



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



Nina Finčur

**Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih
psihoaktivnih komponenata lekova u vodenoj sredini**

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2018.

Doktorska disertacija pod nazivom „**Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih psihoaktivnih komponenata lekova u vodenoj sredini**“ rađena je na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Ovom prilikom želim da iskažem izuzetnu zahvalnost mentorki **dr Biljani Abramović**, redovnom profesoru na pomoći pri izradi i pisanju ove doktorske disertacije. Isto tako, želim da joj se zahvalim na poverenju koje mi je ukazala od samog početka, na svim savetima, na velikoj podršci koja nikad nije izostala i na neizmernom znanju koje mi je pružila.

Iskreno se zahvaljujem **dr Ljiljani Jovanović**, redovnom profesoru na interesovanju, podršci i korisnim savetima tokom izrade i pisanja rada.

Najiskreniju zahvalnost dugujem **dr Danieli Šojić Merkulov**, vanrednom profesoru. Njeno prijateljstvo, saveti i velika podrška olakšali su mi svaku prepreku na ovom putu. Puno joj se zahvaljujem na pomoći u svim segmentima ovog rada, od izrade eksperimentalnog dela rada do pisanja rada.

Takođe se zahvaljujem **dr Maji Šćepanović**, naučnom savetniku Centra za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku, Beograd, na ustupljenim katalizatorima i njihovoj karakterizaciji, kao i na pomoći pri diskusiji dobijenih rezultata.

Nadalje, zahvalnost dugujem i **dr Tamari Ivetić**, višem naučnom saradniku Departmana za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, na ustupljenim katalizatorima, njihovoj karakterizaciji i pomoći pri pisanju rada.

Koristim priliku da se zahvalim i **dr Dragani Četojević-Simin**, naučnom savetniku Medicinskog fakulteta Instituta za onkologiju Vojvodine, za izvedene eksperimente i diskusiju rezultata vezanih za ispitivanje toksičnosti.

Zahvaljujem se **dr Jugoslavu Krstiću**, višem naučnom saradniku Departmana za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, na karakterizaciji katalizatora i pomoći pri diskusiji dobijenih rezultata.

Zahvaljujem se i **dr Mirjani Čomor**, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča na ustupljenim katalizatorima.

Takođe, koristim priliku da se zahvalim i **Milošu Bokorovu**, stručnom saradniku Univerzitetskog centra za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu, za snimanje velikog broja ispitivanih fotokatalizatora SEM/EDS metodom.

Zahvaljujem se svim **kolegama i prijateljima** koji su na bilo koji način bili uključeni u izradu ovog rada i doprineli njegovom kvalitetu.

Svojoj **porodici** dugujem najveću i najdublju zahvalnost, jer su bili moja bezrezervna i najveća podrška, pružili mi neizmernu ljubav i činili svaku prepreku lakom, a svaki uspeh još lepšim i značajnijim.

Disertacija je rađena u okviru projekta „Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine“ (ON172042), koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kao i u okviru kratkoročnih projekata „Primena polianilin/TiO₂ nanočestičnih fotokatalizatora za uklanjanje organskih polutanata iz vode i procena njihove toksičnosti“ (114-451-1504/2014-03) i „Optimizacija primene mešanih nanokristalnih oksidnih fotokatalizatora u cilju smanjenja prisustva nepoželjnih farmaceutika u otpadnim vodama u slivu Dunava na području Vojvodine“ (114-451-595/2015-03), koji su finansirani od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučno-istraživačku delatnost.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem mojim roditeljima, majci Mirjani i ocu Ladislavu, koji su me izveli na pravi put i naučili da cenim prave vrednosti u životu.

Autor

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DEO	4
2.1.	Aktivne komponente lekova - nalaženje i mehanizam transformacije	4
2.2.	Heterogene fotokatalitičke reakcije u razgradnji aktivnih komponenata lekova.....	8
2.2.1.	Mehanizam heterogenih fotokatalitičkih reakcija	20
2.2.2.	Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija	23
2.3.	Uloga nanočestica u fotokatalitičkim procesima.....	25
2.3.1.	Fotokatalitička svojstva i primena TiO ₂ u razgradnji aktivnih komponenata lekova	29
2.3.2.	Fotokatalitička svojstva i primena ZnO u razgradnji aktivnih komponenata lekova.....	36
2.3.3.	Metode za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti TiO ₂ i ZnO	41
2.3.4.	Fotokatalizatori na nosaču (prevlake).....	47
2.4.	Osobine ispitivanih aktivnih komponenata psihoaktivnih lekova.....	54
2.4.1.	Alprazolam	60
2.4.2.	Amitriptilin-hidrochlorid.....	65
3.	EKSPERIMENTALNI DEO.....	69
3.1.	Hemikalije i rastvori.....	69
3.2.	Fotokatalizatori	71
3.3.	Priprema uzoraka i proces fotorazgradnje	91
3.4.	Analitički postupci	94
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	99
4.1.	Fotorazgradnja alprazolama.....	99
4.1.1.	Optimalni uslovi rada pri praćenju kinetike fotorazgradnje tečnom hromatografijom	99
4.1.2.	Direktna i indirektna fotoliza.....	101
4.1.3.	Efikasnost ZnO i TiO ₂ Degussa P25 u fotokatalitičkoj razgradnji	103
4.1.4.	Efikasnost ZnO nanoprahova modifikovanih mlevenjem i kalcinacijom u fotokatalitičkoj razgradnji.....	127

4.1.5. Efikasnost ZnO nanoprahova dopiranih Mg(II)-jonima u fotokatalitičkoj razgradnji	129
4.1.6. Ternarni i mešani binarni cink-kalaj-oksidi nanoprahovi u fotokatalitičkoj razgradnji.....	133
4.1.7. Efikasnost anatas TiO ₂ nanoprahova (nedopiranih i dopiranih La(III)-jonima) sintetisanih sol-gel- hidrotermalnom metodom u fotokatalitičkoj razgradnji	136
4.1.8. Efikasnost brukitnih TiO ₂ nanoprahova sintetisanih kombinovanom sol-gel-hidrotermalnom metodom u fotokatalitičkoj razgradnji.....	138
4.2. Fotorazgradnja amitriptilin-hidrohlorida.....	141
4.2.1. Optimalni uslovi rada pri praćenju kinetike fotorazgradnje tečnom hromatografijom	141
4.2.2. Direktna i indirektna fotoliza.....	143
4.2.3. Uticaj različitih faktora na fotokatalitičku razgradnju primenom ZnO kao katalizatora.....	148
4.2.4. Efikasnost TiO ₂ /polianilin nanokompozitnih prahova u fotokatalitičkoj razgradnji.....	160
4.2.5. Efikasnost prevlaka čistog TiO ₂ i WO ₃ /TiO ₂ u fotokatalitičkoj razgradnji.....	166
4.3. Uticaj strukture supstrata na efikasnost fotokatalitičke razgradnje.....	171
4.3.1. Efikasnost TiO ₂ nanoprahova dopiranih W(VI)-jonima	171
4.3.2. Efikasnost mešanih binarnih cink-kalaj-oksidi nanoprahova	182
4.3.3. Efikasnost indijum-cink-oksidi nanoprahova	193
5. ZAKLJUČAK.....	197
6. LITERATURA	201
7. LISTA SKRAĆENICA	212
BIOGRAFIJA.....	214
SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA.....	215
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	220
KEYWORDS DOCUMENTATION	223

1. UVOD

Poslednjih godina velika pažnja je posvećena lekovima kao potencijalnim bioaktivnim supstancama u životnoj sredini (Kümmerer, 2009), s obzirom na velike količine različitih vrsta lekova koje se koriste širom sveta (Ikehata i dr., 2006). Lekovi se kontinualno unose u životnu sredinu u malim koncentracijama (Kolpin i dr., 2002), što svakako utiče na kvalitet vode, ekosistem i uopšte zdravlje svih živih organizama (Yuan i dr., 2009; Sirés i Brillas, 2012). Neki od neželjenih efekata koji ispoljavaju aktivne komponente lekova (AKL), kada se nađu u životnoj sredini, su toksičnost prema živom svetu, razvoj otpornosti patogenih bakterija, genotoksičnost, kao i poremećaji endokrinog sistema živih organizama (Yuan i dr., 2009). Naime, decenijama su lekovi prisutni u vodenim ekosistemima, međutim, tek od skoro su i kvantifikovani kao moguće zagađujuće materije (Kolpin i dr., 2002; Fent i dr., 2006; Jjemba, 2006).

