijum jon maksimalno detektovane vrednosti iznosile 1,02, 0,93 i 0,95 mg L<sup>-1</sup>. Mineralizacija organskog ugljenika uvek je bila nekompletna i nakon 8 h oko 54 % (u prisustvu 5 g L<sup>-1</sup> katalizatora), 40 % (u prisustvu 3 g L<sup>-1</sup>) i 36 % (u prisustvu 1 g L<sup>-1</sup>) od početnog TOC je uklonjeno iz reakcionog rastvora.

***Poređenje studije mineralizacije metomila sa rezultatima ostalih istraživača***

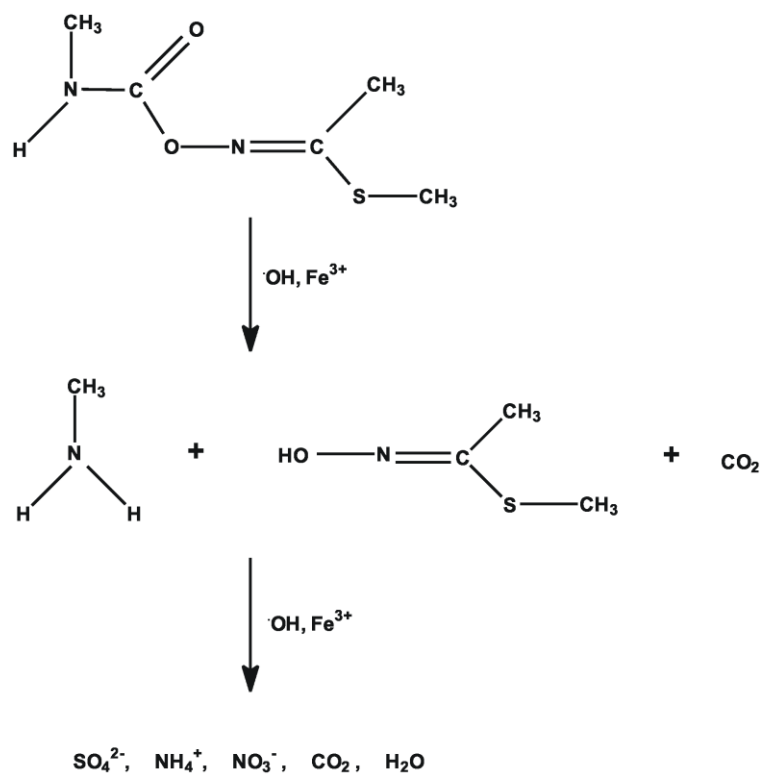
Na osnovu iznetih podataka vezanih za kompletnu studiju mineralizacije metomila u prisustvu dva heterogena katalizatora na bazi gvožđa ne može se izvršiti poređenje sa rezultatima ostalih istraživača, jer kao što je napred rečeno, u literaturi nisu pronađeni podaci o heterogenoj foto-Fenton reakciji metomila. Jedino se može zaključiti da su rezultati dobijeni u ovom radu u saglasnosti sa rezultatima Oller *et al.* [307] koji su proučavali homogenu foto-Fenton reakciju metomila i pokazali da su u procesu mineralizacije metomila nastali  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  joni, dok sadržaj sulfata tokom foto-Fenton procesa nije određivan iz razloga što je sumporna kiselina korišćena za podešavanje pH vrednosti rastvora metomila. Ukupna količina  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  jona koja je u ovom procesu detektovana predstavljala je samo oko 43 % početnog azota iz molekula metomila. S obzirom da su autori u reakcionom rastvoru detektovali i pik metil-amina zaključili su da je drugi azotov atom iz molekula metomila konvertovan u metil-amin.

***Predloženi put degradacije metomila pomoću foto-Fenton procesa***

Kao što se sa slika 45-49 može videti, u foto-Fenton procesu u kojem je izvršena degradacija vodenog rastvora metomila jedino su nastajali  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  joni. Primenom metode jonske hromatografije acetatni, formijatni i oksalatni joni nisu identifikovani, kako u toku trajanja foto-Fenton procesa tako ni na njegovom kraju. Mineralizacija organskog ugljenika, sumpora i azota koji potiču iz molekula metomila bila je potpuna kada je korišćeno  $5 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita i fotodekompozicija metomila je praktično bila završena u prvih 30 min reakcije (slika 38). Na osnovu ovoga može se zaključiti da je u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita degradacija metomila bila drastična (bez bilo kakvih intermedijernih jedinjenja) i da je vodila isključivo do nastajanja  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i neorganskih jona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ ).

Kada je kao katalizator upotrebljen  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita, reakcija se odvijala mnogo sporije nego u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  istog katalizatora (slika 38). U ovom slučaju mineralizacija organskog ugljenika bila je 80 %. Na Slici 50 je predstavljena predložena degradaciona šema uklanjanja metomila iz vodenih rastvora pomoću foto-Fenton procesa.





**Slika 50.** Predloženi degradacioni put za fotokatalitičku dekompoziciju metomila u prisustvu  $1 \text{ g L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita (koncentracija metomila =  $16,22 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 3,7).

## 4.2. FOTOLIZA I FOTOKATALIZA KARBOFURANA

### 4.2.1. FOTOLIZA, FOTOKATALIZA I FOTOLENITIVNO RAZLAGANJE KARBOFURANA NA 254 nm, SOLARNA FOTOKATALIZA I FOTO-FENTON PROCES NA 575,6 nm

Na početku rada izvedeno je pet serija eksperimenata sa rastvorima analitičkog standarda karbofurana u dejonizovanoj vodi.

Prvo su rastvori karbofurana koncentracija  $1 \times 10^{-4}$  M i  $1 \times 10^{-5}$  M izlagani direktnom (bez prisustva katalizatora) ozračivanju Osram živinom lampom na 254 nm. Fotolitičke reakcije su trajale po 8 h i nisu zabeležene nikakve promene koncentracije karbofurana.

Poznato je da se aceton često koristi kao senzitizer i da ubrzava reakcije fotolize u vodi [47,54,93,103,133-135]. Imajući ovo u vidu, u drugoj seriji eksperimenata u vodene rastvore karbofurana navedenih koncentracija dodavan je aceton kao senzitizer i rastvori su izlagani direktnom ozračivanju Osram živinom lampom na 254 nm. Međutim, nakon 8 h ozračivanja nisu registrovane nikakve koncentracione promene karbofurana na osnovu čega se može zaključiti da fotoliza karbofurana ne može biti senzitivizirana acetonom.

U trećoj seriji eksperimenata vodenom rastvoru karbofurana koncentracije  $1 \times 10^{-5}$  M dodato je  $0,4 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ -Merck Eusolex® T (anataz) katalizatora. Rastvori su izlagani ozračivanju Osram živinom lampom na 254 nm. Eksperimenti su pokazali da je posle 10 h ozračivanja u rastvoru ostalo oko 53 % metomila dok je oko 47 % metomila bilo katalitički razloženo.

U četvrtoj seriji eksperimenata vodenim rastvorima karbofurana koncentracije  $1 \times 10^{-5}$  M dodato je  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ -Merck Eusolex® T (anataz) ili  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  ZnO (Merck). Rastvori su izlagani po 20 h prirodnoj sunčevoj svetlosti (prosečna temperatura rastvora karbofurana iznosila je oko  $38^\circ\text{C}$ ). Dobijeni rezultati su pokazali da je samo 9 % karbofurana katalitički razgrađeno bez obzira da li je kao katalizator bio upotrebljen  $\text{TiO}_2$  ili ZnO.

U petoj seriji eksperimenata vodeni rastvori karbofurana koncentracije  $1 \times 10^{-4}$  M su ozračivani svetlošću halogene lampe ( $\lambda = 575,6 \text{ nm}$ ) u prisustvu dve vrste katalizatora na bazi gvožđa: Fe-ZSM-5 zeolita, koncentracija  $5 \text{ g L}^{-1}$  i  $1 \text{ g L}^{-1}$  i AlFe-pillarnog montmorijonita koncentracije  $5 \text{ g L}^{-1}$  (foto-Fenton proces). Oba primenjena katalizatora su bila praktično inertna u ovoj reakciji izuzev u eksperimentu koji se odvijao u prisustvu  $5 \text{ g L}^{-1}$  AlFe-pillarnog montmorijonita na temperaturi od  $85^\circ\text{C}$ . Neaktivnost primenjenih katalizatora na bazi gvožđa u foto-Fenton reakciji razgradnje karbofurana može da se tumači zatvorenim

stabilnom elektronskom strukturom molekula karbofurana, međutim ova pretpostavka trebala bi da se potvrdi detaljnijim eksperimentalnim istraživanjima.

#### **4.2.2. FOTOKATALIZA KARBOFURANA NA 315-400 nm**

U ovom radu kao katalizatori su korišćeni ZnO (Orka d.o.o Ljubljana-gold seal, 99,8 %) i dve modifikacije TiO<sub>2</sub>: Merck (anataz) i P-25 (Degussa). U reakciji fotokatalize analitičkog standarda karbofurana rastvorenog u dejonizovanoj vodi ispitivan je uticaj svakog od ovih katalizatora, uticaj početne koncentracije karbofurana i uticaj pH vrednosti rastvora na kinetiku reakcije.

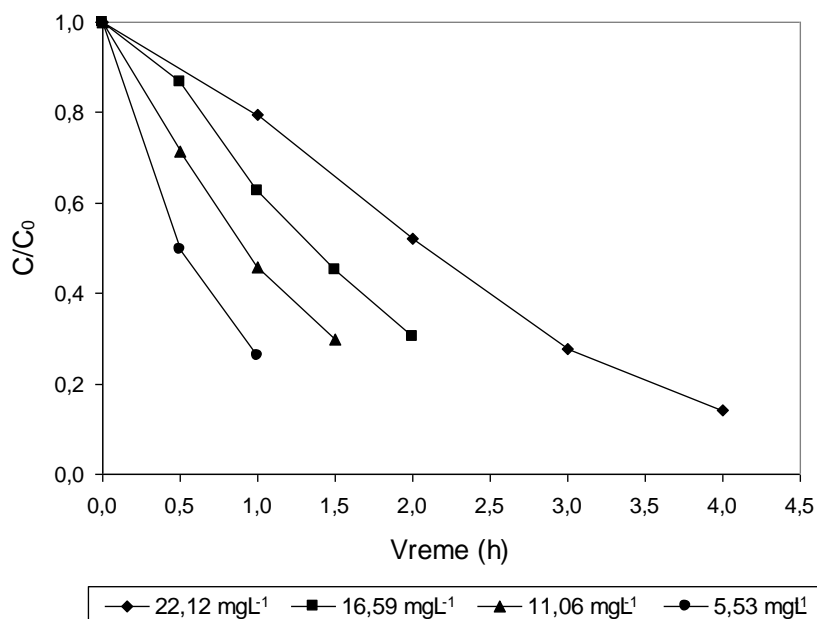
Na početku fotokatalitičke studije izvršena su tri različita eksperimenta u dejonizovanoj vodi: a) fotoliza karbofurana (samo uticaj svetlosti), b) ispitivanje adsorpcije karbofurana na katalizatorima (u odsustvu svetlosti) i c) heterogena fotokataliza rastvora karbofurana. Koncentracije rastvora karbofurana se nisu značajnije promenile u prva dve slučaja, odnosno fotoliza i adsorpcija ne utiču na rastvor karbofurana. U trećem eksperimentu, u prisustvu oba katalizatora, registrovane su značajne koncentracione promene u rastvoru karbofurana što pokazuje da je u pitanju fotokatalitički proces.

#### **Uticaj početne koncentracije ZnO**

Svi eksperimenti su izvedeni u rastvoru karbofurana koncentracije 22,12 mg L<sup>-1</sup> u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO. Apsorpcioni maksimum za karbofuran iznosi 275,0 nm. Rezultati ispitivanja dati su u tabeli 51 u Prilogu rada. Reakcija fotokatalize karbofurana u prisustvu ZnO je pseudo-prvog reda sa konstantom brzine reakcije  $k = 0,0060 \text{ min}^{-1}$ .

#### **Uticaj početne koncentracije karbofurana**

Da bi se ispitaio uticaj početne koncentracije karbofurana na brzinu heterogene fotokatalize rastvori karbofurana koncentracija 22,12, 16,59, 11,06 i 5,53 mg L<sup>-1</sup> su ozračivani Osram Ultra-Vitalux lampom u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabelama 51-54 datim u Prilogu rada i na slici 51.



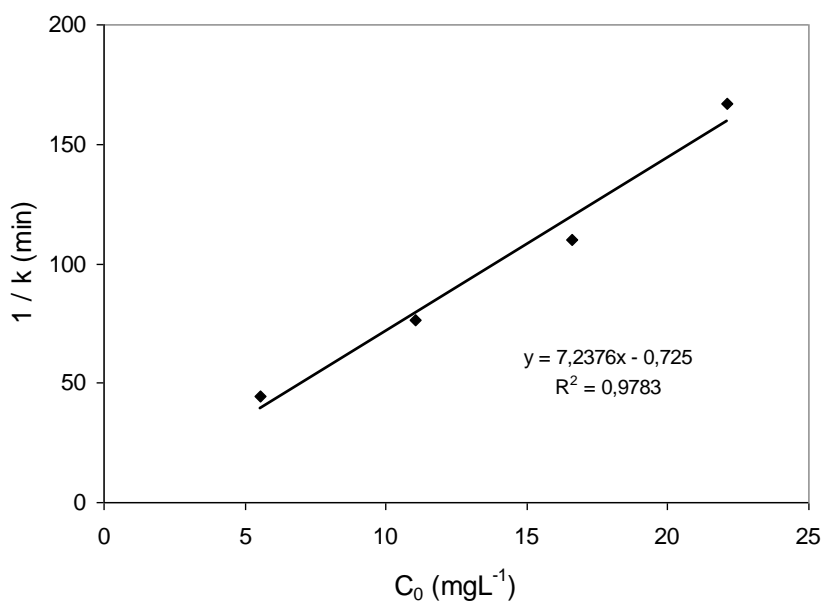
**Slika 51.** Uticaj početne koncentracije karbofurana na kinetiku fotokatalize (koncentracija katalizatora: 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO).