S obzirom na malu isparljivost AKL, primarni ulazak ovih komponenata u životnu sredinu se ostvaruje preko vodenih tokova ili preko lanca ishrane (Fent i dr., 2006). Razvojem metoda ekstrakcije (ekstrakcije u čvrstoj fazi, tečno-tečne ekstrakcije, tečno-tečne mikroekstrakcije, mikroekstrakcije na čvrstoj fazi) u kombinaciji sa naprednim analitičkim metodama (HPLC, LC-MS/MS) otvorila se mogućnost detekcije veoma niskih koncentracija polutanata (ng/dm^3 ili $\mu\text{g/dm}^3$) u veoma složenim matriksima (Díaz-Cruz i Barceló, 2006; Tijani i dr., 2013; Wang i Wang, 2016). Prisustvo lekova u vodenoj sredini najčešće se pripisuje otpadu iz industrije lekova, kao i otpadu iz bolnica i domaćinstava (Rivera-Utrilla i dr., 2013; Wang i Wang, 2016).

Lekovi koji su najčešće nađeni u životnoj sredini su: antibiotici, antidepresivi, steroidi, analgetici, anti-inflamatorni lekovi, antipiretici, β -blokatori, antiepileptici, regulatori masnoće, stimulansi i kontraceptivna sredstva (Ternes i dr., 2002; Ikehata i dr., 2006; Rivera-Utrilla i dr., 2013). Iako se AKL u životnoj sredini, u većini slučajeva, kao što je već rečeno, nalaze u niskim koncentracijama (od ng/dm^3 do $\mu\text{g/dm}^3$) (Jones i dr., 2006; Kümmerer, 2009; Bottoni i dr., 2010), njihovo prisustvo u životnoj sredini izaziva zabrinutost u ekotoksikološkom smislu, bilo da je u pitanju pojedinačna komponenta ili složena smesa (Fent i dr., 2006; Stülten i dr., 2008).

Naime, pojedinačne komponente mogu da interaguju sa drugim komponentama, što rezultuje u sinergističkom efektu (Jones i dr., 2004).

Primena konvencionalnih procesa za prečišćavanje ne može u potpunosti da ukloni zagađujuće materije iz životne sredine (Rivera-Utrilla i dr., 2013; Tijani i dr., 2013; Wang i Wang, 2016). Iz tog razloga je neophodno pronaći metodu koja će u potpunosti moći da mineralizuje organske komponente do neškodljivih proizvoda. Poslednjih godina, različiti procesi su upotrebljavani u ove svrhe i uključuju hemijsku oksidaciju ozonom i O_3/H_2O_2 (Zwiener i Frimmel, 2000; Ternes i dr., 2002; Snyder i dr., 2003), membransku filtraciju, kao što je nanofiltracija i reverzna osmoza (Heberer i dr., 2002; Shamsuddin i dr., 2015), kao i adsorpciju (Snyder i dr., 2003; Mirzaei i dr., 2013). Međutim, za membransku filtraciju i adsorpciju je potrebna velika količina energije i materijala i ovi procesi ne mogu u potpunosti da uklone polutante iz životne sredine, već ih samo prenose iz jedne faze u drugu (Larsen i dr., 2004; Elmolla i Chaudhuri, 2010). Takođe, fizički tretmani zahtevaju odlaganje otpada nastalog iz prečišćavanja voda, a isto tako postoji i ograničenje u primenljivosti adsorpcije aktivnim ugljem za uklanjanje polarnih komponenata (Snyder i dr., 2003; Fent i dr., 2006). S druge strane, hemijska oksidacija, kao što su ozonizacija i viši procesi oksidacije (AOPs – eng. Advanced Oxidation Processes) su mnogo bolja opcija za uklanjanje AKL iz otpadnih voda, kao i iz površinskih i podzemnih voda (Ikehata i dr., 2006; Kanakaraju i dr., 2014). AOPs su procesi koji se izučavaju već više od 30 godina i to pre svega jer su ekološki prihvatljivi i predstavljaju fotohemijske i elektrohemijske metode, koje se zasnivaju na *in situ* stvaranju hidroksilnog radikala ($\bullet OH$ -radikal), kao glavnog oksidacionog sredstva (Sirés i Brillas, 2012; Michael i dr., 2013; Tijani i dr., 2013). Među različitim AOPs, homogene i heterogene fotokatalitičke reakcije su najčešće upotrebljavane metode za uklanjanje AKL (Michael i dr., 2013; Tijani i dr., 2013). Pored pomenutih procesa, vrlo često je upotrebljavana i fotoliza primenom UV i sunčevog zračenja, kao i u kombinaciji sa vodonik-peroksidom ili ozonom, zatim sonoliza i elektroliza (Michael i dr., 2013). Fotorazgradnja bi mogla da zauzme centralno mesto u uklanjanju AKL. Naime, većina ovih molekula sadrži u svojoj strukturi aromatični prsten, heteroatome ili neke druge funkcionalne grupe koje mogu da apsorbuju zračenje ili reaguju sa drugim fotogenerisanim vrstama. Takođe, neke od AKL sadrže funkcionalne grupe, kao što su fenol-, nitro- ili naftoksil-grupe koje su veoma slične onima koje se nalaze u

strukturi pesticida, a za koje je već ranije nađeno da podležu procesima fotorazgradnje (Boreen i dr., 2003). Konačan cilj svakog procesa razgradnje AKL je uklanjanje toksičnih i endokrino-štetnih uticaja. Poželjno je da intermedijeri i/ili krajnji proizvodi razgradnje budu manje toksični od polaznog jedinjenja u cilju smanjenja rizika za životnu sredinu i ljude (Dalrymple i dr., 2007).

Cilj ove doktorske disertacije je bilo ispitivanje efikasnosti fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje psihoaktivnih komponenata lekova, alprazolama (ALP) i amitriptilin-hidrohlorida (AMI). Ispitana je direktna fotoliza ALP i AMI primenom različitih vrsta zračenja, kao i indirektna fotoliza u prisustvu H_2O_2 , $KBrO_3$ i $(NH_4)_2S_2O_8$ primenom UV i simuliranog sunčevog zračenja (SSZ). Pored toga, u okviru ispitivanja ALP i AMI, proučavana je efikasnost fotokatalitičke razgradnje primenom komercijalnih fotokatalizatora (ZnO , TiO_2 Degussa P25 (P25) i TiO_2 Hombikat), kao i novosintetisanih na bazi ZnO (ZnO modifikovani mlevenjem i kalcinacijom, ZnO dopirani $Mg(II)$ -jonima, ternarni i mešani binarni cink-kalaj-oksidi, mešani indijum-cink-oksidi) i TiO_2 (anatas TiO_2 nedopirani i dopirani $La(III)$ -jonima, brukitni TiO_2 , TiO_2 dopirani polianilinom, TiO_2 dopirani $W(VI)$ -jonima, prevlake na bazi TiO_2 sa i bez modifikacije) fotokatalizatora primenom različitih vrsta zračenja. Ispitani su različiti faktori koji utiču na proces fotokatalitičke razgradnje, mehanizam razgradnje, stepen mineralizacije, kao i toksičnost polaznih jedinjenja i intermedijera nastalih tokom procesa fotorazgradnje.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Aktivne komponente lekova - nalaženje i mehanizam transformacije

AKL su grupa hemijskih supstanci koje imaju lekovite osobine i koje imaju za cilj lečenje, ali i prevenciju bolesti kako ljudi, tako i životinja. Ove supstance obuhvataju i organska i neorganska jedinjenja, mada su većina savremenih AKL mali organski molekuli sa molekulskom masom manjom od 500 Da (Lipinski i dr., 1997). AKL su dizajnirane tako da su uglavnom aktivne pri veoma niskim koncentracijama, mogu da prođu kroz biološku membranu i u telu zadržavaju svoje osobine sve dok ne ispolje sve lekovite uticaje. AKL se iz organizma izlučuju putem fecesa i urina, kao smesa metabolita i polaznih jedinjenja, koja su vrlo često u nepromenjenom obliku (Bottoni i dr., 2010).

AKL mogu imati kisele ili bazne funkcionalne grupe, čak i u okviru istog molekula. U životnoj sredini se mogu javljati kao neutralni molekuli, katjoni, anjoni ili cviter-joni. To sve čini njihovo ponašanje u životnoj sredini veoma složenim, pre svega zbog nepredvidivog prisustva i koncentracije u životnoj sredini, kao i uticaja na ljude, ciljne organizme (bakterije ili parazite), kao i neciljne organizme u životnoj sredini (Kümmerer, 2009).

Terapeutske supstance koje su najčešće nađene u vodi su: antiinflamatorni lekovi i analgetici (paracetamol, acetilsalicilna kiselina, ibuprofen, diklofenak); antidepresivi; antiepileptici (karbamazepin); β -blokatori (atenolol, propranolol, metoprolol); antiulcer i antihistaminici (ranitidin i famotidin); antibiotici (tetraciklini, makrolidi, β -laktami, penicilin, sulfonamidi, hloramfenikol, derivati imidazola); i druge supstance (kokain, barbiturati, metadon, amfetamini, opijati, heroin i drugi narkotici) (Bottoni i dr., 2010; Rivera-Utrilla i dr., 2013).

AKL, kao zagađujuće materije, se razlikuju od konvencionalnih industrijskih hemijskih zagađujućih materija zbog nekoliko svojstava: (a) mogu nastati od velikih i hemijski složenih molekula koji variraju u molekulskoj masi, strukturi i funkcionalnosti; (b) ova jedinjenja su polarni molekuli, koji imaju najčešće više od

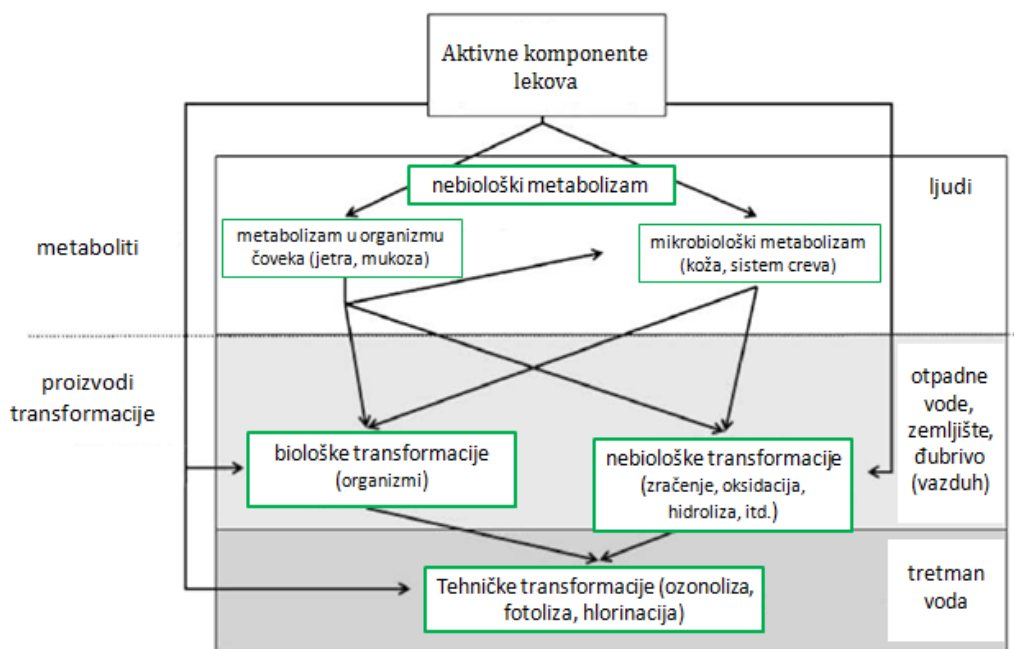
jedne jonizujuće grupe, stepen jonizacije i osobine zavise od pH-vrednosti sredine, lipofilne su i neke su u maloj meri rastvorljive u vodi; (c) neki od lekova (eritromicin, ciklofosamid, naproksen) mogu biti prisutni u životnoj sredini više od godinu dana, dok npr. klofibrična kiselina može biti prisutna u životnoj sredini nekoliko godina i sa akumulacijom postaje biološki aktivna; i (d) nakon upotrebe lekova, ovi molekuli bivaju apsorbovani, raspodeljeni i dalje podležu metaboličkim procesima, koji mogu dovesti do promena u njihovoj hemijskoj strukturi (Rivera-Utrilla i dr., 2013).

Poslednjih godina se došlo do saznanja da nisu važne samo AKL, nego i molekuli koji nastaju kao posledica njihovih strukturnih promena u životnoj sredini. Strukturne promene mogu nastati usled različitih biotičkih i abiotičkih procesa kada pomenute supstance dospeju u životnu sredinu. Pored toga, ove promene mogu nastati i tokom tretmana otpadnih voda (Ternes i dr., 2003; Méndez-Arriaga i dr., 2008).

Mnoge AKL podležu strukturnim promenama u telu ljudi i životinja i to usled prisustva mikroorganizama u crevima ili humanih enzima, kao što su citohromi. Proizvodi ovih procesa nazivaju se metaboliti. Dakle, termin „metabolit“ se koristi za jedinjenja koja nastaju kao posledica strukturnih promena AKL u ljudskom organizmu. Takođe, ovaj termin se koristi i u slučaju strukturnih promena molekula od strane gljivica i bakterija u životnoj sredini, a ponekad i u slučaju strukturnih promena koje su rezultat procesa kao što su oksidacija, hidroliza i fotoliza (Kümmerer, 2009). Osim putem metabolizma, do promena u strukturi AKL može doći i biotransformacijom i biorazgradnjom, kao i nebiološkim transformacijama, kao što su fotorazgradnja i hidroliza. Ove strukturne promene dovode do promena u fizičko-hemijskim i farmakološkim osobinama AKL. Pretpostavlja se da bi metabolizam i drugi procesi trebali da dovedu do smanjenja toksičnosti AKL, međutim, u nekim slučajevima nastaju još aktivnija jedinjenja (Kümmerer, 2009). Pored metabolita, usled ekskrecije u životnu sredinu nastaju molekuli kao posledica strukturnih promena AKL i metabolita i predstavljaju proizvode transformacije. Dakle, proizvodi transformacije nastaju kao posledica hidrolize, fotooksidacije, kao i biotransformacijom pomoću gljivica i bakterija u životnoj sredini. Takođe, ovi proizvodi nastaju i u sistemima za prečišćavanje voda (Kümmerer, 2009). Na slici 2.1 su prikazani putevi transformacije AKL (Kümmerer, 2008). Proizvodi transformacije mogu da zadrže istu aktivnost kao i polazne AKL, ako je na primer aktivna