Uticaj početne koncentracije reaktanata na kinetiku fotokatalize opisan je u Poglavljima 3.6.2. i 3.6.5.1. Teorijskog dela rada i u Poglavlju 4.1.5. Eksperimentalnog dela rada. Kada su poznate početne koncentracije karbofurana, moguće je, koristeći jednačine (6), (8) i (16) iz Teorijskog dela rada izračunati konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda  $k$  (min<sup>-1</sup>) i poluvreme reakcije  $t_{1/2}$  (min). Rezultati prikazani u tabeli 17 pokazuju da povećanje početne koncentracije karbofurana prouzrokuje smanjenje brzine degradacije. Sa povećanjem koncentracije karbofurana sve više molekula karbofurana se adsorbuje na površini katalizatora ZnO što doprinosi inhibirajućem efektu reakcije molekula karbofurana sa šupljinama ili hidrosil-radikalima usled nedostatka direktnog kontakta između njih [202].

**Tabela 17.** Uticaj početne koncentracije karbofurana na početne brzine konstanti reakcija u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO

Co (mg L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	1/k (min)	R
22,12	0,0060	166,67	0,9731
16,59	0,0091	109,89	0,9822
11,06	0,0131	76,34	0,9975
5,53	0,0225	44,44	0,9997

Degradacija karbofurana u prisustvu ZnO prati kinetiku pseudo-prvog reda i u tabeli 17 su prikazane konstante brzine reakcija. I ova heterogena reakcija fotokatalize može se analizirati korišćenjem modifikovane Lengmir-Hinšelvudove (L-H) jednačine kao što je objašnjeno u Poglavlju 4.1.5. Eksperimentalnog dela rada. Za ispitivane koncentracije, tj. koncentracije do  $22,12 \text{ mg L}^{-1}$  primenljivost L-H jednačine za fotokatalitičke degradacije potvrđena je pravolinijskom zavisnošću ( $R = 0,9891$ ) dobijenom sa slike 52 (zavisnost recipročne konstante  $1/k$  od početne koncentracije metomila). Dobijene su vrednosti  $K_{MT} = 9,99 \text{ L mg}^{-1}$  i  $k_C = 0,138 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

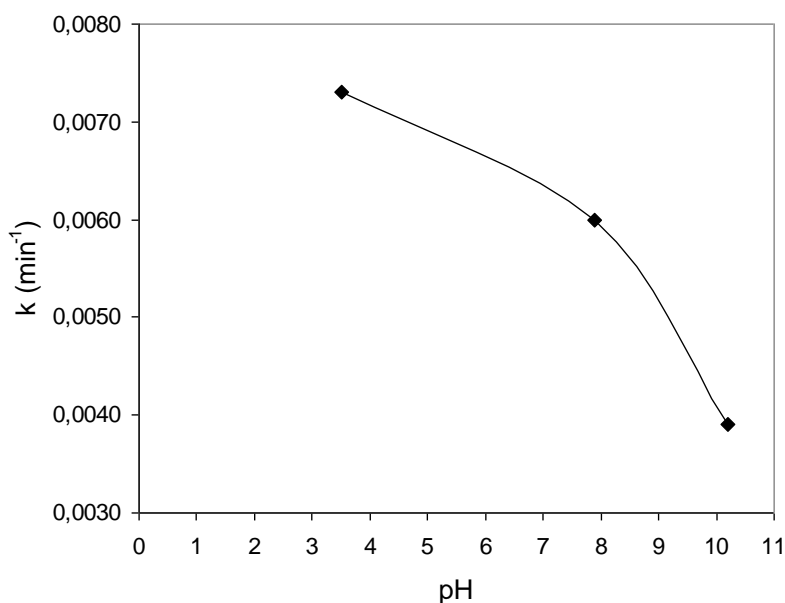


**Slika 52.** Linearna transformacija Lengmir-Hinšelvudove jednačine.

### Uticao pH vrednosti rastvora

Fotokatalitičko uklanjanje karbofurana iz vodenih rastvora pod uticajem polihromatske svetlosti proučavano je u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  ZnO na tri različite pH vrednosti (3,5, 7,9 i 10,2). Podešavanje pH je izvršeno dodatkom 10 % rastvora HCl (za pH = 3,5) ili dodatkom 1 % rastvora NaOH (za pH = 10,2). Vrednost pH = 7,9 predstavlja vrednost čistog rastvora analitičkog standarda karbofurana u dejonizovanoj vodi. Sve reakcije su bile pseudo-prvog reda sa konstantama brzina  $k = 0,0073 \text{ min}^{-1}$ ,  $k = 0,0060 \text{ min}^{-1}$  i  $k = 0,0039 \text{ min}^{-1}$  za vrednosti pH od 3,5, 7,9 i 10,2. Sa slike 53 se vidi da je fotokataliza karbofurana najbrža u kiseloj a najsporija u alkalnoj sredini, odnosno da se početna brzina degradacije karbofurana smanjuje sa povećanjem pH vrednosti rastvora. Ako se kao katalizator koristi ZnO pokazano je da efikasnost fotodegradacije može biti veća u kiseloj nego u alkalnoj sredini [184] što je povezano sa fotodekompozicijom i fotokorozijom ZnO [184,230,263]. Ovakvo ponašanje

karbofurana pri različitim pH vrednostima vodenih rastvora, tj. njegova različita brzina degradacije u ovim rastvorima može se povezati i sa amfoternim ponašanjem katalizatora ZnO. Izoelektrična tačka za ZnO je na  $\text{pH} = 9,0$  [264]. Iznad ove vrednosti ZnO može pretrpeti degradaciju i usled toga dolazi i do desorpcije karbofurana sa njegove površine i samim tim i smanjenja brzine reakcije fotokatalizovane degradacije. Na pH vrednostima ispod izoelektrične tačke dolazi do sve veće adsorpcije supstance na površini katalizatora i do porasta brzine reakcije fotokatalize. Veliki uticaj na ovakvo ponašanje karbofurana ima i stabilnost ZnO koji pri velikim pH vrednostima podleže fotokoroziji [187,202,230,234-236].



**Slika 53.** Uticaj pH vrednosti na brzinu degradacije karbofurana (koncentracija katalizatora:  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnO}$ ).

#### **Uticaj različitih vrsta $\text{TiO}_2$ na kinetiku heterogene fotokatalize**

Po završetku eksperimenata u prisustvu ZnO (Orka d.o.o Ljubljana-gold seal, 99,8 %), katalizatora koji je korišćen za osnovna istraživanja izvedeni su i eksperimenti u prisustvu dve modifikacije  $\text{TiO}_2$ : P-25 (Degussa) i Merck (anataz) da bi se uporedila njihova efikasnost. Rezultati ispitivanja dati su u tabelama 55 i 56 u Prilogu rada.

Obe reakcije fotokatalize karbofurana u prisustvu  $\text{TiO}_2$  su bile pseudo-prvog reda, sa konstantama brzina reakcije  $k$   $0,0023 \text{ min}^{-1}$  i  $0,0010 \text{ min}^{-1}$  za P-25 (Degussa) i  $\text{TiO}_2$ -Merck (anataz). Detaljno objašnjenje osobina  $\text{TiO}_2$  dato je u Odeljku 3.6.3.1. Teorijskog dela rada i u odeljku 4.1.5. Eksperimentalnog dela rada. Poznato da je vrsta  $\text{TiO}_2$  P-25 (Degussa) koja sadrži anataz i rutil oblike u odnosu 3:1 velike efikasnosti, a to se objašnjava činjenicom da rutil i anataz u disperziji deluju sinergijski jer anataz predstavlja nosač za rutil. Takođe, prema

[218,219] ovaj oblik  $\text{TiO}_2$  poseduje veliku fotokatalitičku aktivnost zahvaljujući sporoj rekombinaciji elektrona i šupljina i poseduje značajno veću katalitičku aktivnost od većine ostalih komercijalno dostupnih oblika  $\text{TiO}_2$  [220]. Istraživanja izvršena u ovom radu takođe su potvrdila da je modifikacija P-25 (Degussa) bolji katalizator za heterogenu katalizu karbofurana. Do sličnih rezultata su došli i Poulios *et al.* [181] koji su proučavali fotokatalizu metomila u prisustvu dva oblika  $\text{TiO}_2$ , P-25 Degussa i Hombikat UV-100 (100 % anataz) i potvrdili da se proces odvijao znatno brže u prisustvu P-25 Degussa oblika. Efikasnost P-25 Degussa u odnosu na Hombikat UV-100 katalizator objasnili su morfologijom kristala koja je jedan od najkritičnijih parametara fotokatalitičke efikasnosti P-25 u odnosu na ostale vrste  $\text{TiO}_2$  [357].

Takođe, u ispitivanjima izvedenim u ovom radu uočeno je da se fotokataliza karbofurana najbrže odvijala u prisustvu katalizatora ZnO (Orka d.o.o Ljubljana-gold seal, 99,8 %) kada je konstanta brzine reakcije  $k$  iznosila  $0,0060 \text{ min}^{-1}$ . Razlog tome može biti u činjenici da ZnO apsorbuje širi opseg spektra zračenja nego  $\text{TiO}_2$  što se smatra njegovim najvećim preimućtvom u odnosu na  $\text{TiO}_2$  [182,185], a takođe neka istraživanja su potvrdila da ZnO pokazuje bolju efikasnost od  $\text{TiO}_2$  u fotokatalitičkim degradacijama boja u vodenim rastvorima [227,228]. Katalitičke osobine ZnO detaljno su objašnjene u Odeljku 3.6.4.1. Teorijskog dekla rada, kao i u Odeljku 4.1.4. Eksperimentalnog dela rada.

### 4.3. FOTOLIZA I FOTOKATALIZA DESMEDIFAMA

#### 4.3.1. FOTOLIZA DESMEDIFAMA NA 254 nm, SOLARNA FOTOKATALIZA I FOTOKATALIZA NA 315-400 nm

U toku eksperimentalnog rada izvedene su tri serije eksperimenata sa rastvorima koncentracije  $5 \times 10^{-5}$  M analitičkog standarda desmedifama u dejonizovanoj vodi. Apsorpcioni maksimum za desmedifam iznosi 235,0 nm.

Prvo su rastvori desmedifama bili izlagani direktnom (bez prisustva katalizatora) ozračivanju Osram živinom lampom na 254 nm. Fotolitička reakcija je trajala 10 h i eksperimenti su pokazali da je posle 10 h ozračivanja u rastvoru ostalo oko 59 % desmedifama dok je oko 41 % desmedifama bilo fotolitički razloženo.

U drugoj seriji eksperimenata vodenom rastvoru desmedifama bilo je dodato  $1,0 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ -Merck Eusolex® T (anataz) katalizatora. Rastvor je ozračivan polihromatskom svetlošću talasne dužine 315-400 nm i posle 14 h ozračivanja u rastvoru je ostalo oko 36 % desmedifama dok je oko 64 % desmedifama bilo fotokatalitički razloženo.

U trećoj seriji eksperimenata vodenom rastvoru desmedifama dodato je  $0,5 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ -Merck Eusolex® T (anatas) ili  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  ZnO (Merck). Rastvori su izlagani po 20 h prirodnoj sunčevoj svetlosti (prosečna temperatura rastvora desmedifama iznosila je oko  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dobijeni rezultati su pokazali da je samo 20 % desmedifama katalitički razloženo u prisustvu  $\text{TiO}_2$ , dok je oko 42 % desmedifama katalitički razgrađeno u prisustvu ZnO.

Fotohemijско ponašanje desmedifama u navedenim uslovima potrebno je potvrditi detaljnijim eksperimentalnim istraživanjima.



## 5. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih proučavanjem fotohemijjskog ponašanja metomila, karbofurana i desmedifama može se zaključiti sledeće:

1. Fotoliza metomila na 254 nm je vrlo efikasna u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi dok se na 366 nm i na 315-400 nm ne odvija ni u jednom od ovih vodenih rastvora. Brzina reakcije fotolize na 254 nm zavisi od vrste vode, udaljenosti lampe od površine rastvora, temperature i pH vrednosti reakcije. Brzina uklanjanja metomila iz rastvora se smanjuje sa povećanjem udaljenosti lampe i najviša je u destilovanoj, a najniža u morskoj vodi. Brzina reakcije fotolize se povećava u temperaturnom opsegu od 10 do 50 °C i najveća je u neutralnoj a najniža u kiseljoj sredini.

2. Fotoliza metomila na 254 nm je reakcija po tipu slobodnih radikala i odvija se u svim ispitivanim organskim rastvaračima. Najveća brzina fotolize metomila postignuta je u s-butanolu a najniža u n-propanolu. Reakcije fotolize metomila u svim rastvaračima su pseudo-prvog reda i razlika u vrednostima konstanti brzine reakcije je do 3,44 puta. Kod alkoholnih rastvarača početna brzina reakcije fotolize opada sa porastom polarosti rastvarača.

3. Na brzinu fotokatalizovane degradacije metomila pomoću monohromatske UV svetlosti (366 nm) utiču vrsta i koncentracija katalizatora, pH vrednost rastvora i početna koncentracija NaCl. Degradacija metomila je dva puta brža u prisustvu 2 g L<sup>-1</sup> ZnO (Merck) nego u prisustvu TiO<sub>2</sub>-Merck Eusolex® T (anataz) katalizatora. Sve reakcije razgradnje metomila su pseudo-prvog reda i brzina degradacije metomila opada sa povećanjem pH vrednost rastvora (najviša je u kiselim a najniža u alkalnim rastvorima). Prisustvo NaCl izaziva infibicije fotokatalizovane razgradnje metomila zbog "scavenging" osobina hloridnih jona.

4. Na brzinu fotokatalizovane degradacije metomila pomoću veštačke sunčeve svetlosti (315-400 nm) utiču vrsta i koncentracija katalizatora, početna koncentracija metomila, pH vrednost rastvora i početna koncentracija NaCl. Povećanje početne koncentracije metomila prouzrokuje smanjenje brzine njegove degradacije, a razlaganje metomila je brže u prisustvu 2 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa) nego u prisustvu ZnO (Merck) katalizatora. Sve reakcije razgradnje metomila su pseudo-prvog reda i brzina degradacije metomila opada sa povećanjem pH vrednost rastvora (najviša je u kiselim a najniža u alkalnim rastvorima). Prisustvo NaCl izaziva infibicije razgradnje metomila zbog "scavenging" osobina hloridnih jona.

5. Fotokatalizovana degradacija metomila pomoću prirodne sunčeve svetlosti je vrlo efikasna u dejonizovanoj, destilovanoj i morskoj vodi i na njenu brzinu utiču vrsta i koncentracija katalizatora koji se koriste. Sve reakcije razgradnje metomila su pseudo-prvog reda i brzina uklanjanja metomila iz rastvora je najveća u destilovanoj, a najniža u morskoj vodi. ZnO je efikasniji katalizator od  $\text{TiO}_2$ , naročito za morsku vodu.

6. Metomil se uspešno uklanja iz vodenih rastvora pomoću halogene monohromatske svetlosti (575,6 nm) primenom foto-Fenton procesa u prisustvu katalizatora Fe-ZSM-5 zeolita i AlFe-pilarnog montmorijonita. Na kinetiku degradacije metomila utiču vrsta i koncentracija katalizatora, početna koncentracija metomila i pH vrednost rastvora metomila. Oba katalizatora pokazuju aktivnost, ali je Fe-ZSM-5 zeolit mnogo efikasniji jer se u prisustvu 5 g  $\text{L}^{-1}$  zeolitnog katalizatora reakcija praktično završava za prvih 30 minuta dok se u prisustvu 1 g  $\text{L}^{-1}$  produžava na 4 časa. Sve reakcije razgradnje metomila su pseudo-prvog reda bez obzira koji se katalizator upotrebljava.

7. Rezultati jonske hromatografije su pokazali da se u svim navedenim fotokatalizovanim reakcijama molekul metomila razgrađuje na sulfatne, nitratne i amonijum jone. Mineralizacija atoma sumpora u sulfatne anjone je uvek bila potpuna, dok su nitratni i amonijum joni detektovani u različitim relativnim koncentracijama tokom pojedinih eksperimenata.

8. Bilans mase azota je uvek nekompletan na kraju fotokatalizovanih degradacija metomila (oko 50 % od očekivanog neorganskog azota), izuzev u foto-Fenton procesu sa 5 g  $\text{L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolitnog katalizatora kada je postignuta potpuna mineralizacija azota.

9. Mineralizacija organskog ugljenika (TOC) je u svim fotokatalitičkim reakcijama iznosila oko 80 % u odnosu na početni TOC i odigravala se za kraće ili duže vreme (zavisno od reakcionih uslova). Potpuna mineralizacija organskog ugljenika (100 % uklonjen TOC) postignuta je jedino u foto-Fenton procesu uz prisustvo 5 g  $\text{L}^{-1}$  Fe-ZSM-5 zeolita kao katalizatora.

10. Pod uticajem monohromatske svetlosti (254 nm) fotoliza karbofurana i fotosenzitivna degradacija karbofurana (uz prisustvo acetona kao senzitizera) nisu postignute, dok je u fotokatalizovanoj reakciji sa  $\text{TiO}_2$  kao katalizatorom razgrađeno oko 50 % karbofurana prisutnog u vodi.

11. Fotokatalizovana degradacija karbofurana pomoću prirodne sunčeve svetlosti je malo efikasna bez obzira da li se kao katalizator koristi  $\text{TiO}_2$  ili ZnO.

12. U foto-Fenton procesu na talasnoj dužini od 575,6 nm u reakciji uklanjanja karbofurana iz dejonizovane vode katalizatori Fe-ZSM-5 zeolit i AlFe-pilarni montmorijonit su bili praktično inertni.

13. Na brzinu fotokatalizovane degradacije karbofurana pomoću veštačke sunčeve svetlosti (315-400 nm) utiču vrsta katalizatora, početna koncentracija karbofurana i pH vrednost rastvora. Povećanje početne koncentracije karbofurana prouzrokuje smanjenje brzine njegove degradacije, a razlaganje karbofurana je brže u prisustvu ZnO (Orca) nego u prisustvu TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa) katalizatora. Sve reakcije razgradnje karbofurana su pseudo-prvog reda i brzina degradacije karbofurana se smanjuje sa povećanjem pH vrednosti rastvora što se može povezati i sa podatkom da je ZnO kao katalizator efikasniji u kiseljoj sredini.

14. Rezultat fotolize desmedifama u dejonizovanoj vodi pod uticajem svetlosti talasne dužine 254 nm je razgradnja oko 60 % ovog jedinjenja. U fotokatalizovanoj degradaciji pomoću polihromatske svetlosti (315-400 nm) u prisustvu TiO<sub>2</sub>-Merck Eusolex® T (anataz) katalizatora razloženo je oko 65 % desmedifama. U reakciji razgradnje desmedifama pomoću prirodne sunčeve svetlosti ZnO (Merck) je efikasniji katalizator nego TiO<sub>2</sub>-Merck Eusolex® T (anataz).

## **L I T E R A T U R A**

- [1] G. S. Gruzdyev (Ed.), *The Chemical Protection of Plants*, 2<sup>nd</sup> Ed., Mir Publishers, Moscow, 1988
- [2] J. De Witt (Ed.), *Private Pesticide Applicator Study Guide*, 1<sup>st</sup> Ed., Iowa State University, Ames, 2002
- [3] G. W. Ware, *Fundamentals of Pesticides, A Self-Instruction Guide*, 3<sup>th</sup> Ed., Thomson Publications, Fresno, 1991
- [4] <http://en.wikipedia.org/wiki/Pesticide>
- [5] G. W. Ware, *The Pesticide Book*, 4<sup>th</sup> Ed., Thomson Publications, Fresno, 1994
- [6] D. J. Minić, *Hemija pesticida*, Panda graf, Beograd, 1994
- [7] C. D. S. Tomlin (Ed.), *The Pesticide Manual*, 15<sup>th</sup> Ed., BCPC, Hampshire, 2009
- [8] V. Janjić, I. Elezović (priređivači) *Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu u Srbiji 2008.*, 16. izmenjeno i dopunjeno izdanje, Društvo za zaštitu bilja Srbije, Beograd, 2008
- [9] L. G. Copping, H. G. Hewitt, *Chemistry and Mode of Action of Crop Protection Agents*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998
- [10] K. A. Hassall, *The Biochemistry and Uses of Pesticides: Structure, Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection*, 2<sup>nd</sup> Ed., VCH, NY, 1990
- [11] J. Stenersen, *Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology*, CRC Press, London, NY, Washington, D.C., 2004
- [12] P. H. Howard, *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Pesticides*, Vol.3, Lewis Publishers, Chelsea, 1989
- [13] D. Hartley, H. Kidd (Eds.), *The Agrochemical Handbook*, The Royal Society of Chemistry, Nottingham, 1983
- [14] T. J. Strathmann, A. T. Stone, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 2461
- [15] J. Domagalski, *Water Res. Bull.* **32** (1996) 953
- [16] R. C. Gupta, *J. Toxicol. Environ. Health* **43** (1994) 383
- [17] A. Bhattacharya, P. Raha, A. K. Das, N. Adityachaudhury, *Chemosphere* **29** (1994) 155
- [18] R. Grover, A. J. Cessna (Eds.), *Environmental Chemistry of Herbicides*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991
- [19] F. Al Momani, M. Gamal El-Din, D. W. Smith, A. Bhandari, S. L. Hutchinson, *Water Environ. Res.* **76** (2004) 1775
- [20] A. S. Felsot, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **31** (1996) 365
- [21] D. W. Kolpin, J. E. Barbash, R. J. Gilliom, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 558

- [22] A. S. Felsot, K. D. Racke, D. J. Hamilton, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **177** (2003) 123
- [23] S. J. Feakin, B. Gubbins, I. McGhee, L. J. Shav, R. G. Burns, *Water Res.* **29** (1995) 1681
- [24] J. P. van der Hoek, J. Hofman, A. Graveland, *Water Sci. Technol.* **40** (1999) 257
- [25] K. M. Agbekodo, B. Legube, S. Dard, *Water Res.* **30** (1996) 2535
- [26] P. Berg, G. Hagmeyer, R. Gimbel, *Desalination* **113** (1997) 205
- [27] B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, *Desalination* **117** (1998) 139
- [28] R. Boussahel, S. Bouland, K. M. Moussaoui, A. Montiel, *Desalination* **132** (2000) 205
- [29] S. D. Lambert, N. J. D. Graham, *J. Water Supply Res. Technol. Aqua* **44** (1995) 38
- [30] G. Baldauf, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **21** (1993) 203
- [31] L. Gicquel, D. Wolbert, A. Laplanche, *Environ. Technol.* **18** (1997) 467
- [32] N. P. Thacker, M. V. Vaidya, M. Sipani, A. Kalra, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **32** (1997) 483
- [33] G. Reynolds, N. Graham, R. Perry, R. G. Rice, *Ozone Sci. Eng.* **11** (1989) 339
- [34] V. Camel, A. Bermond, *Water Res.* **32** (1998) 3208
- [35] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86** (2005) 309
- [36] K. Ikehata, M. Gamal El-Din, *J. Environ. Eng. Sci.* **5** (2006) 81
- [37] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, *Water Res.* **34** (2000) 366
- [38] Z. Mijatović, Lj. Čonkić, S. Miljković, *UV zračenje, izvori, osobine, efekti i zaštita*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2002
- [39] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, NY, 1993
- [40] S. V. Krupa, R. N. Kickert, H. J. Jager, *Elevated Ultraviolet (UV)-B Radiation and Agriculture*, Springer, Berlin, 1998
- [41] Y. Gou, R. Eisert, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* **873** (2000) 137
- [42] H. D. Burrows, M. L. Canle, J. A. Santaballa, S. Steeken, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **67** (2002) 71
- [43] E. R. Blatchley, Z. Do-Quang, M. L. Janex, J. M. Laine, *Water Sci. Technol.* **38** (1998) 63
- [44] G. Kopf, W. Schwark, *Pestic. Sci.* **43** (1995) 303

- [45] F. M. Pirisi, P. Cabras, V. L. Garau, M. Melis, E. Secchi, *J. Agric. Food Chem.* **44** (1996) 2417
- [46] A. Sanjuan, G. Aguirre, M. Alvaro, H. Garcia, J. C. Scaiano, *Appl. Catal. B: Environ.* **25** (2000) 257
- [47] S. Liu, Q. X. Li, *Chemosphere* **56** (2004) 1121
- [48] S. Campbell, M. D. David, L. A. Woodward, Q.X. Li, *Chemosphere* **54** (2004) 1155
- [49] M. J. Climent, M. A. Miranda, *J. Chromatogr. A* **738** (1996) 225
- [50] W. U. Palm, C. Zetzsch, *Int. J. Anal. Chem.* **65** (1996) 313
- [51] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* **42** (2003) 319
- [52] D. Masilamani, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3687
- [53] J. E. Herweh, C. E. Hoyle, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2195
- [54] J.-R. Yao, S.-Y. Liu, A. J. Freyer, R. D. Minard, J.-M. Bollag, *J. Agric. Food Chem.* **37** (1989) 1518
- [55] V. R. Hebert, C. Hoonhout, G. C. Miller, *J. Agric. Food Chem.* **48** (2000) 1916
- [56] F. J. Benitez, J. Beltran-Heredia, T. Gonzalez, *Ozone Sci. Eng.* **16** (1994) 213
- [57] R. A. Neihof, C. A. Bailey, C. Patouillet, P. J. Hannan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **8** (1979) 355
- [58] S. Navarro, N. Vela, M. J. Gimenez, G. Navarro, *Sci. Total Environ.* **329** (2004) 87
- [59] M. J. Miille, D. G. Crosby, *Mar. Chem.* **14** (1983) 111
- [60] S. J. Stangroom, C. L. Macleod, J. N. Lester, *Water Res.* **32** (1998) 623
- [61] F. J. Beltran, M. Gonzaler, F. J. Rivas, P. Alvarez, *Environ. Toxicol. Chem.* **15** (1996) 868
- [62] O. M. Aly, M. A. El-Dib, Photodecomposition of some carbamate insecticides in aquatic environments, in: S. J. Faust (Ed.), *Organic Compounds in the Aquatic Environment*, Marcel Dekker, Cairo, 1971, pp. 469-493
- [63] F. J. Benitez, J. Beltran-Heredia, T. Gonzalez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 1264
- [64] R. Panades, A. Ibarz, S. Esplugas, *Water Res.* **34** (2000) 2951
- [65] E. Gal, P. Aires, E. Chamarro, S. Esplugas, *Water Res.* **26** (1992) 911
- [66] D. A. Ellis, S. A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 632
- [67] L. Scrano, S. A. Bufo, P. Perucci, P. Meallier, M. Mansour, *Pestic. Sci.* **55** (1999) 955
- [68] A. M. Marsella, M. Jaskolka, S. A. Mabury, *Pestic. Manag. Sci.* **56** (2000) 789
- [69] S. K. Singles, G. M. Dean, D. M. Kierpatrick, B. C. Mayo, A. D. Langford-Pollard, A. C. Barefoot, F. Q. Bramble, *Pestic. Sci.* **55** (1999) 288
- [70] D. Kotzias, F. Korte, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **5** (1981) 503