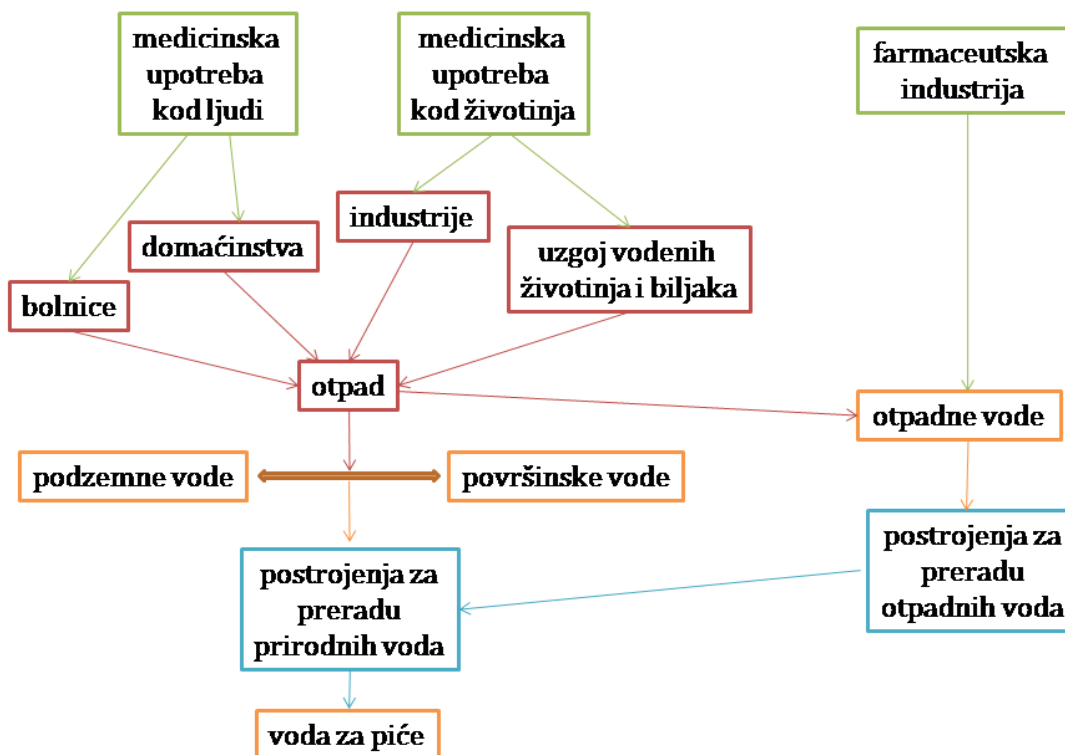
funkcionalna grupa ostala netaknuta nakon transformacije, što naravno može da izazove toksikološke uticaje na neciljne organizme u životnoj sredini (Boxall i dr., 2004). S obzirom da se proizvodi transformacije uglavnom nalaze u smesi sa polaznim AKL, njihov udeo u ukupnom ekotoksikološkom uticaju se ne sme zanemariti. Toksičnost proizvoda transformacije se može razlikovati od toksičnosti polaznih jedinjenja na dva načina: u njihovoj biokoncentraciji (toksikokinetika) i/ili u načinu na koji ispoljavaju toksični efekat (toksikodinamika). Neretko, procesi transformacije mogu dovesti do stvaranja novih toksofora, koje mogu imati i veću toksičnost sa istim ili različitim načinom delovanja (Evgenidou i dr., 2015).

Nakon konzumacije (primene), AKL se izlučuju u nepromenjenom obliku i/ili u obliku metabolita nastalih u biohemijskim reakcijama. Biohemijske reakcije obuhvataju dva puta: prvi put gde su zastupljene reakcije oksidacije, redukcije, hidrolize, alkilacije i drugi put u kom se formiraju glukuronidni ili sulfatni proizvodi i izlučuju kroz urin ili žuč u polarnijem obliku i to kao metaboliti ili kao smesa različitih metabolita (Cunningham i dr., 2006; Rivera-Utrilla i dr., 2012). Naime, ova jedinjenja u životnu sredinu mogu da dospeju na dva načina: kroz spajanje sa ostalim otpadom, što bi moglo da se izbegne, ili kroz urin i feces, što je evidentno mnogo teže sprečiti.



Slika 2.1. Metaboliti i proizvodi transformacije AKL (Kümmerer, 2008)

Na slici 2.2 su prikazani načini na koje AKL mogu da dospeju u životnu sredinu (Rivera-Utrilla i dr., 2013). Primarni izvori zagađenja AKL su otpadne vode iz domaćinstava, urbanih sredina, bolnica, industrija, farmi, kao i iz sistema za prečišćavanje otpada (Bottoni i dr., 2010). Naime, nakon ispuštanja AKL u kanalizacioni sistem, otpadna voda prolazi kroz sistem za prečišćavanje voda da bi nakon toga prečišćena voda bila ispuštena u životnu sredinu (Miao i dr., 2002). Nažalost, neke od AKL nisu u potpunosti uklonjene u sistemima za prečišćavanje voda. Neke studije su pokazale da su konvencionalni sistemi za prečišćavanje voda neadekvatni za potpuno uklanjanje ove vrste organskih materija zbog složenosti njihove molekulske strukture i niske koncentracije u vodi (Ternes i dr., 2002; Stackelberg i dr., 2004).



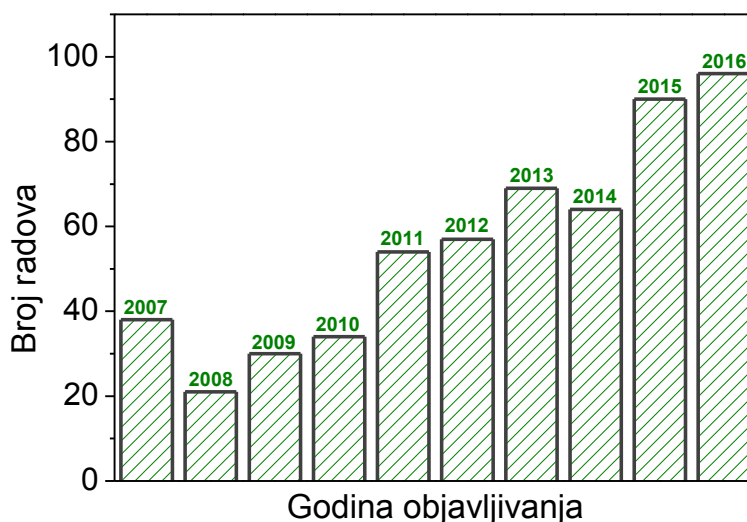
Slika 2.2. Mogući putevi ulaska AKL u životnu sredinu (Rivera-Utrilla i dr., 2013)

2.2. Heterogene fotokatalitičke reakcije u razgradnji aktivnih komponenata lekova

Konvencionalni sistemi za prečišćavanje voda ne mogu u potpunosti da uklone AKL iz otpadnih voda i iz tog razloga neophodno je pronaći efikasnije procese. Tercijarni tretmani voda uključuju: biološke sisteme za uklanjanje azota, jonsku izmenu za uklanjanje jona, hemijsku precipitaciju za uklanjanje fosfora, destilaciju za uklanjanje isparljivih jedinjenja, tečno-tečnu ekstrakciju, adsorpciju na aktivnom uglju, kao i AOPs za uklanjanje toksičnih organskih zagađujućih materija (Rivera-Utrilla i dr., 2013). Ozonizacija i AOPs su veoma važne metode za oksidaciju i uklanjanje širokog spektra organskih polutanata iz prirodnih i otpadnih voda (Legrini i dr., 1993; Alvares i dr., 2001). AOPs se karakterišu različitim radikalskim reakcijama koje uključuju kombinaciju hemijskih agenasa (na primer O_3 , H_2O_2 , prelazni metali i oksidi metala) i izvora energije (na primer UV-Vis zračenje, električna energija, γ -zračenje, ultrazvuk). Primeri za AOPs su: O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, H_2O_2/UV , Fenton, foto- i elektro-Fenton, heterogene fotokatalitičke reakcije primenom TiO_2 ($TiO_2/h\nu$), γ -radioliza, sonoliza i dr. (Ikehata i dr., 2006). Pored navedenih procesa, AOPs mogu da se kombinuju sa drugim fizičko-hemijskim i biološkim procesima (Klavarioti i dr., 2009). Postupak kombinovanja uglavnom vodi ka efikasnijem uklanjanju organskih polutanata. Takođe, AOPs se mogu upotrebljavati kao predtretman u cilju pretvaranja početnih perzistentnih jedinjenja u biorazgradljive intermedijere, nakon čega sledi tretman biorazgradnje. S druge strane, biološki predtretman može biti koristan za uklanjanje biorazgradljivih komponenata na početku procesa prečišćavanja, kako se pomenute komponente ne bi takmičile za reakciju sa hemijskim oksidansom u AOPs (Klavarioti i dr., 2009). Na slici 2.3 je prikazan pregled publikacija po godinama, a koje se zasnivaju na primeni različitih AOPs u razgradnji AKL.