- [71] M. Mansour, E. A. Feicht, A. Behecti, I. Scheunert, *Chemosphere* **35** (1997) 39
- [72] C. Zwiener, L. Weil, R. Niessner, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **58** (1995) 247
- [73] F. P. Bourguine, J. I. Chapman, H. Kerai, J. L. Duval, J. G. Green, D. Hamilton, *J. Chart. Inst. Water Environ. Manag.* **9** (1995) 417
- [74] J. Huang, S. A. Mabury, *J. Agric. Food Chem.* **48** (2000) 2582
- [75] J. Huang, S. A. Mabury, *Chemosphere* **41** (2000) 1775
- [76] J. Kochany, *Chemosphere* **24** (1992) 1119
- [77] J. Bachman, H. H. Patterson, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 874
- [78] M. Kulovaara, N. Corin, P. Backlund, J. Tervo, *Chemosphere* **33** (1996) 783
- [79] C. Steinberg, U. Munster, Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water, in: G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Wiley-Interscience, New York, 1985, pp. 105-145
- [80] E. M. Thurman, R. L. Malcolm, Structural study of humic substances: New approaches and methods, in: R. F. Christman, E. T. Gjessing (Eds.), *In Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1983, pp. 1-23
- [81] E. M. Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, 1<sup>st</sup> Ed., Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985
- [82] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed., Lewis, Boca Raton, London, 1994, pp. 80-259
- [83] N. Corin, P. Backlund, M. Kulovaara, *Chemosphere* **33** (1996) 245
- [84] N. de Bertrand, D. Barcelo, *Anal. Chim. Acta* **254** (1991) 235
- [85] T. A. Albanis, I. K. Konstantinou, *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* **217** (1998) U82
- [86] P. Sukul, P. N. Moza, K. Hustert, A. Kettrup, *J. Agric. Food Chem.* **40** (1992) 2488
- [87] P. N. Moza, K. Illustert, E. Feicht, A. Kettrup, *Chemosphere* **30** (1995) 605
- [88] K. Hustert, P. N. Moza, *Chemosphere* **35** (1997) 33
- [89] U. Jensen-Korte, C. Anderson, M. Spiteller, *Sci. Total Environ.* **62** (1987) 335
- [90] H. Mountacer, M. Ferhat, M. Mansour, *Fresen. Environ. Bull.* **7** (1998) 670
- [91] G. G. Ying, B. Williams, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **1** (1999) 549
- [92] J. P. Aguer, L. Cox, C. Richard, M. C. Hermosin, J. Corneyo, *J. Environ. Sci. Health, Part B* **35** (2000) 725
- [93] P. Meallier, A. Mamouni, M. Mansour, *Chemosphere* **20** (1990) 267
- [94] M. C. D. A. Mateus, A. M. Silva, H. D. Burrows, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **80** (1994) 409



- [95] M. C. D. A. Mateus, A. M. Silva, H. D. Burrows, *Water Res.* **34** (2000) 1119
- [96] J. Sanz-Asensio, M. Plaza-Medina, M. T. Martinez-Soria, M. Perez-Clavijo, *J. Chromatogr. A* **840** (1999) 235
- [97] W. Schwack, H. Flober-Muller, *Chemosphere* **21** (1990) 905
- [98] P. Meallier, A. Mamouni, M. Mansour, *Chemosphere* **20** (1990) 267
- [99] S. K. Nag, P. Dureja, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 294
- [100] T. Clark, *Chemosphere* **12** (1983) 1363
- [101] J. O. Morley, O. J. Guy, M. H. Charlton, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173** (2005) 174
- [102] Q. Xie, J. Chen, J. Shao, C. Chen, H. Zhao, C. Hao, *Chemosphere* **76** (2009) 1486
- [103] M. Mushtaq, A. C. Chukwudebe, C. Wrzesinski, L. R. S. Allen, D. Luffer-Atlas, B. H. Arison, *J. Agric. Food Chem.* **46** (1998) 1181
- [104] J. P. Aguer, C. Richard, *Pestic. Sci.* **46** (1996) 151
- [105] S. E. Burns, J. P. Hasset, M. V. Rossi, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 1365
- [106] C. Richard, D. Vialaton, J. P. Aguer, F. Andreux, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **111** (1997) 265
- [107] S. Canonica, M. Freiburghaus, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 690
- [108] J. Hawari, A. Demeter, R. Samson, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 2022
- [109] A. Galadi, M. Julliard, *Chemosphere* **33** (1996) 1
- [110] P. Clapes, J. Soley, M. Vicente, *Chemosphere* **15** (1986) 395
- [111] A. N. Diaz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **53** (1990) 141
- [112] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker, New York, 1993, p.10
- [113] A. Galadi, H. Bitar, M. Chanon, M. Julliard, *Chemosphere* **30** (1995) 1655
- [114] Y. J. Lin, C. Lin, K. J. Yeh, A. Lee, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **64** (2000) 780
- [115] M. Kamiya, K. Kameyama, S. Ishiwata, *Chemosphere* **42** (2001) 251
- [116] G. Bi, S. Tian, Z. Feng, J. Cheng, *Chemosphere* **32** (1996) 1237
- [117] A. Pajeras, J. Gianotti, E. Haggi, G. Stettler, F. Amat-Guerri, S. Criado, S. Miskoski, N. A. Garcia, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **119** (1998) 9
- [118] A. Pajeras, J. Gianotti, G. Stettler, E. Haggi, S. Miskoski, S. Criado, F. Amat-Guerri, N. A. Garcia, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **135** (2000) 207
- [119] M. I. Silva, H. D. Burrows, M. G. Miguel, S. J. Formosinho, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 138

- [120] J. Lobedank, E. Bellmann, J. Bendig, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108** (1997) 89
- [121] E. Gurr, *Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry*, Academic Press, 1971, p.77
- [122] C. Tanielian, R. Mechin, M. Sakirullah, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **64** (1992) 191
- [123] D. W. Hay, S. A. Martin, S. Ray, N. N. Lichtin, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 1474
- [124] R. J. Watts, V. D. Adams, E. J. Middlebrooks, *Chemosphere* **17** (1988) 2083
- [125] R. J. Watts, V. D. Adams, E. J. Middlebrooks, *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989) 550
- [126] M. E. Nubbe, V. D. Adams, W. M. Moore, *Water Res.* **29** (1995) 1287
- [127] R. A. Larson, P. L. Stackhouse, T. O. Crowley, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1792
- [128] H. Cui, H. M. Hwang, S. Cook, K. Zeng, *Chemosphere* **44** (2001) 621
- [129] H. Cui, H. M. Hwang, K. Zeng, H. Glover, H. Yu, Y. Liu, *Chemosphere* **47** (2002) 991
- [130] W. K. Choy, W. Chu, *Chemosphere* **44** (2001) 943
- [131] W. Horspool, D. Armesto (Eds.), *Organic Photochemistry - A Comprehensive Treatment*, Ellis Horwood, New York, 1992, pp. 8-12
- [132] W. Chu, S. M. Tsui, *Chemosphere* **39** (1999) 1667
- [133] G. Durand, D. Barcelo, J. Albaiges, M. Mansour, *Chromatographia* **29** (1990) 120
- [134] N. Burkhard, J. A. Guth, *Pestic. Sci.* **7** (1976) 65
- [135] F. Korte, T. Konstantinova, M. Mansour, P. Ilieva, A. Bogdanova, *Chemosphere* **35** (1997) 51
- [136] M. El Azzouzi, A. Bensaoud, A. Bouhaouss, S. Guittonneau, A. Dahchour, P. Meallier, A. Piccolo, *Fresen. Environ. Bull.* **8** (1999) 478
- [137] M. Kamiya, K. Kameyama, *Chemosphere* **36** (1998) 2337
- [138] K. Hustert, P. N. Moza, A. Kettrup, *Chemosphere* **38** (1999) 3423
- [139] A. V. Vorontsov, A. A. Altynnikov, E. N. Savinov, E. N. Kurkin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **144** (2001) 193
- [140] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671
- [141] S. Esplugas, P. L. Yue, M. I. Pervez, *Water Res.* **28** (1994) 1323
- [142] G. Ruppert, R. Bauer, *Chemosphere* **28** (1994) 1447
- [143] S. Sabhi, J. Kiwi, *Water Res.* **35** (2001) 1994
- [144] F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, *J. Hazard. Mater. B* **89** (2002) 51
- [145] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, *Water Res.* **36** (2002) 1034

- [146] M. Pera-Titus, V. Garsia-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B: Environ.* **47** (2004) 219
- [147] S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernandez-Ibanez, W. Gernjak, I. Oller, *Chemosphere* **58** (2005) 391
- [148] S. G. Schrank, H. J. Jose, R. F. P. M. Moreira, H. Fr. Schröder, *Chemosphere* **60** (2005) 644
- [149] H. Shemer, Y. K. Kunukcu, K. G. Linden, *Chemosphere* **63** (2006) 269
- [150] R. Andreatozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* **53** (1999) 51
- [151] M. Tamimi, S. Qourzal, A. Assabbane, J. M. Chovelon, C. Ferronato, Y. Ait-Ichou, *Photochem. Photobiol. Sci.* **5** (2006) 477
- [152] M. Tamimi, M. Belmouden, S. Qourzal, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *Fresen. Environ. Bull.* **15** (2006) 1226
- [153] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. R. Fernandez-Alba, A. Agüera, A. Rodriguez, *Catal. Today* **76** (2002) 209
- [154] Y. Sun, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 304
- [155] P. L. Huston, J. J. Pignatello, *Water Res.* **33** (1999) 1238
- [156] D. G. Hager, *Innovat. Hazard. Waste Treat. Technol. Ser.* **2** (1990) 143
- [157] S. J. Masten, S. H. R. Davies, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 180A
- [158] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988) 513
- [159] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. J. L. Arudi, A. B. Ros, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985) 1041
- [160] J. Hoigne, H. Bader, *Water Res.* **17** (1983) 185
- [161] E. Neyens, J. Baeyens, *J. Hazard. Mater. B* **98** (2003) 33
- [162] E. Lipczynska-Kochany, G. Sprah, S. Harms, *Chemosphere* **30** (1995) 9
- [163] D. Nansheng, F. Tao, T. Shizhong, *Chemosphere* **33** (1996) 547
- [164] W. H. Glaze, Y. Lay, J. W. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 2314
- [165] J. C. Crittenden, S. M. Hu, D. W. Hand, S. A. Green, *Water Res.* **33** (1999) 2315
- [166] W. H. Glaze, *Chem. Oxid.* **2** (1994) 44
- [167] N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Wiley, NY, 1989
- [168] M. Chanon (Ed.), *Homogeneous Catalysis*, Wiley, Chichester, 1997
- [169] E. Evgenidiou, K. Fzytianos, I. Poulios, *Appl. Catal. B: Environ.* **59** (2005) 81
- [170] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B: Environ.* **37** (2002) 1

- [171] A.-G. Rincon, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* **63** (2006) 222
- [172] W. Spacek, R. Bauer, *Chemosphere* **30** (1995) 477
- [173] Y. Xu, *Chemosphere* **43** (2001) 1103
- [174] C.C. Wong, W. Chu, *Chemosphere* **50** (2003) 981
- [175] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* **50** (2003) 79
- [176] J. Moon, C. Y. Yun, K.-W. Chung, M.-S. Kang, J. Yi, *Catal. Today* **87** (2003) 77
- [177] R. L. Pozzo, M. A. Baltanas, A. E. Cassano, *Catal. Today* **39** (1997) 219
- [178] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* **49** (2004) 1
- [179] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillarad, J. M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* **51** (2004) 183
- [180] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **157** (2003) 111
- [181] I. Poulios, M. Kositzi, K. Pitarakis, S. Beltsios, I. Oikonomou, *Int. J. Environ. Pollut.* **28** (2006) 33
- [182] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* **147** (2009) 1
- [183] C. Gomes da Silva, J. L. Faria, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **155** (2003) 133
- [184] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **162** (2004) 317
- [185] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, *J. Hazard. Mater. B* **133** (2006) 226
- [186] N. Deneshvar, S. Aber, M. S. Seyed Dorraji, A. R. Khataee, M. H. Rasuolifard, *Sep. Purif. Technol.* **58** (2007) 91
- [187] D. Li, H. Haneda, *Chemosphere* **51** (2003) 129
- [188] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 227
- [189] A. P. Davis, C. P. Huang, *Water Res.* **24** (1990) 543
- [190] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **48** (1989) 161
- [191] E. Pramauro, M. Vincenti, V. Augugllaro, L. Palmisano, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 1790
- [192] H. D. Mansilla, G. Villasenor, G. Maturana, J. Baeza, J. Freer, N. Duran, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **78** (1994) 267
- [193] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *Chemosphere* **45** (2001) 997
- [194] K. S. Wissiak, B. Sket, M. Vrtacnik, *Chemosphere* **41** (2000) 1451
- [195] H. Yoneyama, Y. Yamashita, H. Tamura, *Nature* **282** (1979) 817

- [196] K. Kogo, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 1705
- [197] Y. Yamashita, N. Aoyama, N. Takezawa, K. Yoshida, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 5211
- [198] R. Abe, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2179
- [199] M. Arai, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 3289
- [200] G. Marci, V. Augugliaro, M. J. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R. J. D. Tilley, A. M. Venezia, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1033
- [201] C. Anderson, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2611
- [202] N. Daneshvar, S. Aber, M. S. Seyed Dorraji, A. R. Khatae, M. H. Rasoulifard, *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* **1** (2008) 24
- [203] M. Montazerzohori, M. H. Habibi, S. Joohari, V. Khodadostan, *Ann. Chim.* **96** (2006) 1
- [204] M. Montazerzohori, B. Karami, M. H. Habibi, *Ann. Chim.* **97** (2007) 1015
- [205] C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.* **122** (1990) 178
- [206] K. H. Wang, J. H. Hsieh, M. Y. Chou, C. Chang, *Appl. Catal. B: Environ.* **21** (1999) 1
- [207] J. C. D' Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 990
- [208] P. Fernandez-Ibanez, S. Malato, F. J. de las Nieves, *Catal. Today* **54** (1999) 195
- [209] D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **162** (2004) 423
- [210] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 647
- [211] X. Fu, L. A. Clark, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **97** (1996) 181
- [212] S. Yesodharan, E. Yesodharan, M. Gratzel, *Sol. Energy Mater.* **10** (1984) 287
- [213] S. Yesodharan, M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta.* **76** (1983) 2145
- [214] M. E. Calvo, R. J. Candal, S. A. Bilmes, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 4132
- [215] M. E. Zorn, D. T. Tompkins, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 5206
- [216] P. A. Kohl, S. N. Frank, A. B. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1977) 225
- [217] J. Huang, H. Ding, W. S. Dodson, Y. Li, *Anal. Chim. Acta* **311** (1995) 115
- [218] M. Muneer, D. Bahnemann, *Appl. Catal. B: Environ.* **36** (2002) 95
- [219] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 977
- [220] N. Serpone, G. Suavé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **94** (1996) 191