Efikasnost AOPs zavisi od efikasnosti nastajanja reaktivnih slobodnih radikala, a koji predstavljaju atome i molekule koji mogu samostalno da postoje i sadrže jedan ili više nesparenih elektrona (Wang i Xu, 2012). $\cdot OH$ -radikali predstavljaju primarne oksidanse u AOPs procesima (Gogate i Pandit, 2004), zbog visokog standardnog potencijala od 2,8 V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SVE) u kiseloj

sredini i 1,55 V u baznoj sredini (Wang i Xu, 2012). Pored toga, ostale vrste radikala i aktivne kiseonične vrste, kao što su superoksidni radikal-anjon ($O_2^{\bullet-}$), hidroperoksidni radikali (HO_2^{\bullet}), tripletni kiseonik (3O_2), kao i organski peroksidni radikali ($R-O-O^{\bullet}$) mogu takođe biti uključeni u proces razgradnje (Ikehata i dr., 2006). Oksidacioni potencijali najčešćih oksidanasa su prikazani u tabeli 2.1 i kao što se može videti najmoćnije oksidaciono sredstvo, pored fluora, su $\bullet OH$ -radikali (Legrini i dr., 1993).



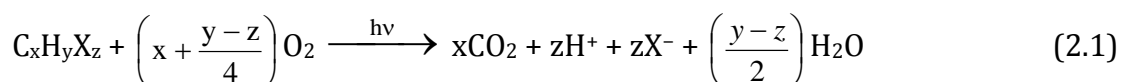
Slika 2.3. Pregled broja objavljenih radova u kojima je proučavana primena AOPs u cilju uklanjanja AKL, primenom ključnih reči „drug“ i „advanced oxidation processes“ (Scopus, 2017)

Tabela 2.1. Oksidacioni potencijali nekih oksidanasa (Legrini i dr., 1993; Lee i Park, 2013)

Oksidansi	Oksidacioni potencijal (V)
Fluor	3,03
Hidroksilni radikali	2,80
Atomski kiseonik	2,42
Ozon	2,07
Vodonik-peroksid	1,78
Perhidroksilni radikali	1,70
Permanganat	1,68
Hidrobromna kiselina	1,59
Hlor-dioksid	1,57
Hipohloridna kiselina	1,49
Hipojodidna kiselina	1,45
Hlor	1,36
Brom	1,09
Jod	0,54

Potreba za pronalaskom efikasne metode za uklanjanje toksičnih i biološki perzistentnih jedinjenja, dovela je do velikog interesovanja za fotooksidativnu razgradnju primenom poluprovodnika (Fox i Dulay, 1993). Fotokatalitičke reakcije predstavljaju ubrzavanje fotohemijske transformacije primenom fotokatalizatora. U okviru ovih procesa razlikuju se dve vrste reakcija, a to su homogene i heterogene fotokatalitičke reakcije. Homogene fotokatalitičke reakcije čine jednofazni sistem, dok se heterogene fotokatalitičke reakcije odvijaju u dvofaznom sistemu. Fotokatalizator može da poveća brzinu reakcije ili interakcijom sa supstratom u osnovnom ili pobuđenom stanju i/ili interakcijom sa primarnim proizvodom razgradnje, u zavisnosti od mehanizma fotoreakcije (Serpone i Emeline, 2002). Fotokatalizator učestvuje i ubrzava hemijsku transformaciju supstrata, ali sam ostaje u nepromenjenom obliku na kraju katalitičkog procesa. Većina fotokatalizatora su poluprovodnici, koji se karakterišu odgovarajućim energetskim procepom (Dalrymple i dr., 2007).

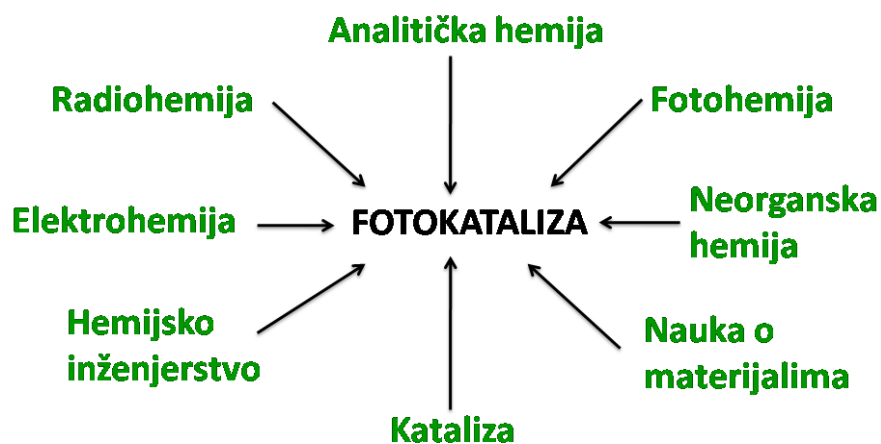
Fotorazgradnja se uglavnom odnosi na potpunu mineralizaciju organskih polutanata do krajnjih proizvoda, kao što su CO₂, H₂O i odgovarajući neorganski joni (Fox i Dulay, 1993), što se može predstaviti reakcijom 2.1 (Hoffmann i dr., 1995):



Fotokatalitička razgradnja je obećavajuća metoda za rešavanje problema zagađenja životne sredine (Ji i Luo, 2016) i predstavlja veoma efikasan i inovativan način za tretman otpadnih voda, izuzetno koristan u slučaju AKL, koje su otporne na razgradnju upotrebom konvencionalnih tehnologija (Tong i dr., 2012). Takođe, ove metode čini primamljivim i činjenica da su fotokatalizatori relativno jeftini, netoksični i moguće ih je koristiti duži period bez znatnog gubitka fotokatalitičke efikasnosti. Takođe, mogu da se izdvoje iz tretiranog rastvora filtracijom ili centrifugiranjem i ponovo upotrebljavaju, a isto tako postoji mogućnost i imobilizacije fotokatalizatora, što svakako omogućava da fotokatalizator zadrži svoju aktivnost nakon više katalitičkih ciklusa (Fox i Dulay, 1993). U slučaju kada je fotokatalizator rastvorljiv u vodi, odnosno u slučaju homogenih fotokatalitičkih reakcija, neophodno je nakon procesa odvojiti fotokatalizator; međutim, to je vrlo često iz tehničkih ili ekonomskih

razloga nemoguće. Takođe, soli metala koje se koriste u procesu homogenih fotokatalitičkih reakcija, predstavljaju problem za životnu sredinu. Pod ovim uslovima, javlja se potreba za heterogenim fotokatalitičkim reakcijama u kojima je, kako je već pomenuto, fotokatalizator u drugoj fazi i samim tim mnogo ga je lakše izdvojiti nakon završenog procesa razgradnje (Pirkanniemi i Sillanpää, 2002).