- [221] C. Richard, F. Bosquet, J. F. Pilichowski, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108** (1997) 45
- [222] M. D. Driessen, T. M. Miller, V. H. Grassian, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **131** (1998) 149
- [223] J. Villaseoor, P. Reyes, G. Pecchi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72** (1998) 105
- [224] M. C. Yeber, J. Rodriguez, J. Freer, N. Duran, H. D. Mansilla, *Chemosphere* **41** (2000) 1193
- [225] A. V. Dijken, A. H. Janssen, M. H. P. Smitsmans, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3513
- [226] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **34** (1999) 1829
- [227] C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, *Chemosphere* **40** (2000) 433
- [228] B. Dindar, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **140** (2001) 263
- [229] M. C. Yeber, J. Rodriguez, J. Freer, J. Baeza, N. Duran, H. D. Mansilla, *Chemosphere* **39** (1999) 1679
- [230] A. A. Khodja, T. Sehili, J. F. Pihichowski, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **141** (2001) 231
- [231] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **85** (1995) 247
- [232] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H. Mansilla, *Catal. Today* **76** (2002) 235
- [233] D. Mijin, M. Savić, S. Perović, A. Smiljanić, O. Glavaški, M. Jovanović, S. Petrović, *Desalination* **249** (2009) 286
- [234] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **93** (1993) 341
- [235] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, *J. Hazard. Mater. B* **89** (2002) 303
- [236] R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Appl. Catal. B: Environ.* **60** (2005) 1
- [237] K. Pirkanniemi, M. Sillanpaa, *Chemosphere* **48** (2002) 1047
- [238] Z. Mengyue, C. Shifn, T. Yaown, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **64** (1995) 339
- [239] W. Z. Tang, H. An, *Chemosphere* **31** (1995) 4157
- [240] C. M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu, P. K. Wong, *Chemosphere* **46** (2002) 905
- [241] J. Grzechulska, A. W. Moravski, *Appl. Catal. B: Environ.* **36** (2002) 45
- [242] L. B. Reutergarth, M. Iangphasuk, *Chemosphere* **35** (1997) 585
- [243] A. Mills, R. H. Davis, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 417

- [244] I. Poullos, I. Aetopoulou, *Environ. Technol.* **20** (1999) 479
- [245] C. H. Wu, *Chemosphere* **57** (2004) 601
- [246] Qamar, M. Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigm.* **65** (2005) 1
- [247] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **168** (2004) 39
- [248] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, *J. Hazard. Mater. B* **112** (2004) 269
- [249] M. V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, V. Murugesan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79** (2004) 1258
- [250] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Chemosphere* **46** (2002) 1173
- [251] M. V. Shankar, K. K. Cheralathan, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **223** (2004) 195
- [252] S. Rabindranathan, D. P. Suja, S. Yesodharan, *J. Hazard. Mater. B* **102** (2003) 217
- [253] A. B. Prevot, M. Vincenti, A. Bianciotto, E. Pramauro, *Appl. Catal. B: Environ.* **22** (1999) 149
- [254] D. Robert, B. Dongui, J.-V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **156** (2003) 195
- [255] J. P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **87** (1995) 261
- [256] J. Giménez, D. Curcó, M. A. Queral, *Catal. Today* **54** (1999) 229
- [257] L. Rideh, A. Wehrer, D. Ronze, A. Zoulalian, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 4712
- [258] M. S. T. Goncalves, A. M. F. Oliveira-Campos, E. M. M. S. Pinto, P. M. S. Plasencia, M. J. R. P. Queiroz, *Chemosphere* **39** (1997) 781
- [259] O. E. Kartal, M. Erol, H. Oguz, *Chem. Eng. Technol.* **24** (2001) 645
- [260] D. W. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, in: R. G. Zepp, G. R. Heltz, D. G. Crosby (Eds.), *Aquatic Surface Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, p. 261
- [261] E. Pelizzetti, C. Minero, E. Borgarello, L. Tinucci, N. Serpone, *Langmuir* **9** (1993) 2995
- [262] I. Poullos, I. Tsachpinis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **71** (1999) 349
- [263] J. Fernandez, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, D. H. Mansila, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **151** (2002) 213
- [264] G. A. Parks, *Chem. Rev.* **65** (1965) 177
- [265] C.-C. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **264** (2007) 82

- [266] H. Zhao, S. Xu, J. Zhong, X. Bao, *Catal. Today* **93-95** (2004) 857
- [267] M. S. T. Goncalves, E. M. S. Pinto, P. Nkeonye, A. M. F. Oliveira-Campos, *Dyes Pigm.* **64** (2005) 135
- [268] T. C.-K. Yang, S.-F. Wang, S. H.-Y. Tsai, S.-Y. Lin, *Appl. Catal. B: Environ.* **30** (2001) 293
- [269] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, *Water Res.* **34** (2000) 327
- [270] B. Zielinska, J. Grzechulska, B. Grzmil, A. W. Moravski, *Appl. Catal. B: Environ.* **35** (2001) L1-L7
- [271] B. Spathis, I. Poulios, *Corros. Sci.* **37** (1995) 673
- [272] W. Z. Tang, C. P. Huang, *Water Res.* **29** (1995) 745
- [273] S. Tunesi, M. Anderson, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3399
- [274] Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun, W. Bingkun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108** (1997) 235
- [275] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **130** (2000) 35
- [276] A. Sharma, P. Rao, R. P. Mathur, S. C. Ametha, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **86** (1995) 97
- [277] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Indian J. Chem. Tech.* **6** (1999) 161
- [278] M.-C. Lu, G. D. Roam, J.-N. Chen, C. P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **76** (1993) 103
- [279] M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, *J. Environ. Manage.* **80** (2006) 99
- [280] M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere* **16** (1987) 2225
- [281] Y. Ch. Chan, J. N. Chen, M. Ch. Lu, *Chemosphere* **45** (2001) 29
- [282] A. Axelsson, L. J. Dunne, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **144** (2001) 205
- [283] W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama, *Water Res.* **31** (1997) 1728
- [284] Y. Ku, R. M. Leu, K. C. Lee, *Water Res.* **30** (1996) 2569
- [285] J. M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, Ch. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* **54** (1999) 255
- [286] W. Z. Tang, C. P. Huang, *Environ. Technol.* **18** (1997) 13
- [287] M. Bekbolet, I. Balcioglu, *Water Sci. Technol.* **34** (1996) 73
- [288] J.-C. D' Oliveira, C. Guillard, C. Maillard, P. Pichat, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **28** (1993) 941
- [289] G. K.-C. Low, S. R. Mc-Evoy, R. W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 460



- [290] M. Abdullah, K. C. L. Gary, R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6820
- [291] C. Shifu, L. Yunzhang, *Chemosphere* **67** (2007) 1010
- [292] N. Gueattai, H. Ait Amar, *Desalination* **182** (2005) 439
- [293] H. Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108** (1997) 37
- [294] P. Maletzky, R. Bauer, *Chemosphere* **37** (1998) 899
- [295] B. Truba, A.W. Morawski, M. Inagaki, M. Toyoda, *Appl. Catal. B: Environ.* **63** (2006) 215
- [296] M. P. Ormad, R. Mosteo, C. Ibarz, J. L. Ovelleiro, *Appl. Catal. B: Environ.* **66** (2006) 58
- [297] M. Rodriguez, S. Malato, C. Pulgarin, S. Contreras, D. Curco, J. Gimenez, S. Esplugas, *Sol. Energy* **79** (2005) 360
- [298] R. F. P. Nogueira, M. R. A. Silva, A. G. Trovo, *Sol. Energy* **79** (2005) 384
- [299] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A. R. Fernandez-Alba, *Chemosphere* **50** (2003) 71
- [300] F. Torrades, J. Garcia-Montano, J. A. Garcia-Hortal, X. Domenech, J. Peral, *Sol. Energy* **77** (2004) 573
- [301] W. Feng, D. Nansheng, *Chemosphere* **41** (2000) 1137
- [302] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, *Water Res.* **31** (1997) 787
- [303] J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 944
- [304] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, *Chemosphere* **63** (2006) 592
- [305] V. Kavitha, K. Palanivelu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170** (2005) 83
- [306] P. Mazellier, M. Bolte, *Chemosphere* **42** (2001) 361
- [307] I. Oller, W. Gernjak, M. I. Maldonado, L. A. Perez-Estrada, J. A. Sanchez-Perez, S. Malato, *J. Hazard. Mater. B* **138** (2006) 507
- [308] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcon, M. I. Maldonado, J. Caceres, W. Gernjak, *Sol. Energy* **75** (2003) 329
- [309] A. R. Fernandez-Alba, D. Hernando, A. Aguera, J. Caceres, S. Malato, *Water Res.* **36** (2002) 4255
- [310] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *Sep. Purif. Technol.* **61** (2008) 103
- [311] X. Xiang-Rong, L. Xiao-Yan, L. Xiang-Zhong, L. Hua-Bin, *Sep. Purif. Technol.* **68** (2009) 261
- [312] M. M. Ballestros Martín, J. A. Sánchez Pérez, J. L. Casas López, I. Oller, S. Malato Rodríguez, *Water Res.* **43** (2009) 653

- [313] T. M. El-Morsi, M. M. Emar, H. M. H. Abd El Bary, A. S. Abd-El-Aziz, K. J. Friesen, *Chemosphere* **47** (2002) 343
- [314] C. Y. Kwan, W. Chu, *Water Res.* **37** (2003) 4405
- [315] H. Shemer, Y. Kacar Kunukcu, K. G. Linden, *Chemosphere* **63** (2006) 269
- [316] A. Kesraoui Abdessalem, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui, M. A. Oturan, *Desalination* **250** (2010) 450
- [317] M. I. Badawy, M. Y. Ghaly, T. A. Gad-Allah, *Desalination* **194** (2006) 166
- [318] F. Javier Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, *J. Hazard. Mater. B* **89** (2002) 51
- [319] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* **65** (1894) 899
- [320] A. Y. Sychev, V. G. Isak, *Chem. Rev.* **64** (1995) 1105
- [321] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 591
- [322] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, *Water Res.* **33** (1999) 2929
- [323] C. von Sonntag, P. Dowideit, X. Fang, R. Mertens, X. Pan, M. N. Schuchmann, H. P. Schuchmann, *Water Sci. Technol.* **35** (1997) 9
- [324] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoighe, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 313
- [325] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, *Catal. Today* **53** (1999) 131
- [326] M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyom, L. Panda, *Appl. Catal. B: Environ.* **57** (2004) 289
- [327] M. Bobu, A. Yediler, I. Siminiceanu, S. Schulte-Hostede, *Appl. Catal. B: Environ.* **83** (2008) 15
- [328] E. E. Kiss, T. J. Vulić, G. C. Bosković, A. F. K. Reitzmann, K. Lazar, *React. Kinet. Catal. Lett.* **85** (2005) 11
- [329] E. E. Kiss, J. G. Ranogajec, R. P. Marinković-Nedućin, T. J. Vulić, *React. Kinet. Catal. Lett.* **80** (2003) 255
- [330] E. E. Kiss, M. M. Lazić, G. C. Bosković, *React. Kinet. Catal. Lett.* **83** (2004) 221
- [331] E. V. Kuznetsova, E. N. Savinov, L. A. Vostrikova, V. N. Parmon, *Appl. Catal. B: Environ.* **51** (2004) 165
- [332] L. A. Noronha, E. F. Souza-Aguiar, C. J. A. Mota, *Catal. Today* **101** (2005) 9
- [333] G. Cik, S. Priesolova, H. Budjakova, F. Sersen, T. Potheöova, J. Kristin, *Chemosphere* **63** (2006) 1419
- [334] M. B. Kasiri, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh, *Appl. Catal. B: Environ.* **84** (2008) 9
- [335] E. Kiss, T. Vulić, A. Reitzmann, K. Lázár, *Rev. Roum. Chim.* **51** (2006) 931

- [336] A. Geatti, M. Lenarda, L. Straro, R. Garzerla, M. Perissinotto, *J. Molec. Catal A: Chem.* **121** (1979) 111
- [337] P. Canizares, J. L. Valverde, M. R. Sunkou, C. B. Molina, *Microporous Mesoporous Mater.* **29** (1999) 267
- [338] M. L. Occelli, P. A. Pehden, G. P. Ritz, P. S. Iyer, M. Yokoyama, *Microporous Mater.* **1** (1993) 99
- [339] H. J. Chae, N. In-Sik, S. W. Ham, S. Bong, *Catal. Today* **68** (2001) 31
- [340] K. Lázár, A. Tomašević, G. Bošković, E. Kiss, *Hyperfine Interact.* **192** (2009) 23
- [341] K. R. Pollitt, J. C. Robb, D. W. Thomas, *Nature* **272** (1978) 30
- [342] Alsi-Penta Zeolithe GmbH, Schwandorf, Germany, *Product Information*, FE-SH-27
- [343] M. Kogel, B. M. Abu-Zied, M. Schwefer, T. Turek, *Catal. Commun.* **2** (2001) 273
- [344] M. S. Lucas, J. A. Peres, *Dyes Pigm.* **71** (2006) 236
- [345] N. Modirshahla, M. A. Behnajady, F. Ghanbary, *Dyes Pigm.* **73** (2007) 305
- [346] Y. Zuo, J. Hoigne, H. Bader, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1014
- [347] R. Z. Chen, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2399
- [348] M. Y. Ghaly, G. Hartel, R. Mayer, R. Haseneder, *Waste Manage.* **21** (2001) 41
- [349] K. A. Carrado, A. R. Thompson, W. E. Randal, R. E. Botto, *Microstruct. Prop. Catal.* **111** (1988) 277
- [350] I. Heylen, E. F. Vansant, *J. Porous Mater.* **3** (1996) 41
- [351] J. Ahenach, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* **26** (1998) 185
- [352] E. V. Kuznetsova, E. N. Savinov, L. A. Vostrikova, G. V. Echevskii, *Water Sci. Technol.* **49** (2004) 109
- [353] K. Fajerwerg, T. Castan, A. Paerrard, H. Debellefontaine, *Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide Using Heterogeneous Catalysis. A Promising Catalyst: mchlt.Fe-ZSM-5.mchgt*, International Conference, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Germany, 1996
- [354] Y. W. Kang, K. Y. Hwang, *Water Res.* **34** (2000) 2786
- [355] P. R. Gogate, B. A. Pandit, *Adv. Environ. Res.* **8** (2004) 501
- [356] E. Lipczynska-Kochany, *Chemosphere* **22** (1991) 529
- [357] M. Nargiello, T. Herz, Physical-chemical characteristics of P-25 making it extremely suited as the catalyst in photodegradation of organic compounds, in: D. Ollis, H. Al-Akabi (Eds.), *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993, pp. 801-807
- [358] I. K. Konstantinou, V. A. Sakkas, T. A. Albanis, *Appl. Cat. B: Environ.* **34** (2001) 227