Ono što je bitno napomenuti je da je veoma teško pronaći univerzalan fotokatalizator za efikasno uklanjanje svih AKL. Na primer, u slučaju tetraciklina i ranitidina, TiO₂ Merck se pokazao efikasnijim od P25 za uklanjanje AKL, dok se u slučaju sulfametazina ZnO pokazao kao znatno efikasniji fotokatalizator od P25. Ovo svakako ukazuje na to da je veoma teško uklanjanje AKL sa jednim fotokatalizatorom i da je čak potrebno i kombinovati više fotokatalizatora da bi se postiglo uklanjanje većeg broja AKL (Dalrymple i dr., 2007). Mogućnost primene fotokatalitičkih reakcija je veoma velika (Herrmann, 2010), kao što je prikazano na slici 2.4.



Slika 2.4. Primena fotokatalitičkih reakcija u različitim sferama hemije (Herrmann, 2010)

Cilj primene fotokatalitičkih reakcija u razgradnji AKL je dostizanje njihove potpune mineralizacije. Za postizanje potpune mineralizacije je vrlo često potrebno mnogo duže vreme ozračivanja i to je ono što čini proces fotokatalitičke razgradnje skupim. Ono što je takođe veoma značajno je da proizvodi nepotpune razgradnje mogu da budu toksičniji i biološki inertniji od polaznog jedinjenja, što svakako ukazuje na neophodnost postizanja potpune mineralizacije AKL (Baran i dr., 2006). Mehanizam fotokatalitičke razgradnje i stepen mineralizacije je često izučavan i neki autori pokazuju da je u primenjenim procesima postignuta potpuna mineralizacija ispitivanih AKL (Yurdakal i dr., 2007; Choina i dr., 2010). Značajno smanjenje

toksičnosti proizvoda razgradnje AKL na testiranim organizmima postignuto je primenom sistema sa TiO_2 kao fotokatalizatorom i UV zračenjem (Baran i dr., 2006; Hapeshi i dr., 2010; Piecha i dr., 2010). Suprotno od navedenog, dobijeni su rezultati gde je smesa proizvoda razgradnje bila toksičnija od polaznih AKL (Sakkas i dr., 2007; Calza i dr., 2008). Sve ovo ukazuje na činjenicu da upotrebljeni sistem sa TiO_2 kao fotokatalizatorom i UV zračenjem u manjoj ili većoj meri može da se primeni za uklanjanje AKL. Ono što je važno jeste da se koristi odgovarajući period ozračivanja, koje predstavlja veoma važan parametar u prečišćavanju voda naročito kad imaju veoma složene matrikse (Rizzo, 2011).

Heterogene fotokatalitičke reakcije obuhvataju različite reakcije, kao što su: reakcije organske sinteze, cepanje molekula vode, fotoredukcija, transfer vodonika, $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$ i deuterijum–alkan izotopske razmene, taloženje metala, dezinfekcija, anti-tumorske terapije, prečišćavanje vode, uklanjanje gasovitih polutanata i dr. (Colmenares i dr., 2009). Površina dispergovanog fotokatalizatora obezbeđuje, kako odgovarajuće okruženje koje može da utiče na hemijsku reaktivnost širokog spektra adsorbovanih jedinjenja, tako i redoks-reakcije molekula inicirane zračenjem. Fotoekscitacija fotokatalizatora suspendovanih u vodenoj ili nevodenoj sredini, kao i u smesi gasova, dovodi do simultanih oksidacionih i redukcionih reakcija organskih jedinjenja (Fox i Dulay, 1993). Inicijalna reakcija oksidacije može da se odigrava na površini fotokatalizatora ili u rastvoru (Jing i dr., 2011).

Na slici 2.5 je prikazan mehanizam procesa u pet koraka ukoliko se reakcije heterogenog fotokatalitičkog procesa odvijaju na površini fotokatalizatora (Herrmann, 2010). Iako je u većini slučajeva adsorpcija reaktanta preduslov da bi došlo do procesa fotorazgradnje, Turchi i Ollis (1990) su pokazali da adsorpcija reaktanta može da poveća brzinu razgradnje, ali nije neophodna u radikalnim reakcijama, s obzirom na to da reaktivni radikali mogu difuzijom da dospeju u rastvor i stupaju u reakciju sa reaktantima u samom rastvoru. Međutim, zbog svoje velike reaktivnosti, radikali ne mogu da difunduju daleko od površine i stoga se reakcije uglavnom odigravaju blizu površine fotokatalizatora.

U smislu određivanja brzine procesa, ukupna brzina reakcije je ograničena najsporijim korakom u procesu razgradnje, a to je najčešće ili transfer masa ili sama reakcija (Dong i dr., 2015). Nađeno je da kinetička interpretacija rezultata razgradnje različitih AKL odgovara reakcijama pseudo-prvog reda (Güyer i Ince, 2011).

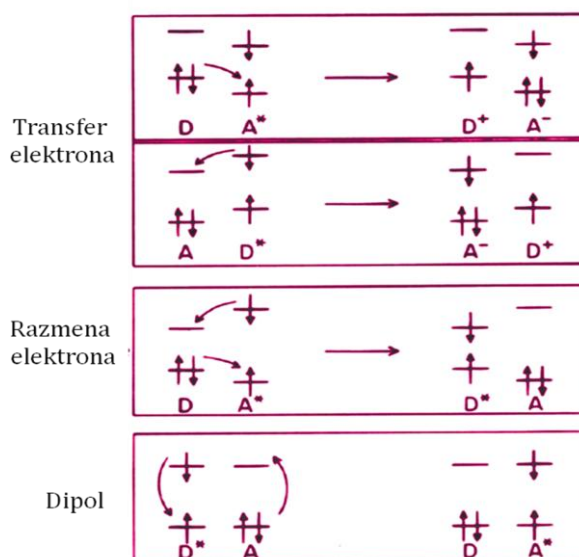
Vinodgopal i Kamat (1992) su pokazali zavisnost efikasnosti fotorazgradnje od adsorpcije supstrata na površini fotokatalizatora i ukazali na značaj ovog faktora. Drugi veoma značajan faktor je nisko kvantno polje ekscitacije kao posledica rekombinacije parova elektrona i šupljina (e^-h^+) (Vione i dr., 2005; Lee i dr., 2016). Pored toga, značajan uticaj na efikasnost fotorazgradnje ima i proces rekombinacije intermedijera i radikala koji se nalaze na površini fotokatalizatora. Delimično oksidovani oblici mogu da se redukuju elektronima, dok delimično redukovani oblici mogu da podlegnu oksidaciji šupljinama i/ili površinski vezanim $\cdot\text{OH}$ -radikalima, pri čemu može nastati čak i polazno jedinjenje (Vione i dr., 2005). Pored toga, veliki broj drugih faktora može da utiče na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje, a neki od njih su intenzitet zračenja, priroda i koncentracija supstrata, priroda i koncentracija fotokatalizatora, pH, reakciona temperatura i dr. (Gaya i Abdullah, 2008).



Slika 2.5. Proces heterogene fotokatalitičke reakcije prikazan u pet koraka (Herrmann, 2010)

U zavisnosti od mesta gde se odvija inicijalna ekscitacija, fotokatalitički procesi se mogu podeliti u dve grupe. Kada se inicijalna fotoekscitacija odvija u adsorbovanom molekulu koji zatim reaguje sa osnovnim stanjem fotokatalizatora, proces se naziva katalizovana fotoreakcija. S druge strane, kada se fotoekscitacija odvija u fotokatalizatoru, nakon čega se elektron ili energija prenose na osnovno stanje molekula, onda se proces naziva reakcija fotosenzitizacije.

Inicijalna reakcija ekscitacije je praćena elektronskim i/ili energetskim transferom. Na slici 2.6 su šematski ilustrovane različite interakcije između jednog reaktivnog centra u ekscitovanom stanju i drugog u osnovnom stanju. Naime, transfer elektrona predstavlja jednoelektronsku reakciju u kojoj jedan elektron prelazi iz popunjene orbitale reaktanta donora na praznu orbitalu reaktanta akceptora. Inicijalna reakcija može se odvijati ili na molekulu donoru ($D \rightarrow D^*$) ili na molekulu akceptoru ($A \rightarrow A^*$). Pomenuti transfer elektrona se može odvijati samo ukoliko postoji preklapanje popunjene i prazne/delimično popunjene orbitale i kao proizvod ovog procesa nastaje jonski par D^+ i A^- . Mehanizam transfera energije može biti dvojak, razmenom elektrona ili preko dipol-dipol rezonantnog kuplovanja. Razmena elektrona se odvija kroz dva nezavisna jednoelektronska transfera - po jedan u svakom smeru. Takođe, i u ovom slučaju je potrebno preklapanje orbitala. Dipol-dipol kuplovanje se odvija Kulonovom rezonantnom interakcijom, pri čemu se oscilujući dipol molekula u ekscitovanom stanju kupluje sa indukovanim dipolom molekula hvatača u osnovnom stanju. Ovaj proces ne zahteva preklapanje orbitala između interagujućih centara i može da se odvijati na rastojanju manjem od 10 Å, pa sve do 100 Å (Linsebigler i dr., 1995).



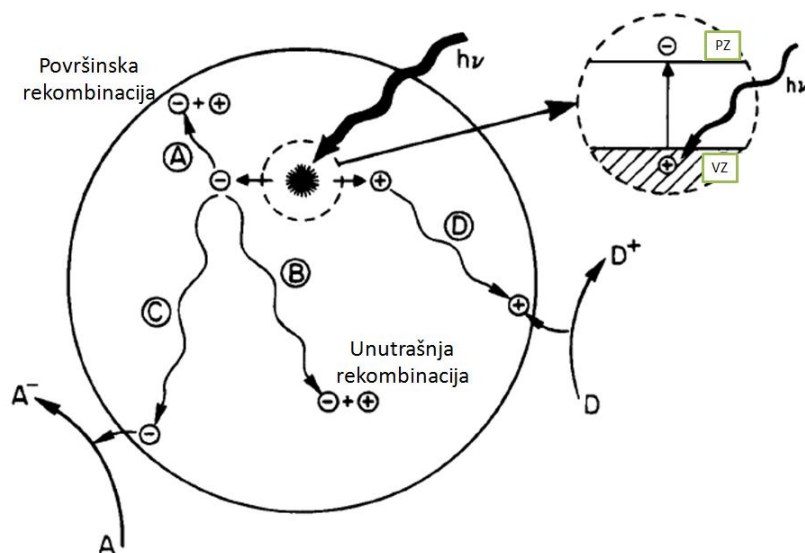
Slika 2.6. Proces transfera elektrona i energije (Linsebigler i dr., 1995)

Upadno zračenje koje inicira pomenute reakcije se češće apsorbuje od strane fotokatalizatora, nego od strane supstrata. Dakle, te reakcije obuhvataju u većoj meri reakcije fotosenzitizacije, tj. indirektno reakcije fotoaktivacije fotokatalizatora, nego

reakcije direktnog formiranja ekscitovanog stanja supstrata. Reakcije koje se odigravaju u procesu heterogene fotokatalize obuhvataju širok spektar reakcija, kao što su oksidacija i redukcija, izomerizacija, supstitucija, kondenzacija i polimerizacija. Od navedenih, reakcije fotooksidacije su najčešće u fotokatalizi organskih jedinjenja (Fox i Dulay, 1993).

Kao posledica periodične raspodele kristalnog polja, potencijalna energija elektrona u kristalu se periodično menja. Pomenuto periodično električno polje kristala dovodi do cepanja energetske nivoe elektrona slobodnih atoma. S obzirom da kvantna stanja elektrona moraju biti okarakterisana kvantnim brojevima, to dovodi do formiranja energetske nivoe. Umesto jednog nivoa (jednako za svih N izolovanih atoma) u čvrstom telu se pojavljuje N blisko raspoređenih nivoe, koji obrazuju energetske zonu. Prema karakteru zonske strukture materijali se mogu podeliti na provodne i neprovodne. Provodni materijali imaju nezauzete energetske nivoe, koji leže neposredno iznad zauzetih valentnih nivoe i elektroni se pod dejstvom npr. električnog polja mogu premeštati na više nivoe. S druge strane, neprovodni materijali imaju popunjenu valentnu zonu i prema veličini energetske procepa između vrha valentne i dna provodne zone dele se na poluprovodnike ($E_g < 3,5$ eV) i dielektrike ($E_g > 3,5$ eV). Navedena podela je izvršena zbog izuzetnog značaja primesnih poluprovodnika, kod kojih je ostvarena električna provodnost zbog dopiranja trovalentnih (p -tip) i petovalentnih primesa (n -tip) u osnovnu kristalnu rešetku poluprovodnika. Položaji i donorskih i akceptorskih nivoe se nalaze u zabranjenoj zoni. Zabranjena zona je ograničena vrhom valentne zone i dnom provodne zone, s tim što su donorski nivoe blizu dna provodne zone, a akceptorski nivoe malo iznad vrha valentne zone. Naime, dovođenjem spolja malih iznosa energije, nespareni valentni elektron donorske prime se prelazi na slobodan nivo u provodnoj zoni, a kod akceptorskih prime se, elektron iz valentne zone prelazi na slobodan akceptorski nivo, ostavljajući šupljinu u valentnoj zoni (Raković, 2000). Veličina energetske procepa između vrha valentne zone popunjene elektronima i dna prazne provodne zone određuje osetljivost poluprovodnika prilikom ozračivanja (Fox i Dulay, 1993). Inicijalni proces heterogene fotokatalitičke reakcije je nastanak već pomenutih parova e^-h^+ . Na slici 2.7 je prikazan proces apsorpcije zračenja od strane poluprovodnika sa energijom većom ili jednakom od energije procepa. Kao što se sa slike može videti, površina poluprovodnika može da preda e^- i samim tim redukuje

elektron-akceptor (uglavnom kiseonik) (put C), dok h^+ migriraju na površinu poluprovodnika i oksiduju elektron-donor (put D). Pored toga, javlja se i proces rekombinacije e^- i h^+ , koji se odigrava ili unutar čestice (put B) ili na površini čestice (put A), pri čemu se oslobađa energija u vidu toplote (Linsebigler i dr., 1995).



Slika 2.7. Proces fotoekscitacije poluprovodnika praćen sa deekscitacijom (Linsebigler i dr., 1995)

Ozračivanje poluprovodnika sa zračenjem koje ima energiju veću od energije procepa dovodi do prelaska e^- iz VZ u PZ, ostavljajući za sobom h^+ u VZ. Nastali parovi e^-h^+ dalje stupaju u reakcije koje vode do nastanka reaktivnih radikala (Fox i Dulay, 1993), pri čemu su e^- provodne zone dobro redukciono sredstvo (od +0,5 do -1,5 V u odnosu na SVE), dok su h^+ valentne zone jaka oksidaciona sredstva (od +1,0 do +3,5 V u odnosu na SVE) (Hoffmann i dr., 1995). Da bi fotokatalitička reakcija bila što efikasnija, neophodno je sprečiti pomenutu rekombinaciju nastalih parova e^-h^+ . To se postiže tako što se u sistem dodaju hvatači ili za fotogenerisane e^- i/ili za fotogenerisane h^+ (Fox i Dulay, 1993). Proces rekombinacije parova e^-h^+ se odvija u delu nanosekunde, što ukazuje na to da reakcija „hvatanja“ fotogenerisanih e^- ili h^+ mora da se odvija veoma brzo i to na taj način da se hvatač nalazi adsorbovan na površini fotokatalizatora i pre nego što se ozrači fotokatalizator. Dakle, brzina i efikasnost heterogene fotokatalitičke razgradnje se značajno može povećati u prisustvu kiseonika ili drugih neorganskih oksidacionih sredstava, kao što su peroksidisulfat, perjodat ili peroksidi. Najčešće upotrebljavan elektron-akceptor je

molekulski kiseonik i zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje od koncentracije kiseonika je posledica adsorpcije kiseonika na površini fotokatalizatora, kao i posledica trošenja kiseonika tokom ozračivanja. Superoksidni radikal-anjon koji nastaje prilikom „hvatanja“ e^- predstavlja veoma efikasno oksidaciono sredstvo koje može da reaguje kako sa neutralnim molekulima, tako i sa radikalima adsorbovanim na površini fotokatalizatora (Nelsen i dr., 1986).