- [359] G. Low, S. McEvoy, R. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 460
- [360] B. A. Prevot, M. Vincenti, A. Bianciotto, E. Pramauro, *Appl. Cat. B: Environ.* **22** (1999) 149
- [361] L. Wenhua, L. Hong, C. Sao'an, Z. Jianqing, C. Chunan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **131** (2000) 125
- [362] H. Katsumata, K. Matsuba, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **170** (2005) 239
- [363] A. E. H. Machado, J. A. de Miranda, R. F. de Freitas, E. T. F. M. Duarte, L. F. Ferreira, Y. D. T. Albuquerque, R. Ruggiero, C. Sattler, L. De Oliverira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **155** (2003) 231
- [364] F. Javier Benitez, J. Beltran-Heredia, J. L. Acero, F. J. Rubio, *J. Hazard. Mater. B* **79** (2000) 269
- [365] G. R. Peyton, F. Y. Huang, J. L. Burleson, W. H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 449
- [366] T. K. Lau, W. Chu, N. Graham, *Water Sci. Technol.* **35** (2007) 275
- [367] A. Borbely, A. Samson, J. Schanda, *Color Res. Appl.* **26** (2001) 450
- [368] M. Csuros, *Environmental Sampling and Analysis for Technicians*, CRC Press, Boca Raton, 1994
- [369] Z. Peng, X. Zhang, L. Yang, F. Wu, N. Deng, *Wuhan Univ. J. Natur. Sci.* **13** (2008) 107
- [370] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., VCH, Weinheim, 1990.

## **PRILOG**

**Tabela 1.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi (udaljenost lampe: 20 mm)

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
1	0,443	7,696	2,113	0,748
2	0,247	4,291	3,789	1,332

**Tabela 2.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi (udaljenost lampe: 50 mm)

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
1	0,615	10,584	1,536	0,429
2	0,393	6,627	2,454	0,898
3	0,254	4,113	4,041	1,397
4	0,166	2,484	6,546	1,879
5	0,119	1,540	10,559	2,357

**Tabela 3.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi (udaljenost lampe: 100 mm)

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,0000	0,000
1	0,695	12,174	1,336	0,289
2	0,539	9,464	1,718	0,541
3	0,397	6,797	2,392	0,872
4	0,299	4,549	3,575	1,274
5	0,218	3,560	4,567	1,519
6	0,158	2,545	6,531	1,877
7	0,120	1,870	8,887	2,185
8	0,113	1,449	11,220	2,418
9	0,073	1,007	16,150	2,782

**Tabela 4.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi (udaljenost lampe: 200 mm)

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
1	0,785	13,638	1,192	0,176
2	0,667	11,588	1,403	0,339
3	0,561	9,746	1,674	0,515
4	0,457	7,796	2,086	0,735
5	0,371	6,445	2,579	0,947
6	0,316	5,490	2,962	1,086
7	0,271	4,680	3,475	1,245
8	0,222	3,610	4,504	1,505
9	0,187	3,035	5,358	1,679
10	0,157	2,540	6,401	1,856

**Tabela 5.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na temperaturi od 10 °C

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,926	16,261	1,000	0,000
0,5	0,744	12,999	1,251	0,224
1	0,629	10,878	1,495	0,402
1,5	0,509	8,708	1,867	0,625
2	0,403	6,781	2,398	0,875
2,5	0,327	5,448	2,985	1,094
3	0,265	4,294	3,787	1,332
3,5	0,212	3,278	4,961	1,602
4	0,170	2,575	6,315	1,843
4,5	0,134	1,978	8,220	2,107

**Tabela 6.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na temperaturi od 20 °C

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,926	16,261	1,000	0,000
0,5	0,710	12,437	1,307	0,268
1	0,563	9,713	1,674	0,515
1,5	0,448	7,665	2,121	0,752
2	0,358	5,885	2,763	1,016
2,5	0,286	4,519	3,598	1,280
3	0,227	3,567	4,558	1,517
3,5	0,181	2,736	5,943	1,782
4	0,139	1,973	8,234	2,109
4,5	0,109	1,448	11,228	2,418

**Tabela 7.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na temperaturi od 30 °C

t (min)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,926	16,261	1,000	0,000
0,5	0,690	12,113	1,342	0,294
1	0,559	9,618	1,691	0,525
1,5	0,418	7,400	2,197	0,787
2	0,328	5,608	2,900	1,065
2,5	0,256	4,321	3,763	1,325
3	0,207	3,438	4,729	1,614
3,5	0,166	2,320	7,009	1,887
4	0,136	1,806	9,004	2,198
4,5	0,106	1,356	11,990	2,484

**Tabela 8.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na temperaturi od 40 °C

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,926	16,261	1,000	0,000
0,5	0,675	11,923	1,364	0,310
1	0,519	8,845	1,837	0,608
1,5	0,402	6,937	2,344	0,852
2	0,308	5,342	3,044	1,113
2,5	0,249	3,901	4,168	1,427
3	0,193	3,024	5,379	1,682
3,5	0,154	2,233	7,283	1,985
4	0,129	1,703	9,547	2,256
4,5	0,101	1,249	13,018	2,566

**Tabela 9.** Fotoliza metomila u destilovanoj vodi na temperaturi od 50 °C

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,926	16,261	1,000	0,000
0,5	0,663	11,733	1,386	0,326
1	0,502	8,517	1,909	0,647
1,5	0,390	6,822	2,384	0,869
2	0,293	5,130	3,170	1,154
2,5	0,240	3,824	4,252	1,447
3	0,179	2,851	5,704	1,741
3,5	0,145	2,110	7,705	2,042
4	0,113	1,512	10,756	2,375
4,5	0,092	1,143	14,223	2,655

**Tabela 10.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 2,0

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
0,5	0,823	14,206	1,145	0,135
1	0,700	12,067	1,348	0,298
1,5	0,601	10,368	1,568	0,450
2	0,503	8,594	1,892	0,638
2,5	0,421	7,229	2,249	0,811
3	0,353	5,971	2,723	1,002



**Tabela 11.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 6,0

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
0,5	0,807	13,873	1,172	0,159
1	0,686	11,814	1,376	0,319
1,5	0,572	9,871	1,647	0,499
2	0,478	8,155	1,994	0,690
2,5	0,395	6,734	2,415	0,882
3	0,322	5,511	2,951	1,082

**Tabela 12.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 7,0

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
0,5	0,789	13,529	1,210	0,184
1	0,665	11,537	1,409	0,343
1,5	0,557	9,547	1,703	0,532
2	0,457	7,823	2,079	0,732
2,5	0,395	6,720	2,420	0,884
3	0,337	5,734	2,836	1,042

**Tabela 13.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 8,0

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
0,5	0,823	14,185	1,146	0,137
1	0,705	12,178	1,335	0,289
1,5	0,594	10,164	1,600	0,470
2	0,488	8,275	1,965	0,675
2,5	0,406	6,877	2,365	0,861
3	0,330	5,682	2,862	1,051

**Tabela 14.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi na pH = 9,0

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln(C <sub>0</sub> / C)
0	0,936	16,261	1,000	0,000
0,5	0,816	14,010	1,161	0,149
1	0,695	11,962	1,359	0,307
1,5	0,584	10,072	1,614	0,479
2	0,505	8,706	1,868	0,625
2,5	0,388	6,628	2,453	0,897
3	0,345	5,880	2,765	1,017

**Tabela 15.** Fotoliza metomila u dejonizovanoj vodi

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/Co	ln C/Co
0	0,936	0,100	1,000	0,000
0,5	0,877	0,085	0,863	-0,147
1	0,773	0,074	0,755	-0,280
1,5	0,675	0,066	0,666	-0,407
2	0,584	0,057	0,578	-0,548
2,5	0,501	0,049	0,498	-0,696
3	0,404	0,040	0,403	-0,909
3,5	0,368	0,036	0,369	-0,996
4	0,315	0,031	0,316	-1,151
4,5	0,271	0,027	0,277	-1,283
5	0,230	0,023	0,237	-1,438
5,5	0,203	0,021	0,210	-1,563
6	0,169	0,018	0,178	-1,726
6,5	0,132	0,015	0,156	-1,856
7	0,126	0,013	0,136	-1,996

**Tabela 16.** Fotoliza metomila u metanolu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,929	0,100	1,000	0,000
0,5	0,831	0,097	0,897	-0,109
1	0,762	0,087	0,810	-0,211
1,5	0,694	0,080	0,747	-0,292
2	0,649	0,075	0,695	-0,364
2,5	0,587	0,068	0,630	-0,462
3	0,537	0,062	0,575	-0,553
3,5	0,488	0,056	0,524	-0,645
4	0,475	0,054	0,503	-0,686
4,5	0,413	0,047	0,439	-0,824
5	0,372	0,042	0,387	-0,948
5,5	0,346	0,039	0,361	-1,018
6	0,319	0,035	0,328	-1,115
6,5	0,306	0,033	0,304	-1,190
7	0,283	0,031	0,288	-1,243

**Tabela 17.** Fotoliza metomila u etanolu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	1,153	0,100	1,000	0,000
0,5	1,067	0,101	0,938	-0,064
1	0,927	0,088	0,875	-0,133
1,5	0,852	0,081	0,750	-0,287
2	0,732	0,070	0,655	-0,423
2,5	0,667	0,063	0,588	-0,531
3	0,606	0,058	0,538	-0,620
3,5	0,536	0,051	0,478	-0,738
4	0,479	0,046	0,431	-0,842
4,5	0,427	0,041	0,382	-0,961
5	0,378	0,037	0,345	-1,065
5,5	0,354	0,034	0,318	-1,146
6	0,317	0,031	0,286	-1,250
6,5	0,281	0,027	0,255	-1,366
7	0,265	0,026	0,243	-1,413

**Tabela 18.** Fotoliza metomila u n-propanolu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	1,003	0,100	1,000	0,000
0,5	0,928	0,098	0,916	-0,088
1	0,893	0,094	0,882	-0,125
1,5	0,864	0,091	0,849	-0,164
2	0,829	0,087	0,809	-0,212
2,5	0,774	0,081	0,755	-0,281
3	0,760	0,079	0,742	-0,298
3,5	0,739	0,077	0,717	-0,332
4	0,723	0,075	0,699	-0,358
4,5	0,657	0,068	0,632	-0,460
5	0,623	0,064	0,596	-0,517
5,5	0,608	0,062	0,580	-0,544
6	0,563	0,057	0,531	-0,633
6,5	0,562	0,057	0,531	-0,633
7	0,532	0,054	0,500	-0,693

**Tabela 19.** Fotoliza metomila u i-propanolu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	1,088	0,100	1,000	0,000
0,5	0,910	0,089	0,832	-0,183
1	0,826	0,080	0,747	-0,292
1,5	0,771	0,075	0,707	-0,347
2	0,730	0,071	0,663	-0,411
2,5	0,699	0,065	0,605	-0,502
3	0,609	0,060	0,564	-0,573
3,5	0,566	0,056	0,522	-0,650
4	0,512	0,050	0,470	-0,754
4,5	0,481	0,047	0,444	-0,812
5	0,447	0,043	0,406	-0,902
5,5	0,411	0,039	0,367	-1,003
6	0,385	0,037	0,351	-1,048
6,5	0,354	0,035	0,326	-1,122
7	0,331	0,033	0,307	-1,180

**Tabela 20.** Fotoliza metomila u s-butanolu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,836	0,100	1,000	0,000
0,5	0,638	0,077	0,765	-0,268
1	0,566	0,068	0,669	-0,402
1,5	0,497	0,060	0,594	-0,521
2	0,422	0,052	0,510	-0,674
2,5	0,357	0,043	0,425	-0,856
3	0,312	0,038	0,376	-0,978
3,5	0,267	0,032	0,315	-1,154
4	0,227	0,026	0,253	-1,373
4,5	0,193	0,021	0,210	-1,563
5	0,163	0,018	0,182	-1,705
5,5	0,127	0,016	0,157	-1,850
6	0,084	0,010	0,094	-2,362
6,5	0,074	0,007	0,071	-2,646
7	0,048	0,004	0,037	-3,286

**Tabela 21.** Fozoliza metomila u t-butanolu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,934	0,100	1,000	0,000
0,5	0,855	0,090	0,899	-0,106
1	0,732	0,077	0,764	-0,269
1,5	0,646	0,068	0,678	-0,388
2	0,568	0,059	0,591	-0,526
2,5	0,522	0,054	0,535	-0,625
3	0,479	0,049	0,492	-0,709
3,5	0,429	0,044	0,437	-0,828
4	0,374	0,039	0,384	-0,958
4,5	0,327	0,033	0,328	-1,116
5	0,287	0,029	0,291	-1,235
5,5	0,261	0,026	0,263	-1,337
6	0,242	0,023	0,231	-1,465
6,5	0,213	0,020	0,204	-1,589
7	0,179	0,017	0,173	-1,756

**Tabela 22.** Fozoliza metomila u n-heksanu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,886	0,100	1,000	0,000
0,5	0,791	0,093	0,884	-0,124
1	0,687	0,081	0,773	-0,258
1,5	0,605	0,071	0,678	-0,389
2	0,552	0,065	0,618	-0,481
2,5	0,496	0,058	0,551	-0,597
3	0,446	0,052	0,492	-0,709
3,5	0,402	0,047	0,444	-0,813
4	0,350	0,040	0,379	-0,969
4,5	0,322	0,037	0,356	-1,032
5	0,296	0,034	0,320	-1,140
5,5	0,265	0,030	0,288	-1,245
6	0,256	0,028	0,270	-1,308
6,5	0,211	0,023	0,221	-1,508
7	0,188	0,021	0,200	-1,608

**Tabela 23.** Fotoliza metomila u acetonitrilu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,961	0,100	1,000	0,000
0,5	0,861	0,093	0,905	-0,100
1	0,798	0,086	0,832	-0,184
1,5	0,719	0,078	0,758	-0,277
2	0,656	0,071	0,687	-0,375
2,5	0,614	0,067	0,649	-0,432
3	0,563	0,061	0,593	-0,522
3,5	0,521	0,057	0,550	-0,598
4	0,482	0,053	0,510	-0,673
4,5	0,444	0,048	0,469	-0,757
5	0,400	0,044	0,424	-0,857
5,5	0,376	0,041	0,401	-0,913
6	0,334	0,037	0,361	-1,020
6,5	0,311	0,035	0,336	-1,089
7	0,294	0,032	0,314	-1,157

**Tabela 24.** Fotoliza metomila u metilen-hloridu

t (h)	A	C (mM L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	1,024	0,100	1,000	0,000
0,5	0,960	0,101	0,955	-0,046
1	0,863	0,091	0,861	-0,150
1,5	0,809	0,085	0,801	-0,221
2	0,718	0,076	0,717	-0,333
2,5	0,660	0,070	0,662	-0,412
3	0,601	0,064	0,599	-0,512
3,5	0,554	0,060	0,563	-0,574
4	0,494	0,054	0,511	-0,671
4,5	0,480	0,053	0,498	-0,697
5	0,467	0,050	0,475	-0,744
5,5	0,452	0,048	0,457	-0,784
6	0,428	0,046	0,433	-0,836
6,5	0,415	0,045	0,425	-0,856
7	0,399	0,044	0,416	-0,878

**Tabela 25.** Fotokataliza metomila u prisustvu 1,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,923	16,279	1,000	0,000
1	0,779	14,178	0,844	-0,170
2	0,663	12,067	0,718	-0,331
3	0,536	10,247	0,610	-0,494
4	0,434	7,899	0,470	-0,755
5	0,348	6,334	0,377	-0,975
6	0,210	3,822	0,228	-1,481
7	0,142	2,584	0,154	-1,872
8	0,098	1,784	0,106	-2,243

**Tabela 26.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,914	16,269	1,000	0,000
1	0,794	14,451	0,869	-0,141
2	0,618	11,248	0,676	-0,391
3	0,444	8,081	0,486	-0,722
4	0,275	5,005	0,301	-1,201
5	0,167	3,039	0,183	-1,700
6	0,093	1,693	0,102	-2,285

**Tabela 27.** Fotokataliza metomila u prisustvu 3,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,905	16,247	1,000	0,000
1	0,711	12,940	0,786	-0,241
2	0,452	8,226	0,499	-0,694
3	0,323	5,879	0,357	-1,030
4	0,232	4,222	0,256	-1,361
5	0,155	2,821	0,171	-1,765
6	0,105	1,911	0,116	-2,154
7	0,080	1,456	0,088	-2,426

**Tabela 28.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,906	16,289	1,000	0,000
1	0,371	6,752	0,409	-0,893
2	0,193	3,513	0,213	-1,546
3	0,094	1,711	0,104	-2,266
4	0,060	1,092	0,066	-2,715

**Tabela 29.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> na pH = 3,5

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,900	16,280	1,000	0,000
1	0,549	9,992	0,610	-0,494
2	0,374	6,807	0,416	-0,878
3	0,229	4,168	0,254	-1,369
4	0,145	2,639	0,161	-1,826
5	0,114	2,075	0,127	-2,066
6	0,095	1,729	0,106	-2,249

**Tabela 30.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> na pH = 9,0

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln C/C <sub>0</sub>
0	0,904	16,283	1,000	0,000
1	0,653	11,885	0,722	-0,325
2	0,553	10,065	0,612	-0,491
3	0,434	7,899	0,480	-0,734
4	0,382	6,952	0,423	-0,861
5	0,329	5,988	0,364	-1,011
6	0,276	5,023	0,305	-1,186



**Tabela 31.** Fotokataliza 16,22 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 0,5 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,888	1,000	0,000
0,5	0,843	0,949	-0,052
1	0,810	0,912	-0,092
2	0,742	0,834	-0,180
3	0,615	0,693	-0,367

**Tabela 32.** Fotokataliza 16,22 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 1,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,923	16,299	1,000	0,000
1	0,793	14,433	0,859	-0,152
2	0,717	13,049	0,777	-0,253
3	0,627	11,411	0,679	-0,387
4	0,546	9,937	0,592	-0,525
5	0,471	8,572	0,510	-0,673
6	0,406	7,389	0,440	-0,821
7	0,327	5,951	0,354	-1,038
8	0,224	4,077	0,243	-1,416
9	0,174	3,167	0,189	-1,669
10	0,134	2,439	0,145	-1,930
11	0,100	1,820	0,108	-2,222

**Tabela 33.** Fotokataliza 16,22 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,897	16,225	1,000	0,000
1	0,737	13,413	0,822	2,596
2	0,549	9,992	0,612	2,302
3	0,394	7,171	0,439	1,970
4	0,301	5,478	0,336	1,701
5	0,258	4,696	0,228	1,547
6	0,155	2,821	0,173	1,037
7	0,114	2,075	0,127	0,730
8	0,084	1,529	0,094	0,424

**Tabela 34.** Fotokataliza 16,22 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 3,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,905	16,271	1,000	0,000
1	0,785	14,287	0,867	-0,142
2	0,621	11,302	0,686	-0,377
3	0,442	8,044	0,488	-0,717
4	0,342	6,224	0,378	-0,973
5	0,261	4,750	0,288	-1,243
6	0,206	3,749	0,228	-1,480
7	0,167	3,039	0,185	-1,690
8	0,128	2,330	0,141	-1,956

**Tabela 35.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,906	16,289	1,000	0,000
1	0,458	8,336	0,506	-0,682
2	0,267	4,859	0,295	-1,222
3	0,149	2,712	0,164	-1,805
4	0,085	1,547	0,094	-2,366

**Tabela 36.** Fotokataliza 12,15 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,658	1,000	0,000
0,5	0,644	0,978	-0,021
1	0,574	0,872	-0,136
2	0,443	0,673	-0,395
3	0,341	0,518	-0,657

**Tabela 37.** Fotokataliza 8,10 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,431	1,000	0,000
0,33	0,430	0,997	-0,002
0,67	0,397	0,921	-0,082
1	0,331	0,767	-0,263
1,5	0,255	0,591	-0,524

**Tabela 38.** Fotokataliza 4,05 mg L<sup>-1</sup> metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,244	1,000	0,000
0,33	0,243	0,995	-0,004
0,67	0,209	0,856	-0,154
1	0,169	0,692	-0,367

**Tabela 39.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa)

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,913	1,000	0,000
0,17	0,777	0,884	-0,123
0,33	0,640	0,728	-0,317
0,5	0,559	0,636	-0,453

**Tabela 40.** Fotokataliza metomila u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>-Merck

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln (C/C <sub>0</sub> )
0	0,923	1,000	0,000
1	0,615	0,659	-0,417
1,5	0,509	0,545	-0,606
2	0,402	0,431	-0,842
2,5	0,272	0,291	-1,233

**Tabela 41.** Fotokataliza metomila u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ -Merck R-706

t (h)	A	$C/C_0$	$\ln (C/C_0)$
0	0,913	1,000	0,000
0,5	0,859	0,962	-0,039
1	0,854	0,956	-0,045

**Tabela 42.** Solarna fotokataliza metomila u dejonizovanoj vodi u prisustvu  $0,1 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ 

t(h)	A	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_0 / C$	$\ln (C_0 / C)$
0	0,933	16,261	1,000	0,000
5	0,582	10,041	1,619	0,482
10	0,370	6,343	2,564	0,941
15	0,207	3,364	4,834	1,576
20	0,114	1,843	8,822	2,177
25	0,081	1,050	15,481	2,740

**Tabela 43.** Solarna fotokataliza metomila u dejonizovanoj vodi u prisustvu  $0,2 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ 

t (h)	A	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_0 / C$	$\ln (C_0 / C)$
0	0,933	16,261	1,000	0,000
5	0,622	10,829	1,502	0,406
10	0,390	6,411	2,536	0,931
15	0,275	4,419	3,680	1,303
20	0,161	2,676	6,076	1,804
25	0,108	1,369	11,881	2,475

**Tabela 44.** Solarna fotokataliza metomila u dejonizovanoj vodi u prisustvu  $0,15 \text{ g L}^{-1}$   $\text{ZnO}$ 

t (h)	A	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_0 / C$	$\ln (C_0 / C)$
0	0,933	16,261	1,000	0,000
5	0,553	9,137	1,780	0,576
10	0,318	5,205	3,124	1,139
15	0,181	2,736	5,943	1,782
20	0,102	1,608	10,114	2,314
25	0,086	1,013	16,059	2,776

**Tabela 45.** Solarna fotokataliza metomila u destilovanoj vodi u prisustvu 0,1 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln (C <sub>0</sub> / C)
0	0,933	16,261	1,000	0,000
5	0,435	7,358	2,210	0,793
10	0,147	2,409	6,750	1,909
15	0,072	1,111	14,630	2,683
20	0,040	0,418	38,939	3,662

**Tabela 46.** Solarna fotokataliza metomila u destilovanoj vodi u prisustvu 0,2 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln (C <sub>0</sub> / C)
0	0,933	16,261	1,000	0,000
5	0,527	9,037	1,799	0,587
10	0,286	4,519	3,598	1,280
15	0,147	2,409	6,750	1,909
20	0,080	1,254	12,965	2,562
25	0,061	0,593	27,422	3,311

**Tabela 47.** Solarna fotokataliza metomila u destilovanoj vodi u prisustvu 0,15 g L<sup>-1</sup> ZnO

t (min)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln (C <sub>0</sub> / C)
0	0,933	16,261	1,000	0,000
5	0,447	7,664	2,122	0,752
10	0,199	3,264	4,982	1,606
15	0,092	1,501	10,836	2,383
20	0,047	0,517	31,422	3,447

**Tabela 48.** Solarna fotokataliza metomila u morskoj vodi u prisustvu 0,1 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>

t (h)	A	C (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> / C	ln (C <sub>0</sub> / C)
0	0,926	16,261	1,000	0,000
5	0,836	14,686	1,107	0,101
10	0,710	12,437	1,307	0,268
15	0,629	10,878	1,494	0,402
20	0,569	9,843	1,652	0,502
25	0,473	8,027	2,025	0,705
30	0,397	6,780	2,398	0,874
40	0,348	5,880	2,765	1,017
45	0,263	4,298	3,783	1,330

**Tabela 49.** Solarna fotokataliza metomila u morskoj vodi u prisustvu  $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ 

t (h)	A	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_0 / C$	$\ln(C_0 / C)$
0	0,926	16,261	1,000	0,000
5	0,804	14,111	1,152	0,141
10	0,690	12,113	1,342	0,294
15	0,615	10,545	1,546	0,436
20	0,553	9,196	1,768	0,570
25	0,433	7,416	2,192	0,785
30	0,379	6,382	2,547	0,935
40	0,271	4,373	3,718	1,313
45	0,174	2,692	6,040	1,798

**Tabela 50.** Solarna fotokataliza metomila u morskoj vodi u prisustvu  $0,15 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnO}$ 

t (min)	A	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_0 / C$	$\ln(C_0 / C)$
0	0,926	16,261	1,000	0,000
5	0,632	10,929	1,487	0,397
10	0,448	7,665	2,121	0,752
15	0,328	5,607	2,899	1,064
20	0,250	4,021	4,043	1,397
25	0,176	2,689	6,046	1,799
30	0,157	2,366	6,872	1,927

**Tabela 51.** Fotokataliza  $22,12 \text{ mg L}^{-1}$  karbofurana u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnO}$ 

t (h)	A	$C/C_0$	$\ln(C/C_0)$
0	0,994	1,000	0,000
1	0,789	0,794	-0,231
2	0,519	0,522	-0,650
3	0,275	0,277	-1,285
4	0,141	0,142	-1,953

**Tabela 52.** Fotokataliza  $16,59 \text{ mg L}^{-1}$  karbofurana u prisustvu  $2,0 \text{ g L}^{-1} \text{ ZnO}$ 

t (h)	A	$C/C_0$	$\ln(C/C_0)$
0	0,845	1,000	0,000
0,5	0,732	0,867	-0,144
1	0,530	0,627	-0,466
1,5	0,381	0,451	-0,796
2	0,257	0,304	-1,190

**Tabela 53.** Fotokataliza 11,06 mg L<sup>-1</sup> karbofurana u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,549	1,000	0,000
0,5	0,392	0,714	-0,337
1	0,252	0,459	-0,779
1,5	0,164	0,299	-1,208

**Tabela 54.** Fotokataliza 5,53 mg L<sup>-1</sup> karbofurana u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> ZnO

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,325	1,000	0,000
0,5	0,162	0,498	-0,696
1	0,085	0,262	-1,341

**Tabela 55.** Fotokataliza karbofurana u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>-P25 (Degussa)

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,974	1,000	0,000
0,17	0,881	0,933	-0,069
0,33	0,805	0,853	-0,159
0,5	0,878	0,930	-0,072
0,67	0,865	0,916	-0,087
1	0,818	0,866	-0,143

**Tabela 56.** Fotokataliza karbofurana u prisustvu 2,0 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>-Merck (anataz)

t (h)	A	C/C <sub>0</sub>	ln(C/C <sub>0</sub> )
0	0,997	1,000	0,000
0,5	0,990	1,021	-0,021
1	0,971	0,975	-0,024
2	0,926	0,862	-0,148

## **BIOGRAFIJA**



Anđelka Tomašević je rođena 30.04.1960. godine u Požegi. Osnovnu školu i Gimnaziju prirodno-matematičkog smera završila je u Prijepolju. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu (Odsek za biotehnologiju) u Beogradu 1984. godine sa prosečnom ocenom 8,00 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom ispitu. U periodu od 1985. do 1994. godine radila je kao inženjer u proizvodnji i laboratoriji u više fabrika i dve godine u istraživačkoj laboratoriji "Labah" i "Beolab" u Zemunu gde je razvijala metode za određivanje kvalitata lekovitog bilja, farmaceutskih sirovina i prehrambenih proizvoda.

Angažovanje Mr Anđelke Tomašević na početku njenog naučnoistraživačkog rada bilo je usmereno na proučavanje metanolize biljnih ulja i optimizaciju postupka za dobijanje zamene za dizel gorivo, što je rezultiralo magistarskom tezom. Magistarski rad pod nazivom "Optimizacija postupka za dobijanje metilestara biljnih ulja" odbranila je 28. februara 1996. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu.

Tokom 1996. godine bila je zaposlena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na Katedri za organsku hemiju i radila je na projektu koji je bio vezan za ispitivanje vodonične veze u amidnim sistemima korišćenjem FT-IR spektroskopije.

U Institutu za zaštitu bilja i životnu sredinu u Beogradu radila je od 8. januara 1997. godine do 31. avgusta 2005. godine. Od 1. septembra 2005. godine zaposlena je u Institutu za pesticide i zaštitu životne sredine, Beograd-Zemun kao istraživač saradnik u Laboratoriji za hemiju. Od početka 1997. godine, kada se zaposlila u Institutu za zaštitu bilja i životnu sredinu u Beogradu, pa do danas, njen naučnoistraživački i stručni rad vezan je za analitiku pesticida i drugih zagađivača životne sredine, kao i za analitiku mineralnih đubriva. Učestvovala je u realizaciji šest naučnoistraživačkih projekata koje je finansiralo MNTR Republike Srbije. Član je Srpskog hemijskog društva, Društva za zaštitu bilja Srbije, European Association of Chemistry and the Environment (ACE) i Balkan Environment Association (B.EN.A.). Služi se engleskim i ruskim jezikom.

Do sada je, samostalno ili u saradnji sa drugim autorima, objavila u naučnim časopisima i saopštila na naučnim skupovima u zemlji i inostranstvu, ukupno jedanaest radova i dvadeset sedam saopštenja. Deo doktorske disertacije čini šest naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, jedan naučni rad objavljen u vodećem časopisu nacionalnog značaja i šesnaest naučnih saopštenja prezentovanih na naučnim skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja. Bila je recenzent četiri naučna rada objavljena u međunarodnim časopisima i jednog rada objavljenog u nacionalnom časopisu. Ukupan broj citata iznosi 138.

**S P I S A K O B J A V L J E N I H N A U Č N I H  
R A D O V A I S A O P Š T E N J A**

## NAUČNI RADOVI OBJAVLJENI U ČASOPISIMA MEĐUNARODNOG ZNAČAJA

**1. Radovi objavljeni u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)**

A. Tomašević, E. Kiss, S. Petrovic, D. Mijin, Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water, *Desalination*, **262** (2010) 228-234.

A. Tomašević, S. Šiler-Marinković, Metanolysis of used frying oil, *Fuel Process. Technol.* **81** (2003) 1-6.

S. Šiler-Marinković, A. Tomašević, Transesterification of sunflower oil in situ, *Fuel* **77** (1998) 1389-1391.

**2. Radovi objavljeni u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)**

A. Tomašević, D. Mijin, E. Kiss, Photochemical behavior of the insecticide methomyl under different conditions, *Sep. Sci. Technol.* **45** (2010) 1617-1627.

**3. Radovi objavljeni u međunarodnom časopisu (M23)**

K. Lázár, A. Tomašević, G. Bošković, E. Kiss, Comparison of FeAl-PILC and Fe-ZSM-5 catalysts used for degradation of methomyl, *Hyperfine Interact.* **192** (2009) 23-29.

A. V. Tomašević, M. L. Avramov Ivić, S. D. Petrović, M. B. Jovanović, D. Ž. Mijin, A study of the electrochemical behaviour of methomyl on a gold electrode in a neutral electrolyte, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 573-579.

A. Tomašević, G. Bošković, D. Mijin, E. Kiss, Decomposition of methomyl over supported iron catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* **91** (2007) 53-59.

**4. Radovi objavljeni u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24)**

A. Tomašević, J. Đaja, S. Petrović, E. E. Kiss, D. Mijin, A study of the photocatalytic degradation of methomyl by UV light, *CICEQ* **15** (2009) 17-19.

**NAUČNI RADOVI OBJAVLJENI U ČASOPISIMA NACIONALNOG ZNAČAJA****5. Radovi objavljeni u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51)**

A. Tomašević, G. Bošković, D. Mijin, S. Đilas, E. Kiss, The extremely high stability of carbofuran pesticide in acidic media, *Acta Periodica Technologica* **38** (2007) 97-103.

**6. Radovi objavljeni u časopisu nacionalnog značaja (M52)**

S. Šiler-Marinković, A. Tomašević, Lj. Mojović, S. Petrović, Optimizacija metanolize biljnih ulja I. Uticaj proizvodnih parametara, *Hem. Ind.* **50** (1996) 303-307.

S. Šiler-Marinković, A. Tomašević, Lj. Mojović, S. Petrović, Optimizacija metanolize biljnih ulja II. Uticaj sirovine, *Hem. Ind.* **50** (1996) 308-311.

**NAUČNA SAOPŠTENJA****7. Predavanja po pozivu sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M32)**

A. Tomašević, D. Mijin, Photochemical behavior of methomyl in sea water as model of decreasing of marine pollution, *Abstracts International Symposium Protection and Management of Coastal and Wetland Areas*, Mangalia, Romania, 2005, p. 12.

**8. Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini (M33)**

A. Tomašević, D. Mijin, E. Kiss, Photochemical behaviour of the insecticide methomyl under different conditions, *Proceedings 2<sup>nd</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes*, Nicosia, Cyprus, N99, 2009, pp. 1-6.

A. Tomašević, G. Bošković, D. Mijin, E. Kiss, Degradation of carbamates over AlFe-PILC catalyst, *Proceedings PSU-UNS International Conference of Engineering and Environment, ICEE-2007 and PEC-5*, Phuket, Thailand, 2007, pp. 124-127.

A. Tomašević, S. Šiler-Marinković, Lj. Mojović, S. Petrović, Optimization of methanolysis of used vegetable oil, *Proceedings International Symposium on Hazardous Waste and the Environment*, Vrnjačka Banja, Serbia, 1996, pp. 211-215.

## 9. Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34)

A. Tomašević, E. Kiss, D. Mijin, Decontamination of water by photochemical processes- the influence of reaction conditions, *Book of Abstracts International Conference on Fishery and Aquaculture, a View Point Upon the Sustainable Management of the Water Resources in the Balkan Area*, Galati, Romania, 2010, p. 161.

A. Tomašević, D. Mijin, E. Kiš, Decontamination of water by advanced oxidation processes, *Programme and Abstracts Book Sustainable Development in Southeast Europe*, Tekirdag-Istanbul, Turkey, 2009, p. 46.

M. L. Avramov Ivić, S. Petrović, A. Tomašević, D. Mijin, Study of electrochemical behavior of methomyl on a gold electrode, *Book of Abstracts 6<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries-Sciences and Innovation*, Sofia, Bulgaria, 1-P20, 2008, p. 36.

K. Lazar, A. Tomašević, G. Bošković, E. Kiss, Mössbauer study of heterogeneous iron catalysts for methomyl and phenol degradation, *Programme and Book Abstracts International Symposium on the Application of the Mössbauer Effect*, Budapest, Hungary, T8-P2, 2008, p. 196.

A. Tomašević, G. Bošković, E. Kiš, Catalytic wet peroxide oxidation of methomyl over AlFe-pillared montmorillonite, *Danubius Panonico Mysicus, Space of Challenges, Proceedings an International Meeting in Celebration of the 280<sup>th</sup> Anniversary of Research About Middle and Lower Danube Basin Written by Luigi Ferdinando Marsigli*, Novi Sad, Serbia, 2006, p. 38.

S. Lazić, M. Pucarević, D. Kovačević, A. Tomašević, M. Marković, Monitoring pesticide residues in vegetables in Serbia, *Book of Abstracts 4<sup>th</sup> MGPR International Symposium of Pesticides in Food and Environment in Mediterranean Countries*, Kusadasi-Aydin, Turkey, 2005, p. 60.

A. Tomašević, D. Mijin, I. Deršek-Timotić, Solar photodegradation of the insecticide methomyl in water, *Book of Abstracts Seventh European Congress on Catalysis*, Sofia, Bulgaria, 2005, p. 212.

A. Tomašević, D. Mijin, E. Kiš, I. Deršek-Timotić, V. Batas, S. Janković, Photochemical behavior of methomyl, *Book of Abstracts Sixth European Meeting on Environmental Chemistry*, Belgrade, SCG, 2005, p. 199.

A. Tomašević, D. Mijin, Photochemical behavior of the insecticide methomyl in organic solvents, *Book of Abstracts International Conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis*, Kiev, Ukraine, 2005, p. 238.

A. Tomašević, D. Mijin, I. Deršek-Timotić, UV and solar photodegradation of the insecticide methomyl in the Adriatic sea water, *Abstracts 5<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 5)*, Bari, Italy, 2004, p. 135.

A. V. Tomašević, D. Ž. Mijin, Photochemical behavior of the insecticide methomyl in aqueous solution, *Book of Extended Abstracts XVIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, Ohrid, Macedonia, 2004, pp. 202-204.

A. V. Tomašević, Z. D. Milićević, M. N. Damjanović, Determination of phenylmercury acetate residues in seed, *Abstracts 5<sup>th</sup> International Conference of the Balkan Environmental Association (B.EN.A.) Transboundary Pollution*, Belgrade, Yugoslavia, 2002, p. 208.

A. Tomašević, Z. Milićević, Persistent toxic substances in the agriculture, *Abstracts International Workshop on Agricultural Pollution (B.EN.A.)*, Edirne, Turkey, 2002, p. 29.

A. Tomašević, M. Damjanović, Z. Milićević, Determination of the degradation of nicosulfuron by reversed-phase HPLC, *Abstracts 3<sup>rd</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemistry in a New Millennium-an Endless Frontier*, Bucharest, Romania, 2002, p. 105.

A. Tomašević, Trends in the analytics of pesticides, *Abstracts 4<sup>th</sup> International Conference of the Balkan Environmental Association (B.EN.A.), Transboundary Pollution*, Edirne, Turkey, 2001, p. 293.

A. Tomašević, S. Šiler-Marinković, Biodiesel fuel obtained from restaurants and households, *Abstracts 3<sup>rd</sup> International Conference of Balkan Environmental Associations (B.EN.A.) Transboundary Pollution*, Bucharest, Romania, 2000, pp. 305-306.

A. Tomašević, M. Damjanović, Z. Milićević, Monitoring of the temperature degradation of monocrotophos by using HPLC, *Book of Abstracts 2<sup>nd</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development*, Halkidiki, Greece, 2000, p. 120.

#### **10. Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u celini (M63)**

A. Tomašević, Z. Milićević, Analitika pesticida-izazov za svakog hemičara, *Zbornik IV Jugoslovenskog Simpozijuma sa Međunarodnim Učešćem Hemija i zaštita životne sredine*, Zrenjanin, 2001, s. 121-123.

#### **11. Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u izvodu (M64)**

A. Tomašević, D. Mijin, E. Kiš, S. Petrović, Prečišćavanje voda putem fotohemijskih procesa, *Knjiga izvoda 5. simpozijuma Hemija i zaštita životne sredine sa međunarodnim učešćem*, Tara, 2008, s. 190-191.

A. Tomašević, J. Đaja, S. Petrović, E. E. Kiss, D. Mijin, Proučavanje fotokatalitičke degradacije metomila pod dejstvom UV svetlosti, *Knjiga izvoda radova naučno-stručnog skupa Čistije Tehnologije i Novi Materijali-Put u Održivi Razvoj*, Beograd, 2008, s. 82.

A. Tomašević, G. Bošković, D. Mijin, E. Kiss, Razgradnja metomila pomoću katalizatora gvožđa na zeolitnom nosaču, *Izvodi radova 45. savetovanja Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad, 2007, s. 48.

A. Tomašević, Z. Milićević, Određivanje ostataka ditiokarbamata u kupinama, *Izvodi radova 41. savetovanja Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 2003, s. 15.

A. Tomašević, S. Šiler-Marinković, S. Petrović, D. Simić, In situ transesterifikacija biljnih ulja, *Izvodi radova 38. savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 1996, s. 138.



Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

**PRIOLOG PROUČAVANJU MEHANIZMA FOTODEGRADACIJE KARBAMATNIH  
PESTICIDA**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 29. 04. 2014.

Анђелка Стојановић

Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### PRIOLOG PROUČAVANJU MEHANIZMA FOTODEGRADACIJE KARBAMATNIH PESTICIDA

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

*Ангелка Томановић*

У Београду, 29. 04. 2014.