Fotokatalizator koji bi bio idealan za proces fotokatalitičke razgradnje treba da bude hemijski i biološki inertan, fotoaktivan, fotostabilan, jeftin, netoksičan i trebao bi da apsorbuje blisko UV, ali i vidljivo zračenje (Kanakaraju i dr., 2014). Takođe, uslovi koji moraju da budu ispunjeni da bi neki poluprovodnik mogao da se koristi u procesima fotokatalitičke razgradnje kao fotokatalizator je da ne reaguje direktno u reakciji, kao i da se ne troši tokom fotorazgradnje. Pored toga, neophodno je da se njegovom primenom obezbede drugi reakcioni putevi koji će povećati brzinu procesa razgradnje (Lee i Park, 2013). Poluprovodnici (npr. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) deluju kao senzitizeri za redoks procese indukovane zračenjem, upravo zbog njihove elektronske strukture (Hoffmann i dr., 1995).

Mogućnost fotoindukovanih procesa transfera elektrona na adsorbovane molekule na površini poluprovodnika određena je energijom procepa poluprovodnika i redoks potencijalom adsorbovanog molekula. U slučaju molekula akceptora, termodinamički odgovarajući potencijal treba da bude pozitivniji (ispod) od potencijala provodne zone poluprovodnika, dok u slučaju molekula donora odgovarajući potencijal treba da bude negativniji (iznad) od potencijala valentne zone poluprovodnika (Linsebigler i dr., 1995). Na slici 2.8 su prikazane vrednosti energije procepa za različite poluprovodnike. Minimalna talasna dužina zračenja (λ_{min}) koja je potrebna da bi došlo do prelaska elektrona u provodnu zonu zavisi od enegije procepa (E_g) i data je jednačnom 2.1 (Bhatkhande i dr., 2001):

$$E_g = h\nu = hc/\lambda_{min} \sim 1240/\lambda_{min} \quad \{2.1\}$$

gde su: h – Plankova konstanta ($6,626 \times 10^{-34}$ J s); ν – frekvencija (1/s) i c – brzina svetlosti (3×10^8 m/s). Proizvod hc iznosi 1240 samo u slučaju kada je E_g predstavljena u eV, a λ_{min} u nm.

Mnogi faktori utiču na fotoaktivnost fotokatalizatora. Među faktorima veoma značajni su: specifična površina, kristaličnost, površinsko naelektrisanje, temperatura

polje (Φ) za idealan sistem se predstavlja jednostavnom jednačinom 2.2 (Linsebigler i dr., 1995):

$$\phi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad \{2.2\}$$

gde je: k_{CT} brzina procesa prenosa naelektrisanja i k_R je brzina rekombinacije elektron–šupljina.

Ukoliko se u procesu ne bi odigravala rekombinacija, onda bi kvantno polje u takvom idealnom slučaju iznosilo 1. Međutim, u realnom sistemu, rekombinacija se odigrava i koncentracija e^- i h^+ na površini poluprovodnika nije jednaka (Linsebigler i dr., 1995). Zbog toga, Serpone i dr. (1993) predlažu da se koristi izraz „fotonska efikasnost (ζ)“ koji opisuje broj transformisanih molekula reaktanta ili nastalih molekula proizvoda ($N_{molekula}$) podeljenih sa brojem fotona (N_{fotona}) na datoj talasnoj dužini (jednačina 2.3).

$$\zeta = \frac{N_{molekula}(\text{mol/s})}{N_{fotona}(\text{ajnštajn/s})} \quad \{2.3\}$$

U cilju izbegavanja grešaka koje mogu nastati usled različite geometrije reaktora, izvora zračenja, osobina upotrebljenog fotokatalizatora, praktičan i jednostavan način poređenja efikasnosti heterogenih fotokatalitičkih reakcija može se izvoditi primenom relativne fotonske efikasnosti (ζ_r), koja je prikazana jednačinom 2.4, gde su brzine nestajanja ispitivanog polutanta i fenola, kao model molekula, određene pri istim eksperimentalnim uslovima (Serpone i dr., 1996). Pomoću relativne fotonske efikasnosti se zatim može izračunati kvantno polje za dati fotokatalizator i supstrat (jednačina 2.5) (Serpone, 1997):

$$\zeta_r = \frac{\text{Brzina nestajanja supstrata}}{\text{Brzina nestajanja fenola}} \quad \{2.4\}$$

$$\Phi = \zeta_r \times \Phi_{\text{fenol}} \quad \{2.5\}$$

gde je: Φ kvantno polje i Φ_{fenol} je kvantno polje za fotokatalitičku oksidaciju fenola (standardni sekundarni aktinometar) primenom određenog fotokatalizatora.

Očigledno je da je rekombinacija e^- i h^+ proces koji negativno utiče na efikasnost heterogenih fotokatalitičkih reakcija. U cilju smanjenja pomenute rekombinacije poluprovodnici se modifikuju dodavanjem metala, dopiranjem ili kombinacijom sa drugim poluprovodnicima (Malato i dr., 2009). Modifikacija poluprovodnika može dovesti do poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti kroz tri različita aspekta i to: (a) inhibicijom rekombinacije sa povećanjem razdvojenosti naelektrisanja, što vodi ka povećanju efikasnosti procesa; (b) pomeranjem osetljivosti poluprovodnika u opseg vidljivog zračenja; i (c) menjanjem selektivnosti ili povećanjem prinosa određenog proizvoda razgradnje (Linsebigler i dr., 1995; Malato i dr., 2009).

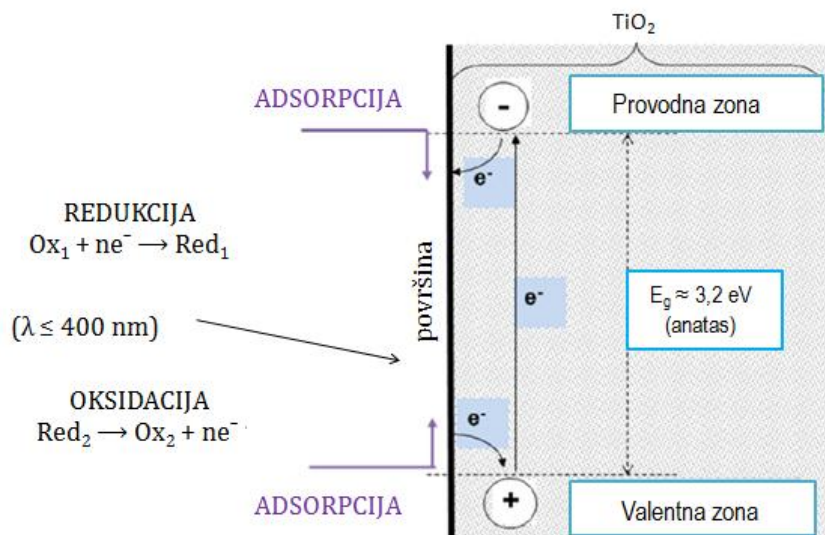
Heterogena fotokatalitička reakcija predstavlja fenomen na površini, pri čemu se reakcije odigravaju unutar aktivnog mesta na fotokatalizatoru primenom zračenja. Kao i u svakoj hemijskoj reakciji, faktori kao što su masena koncentracija fotokatalizatora, modifikacija fotokatalizatora, vrsta i koncentracija supstrata, pH-vrednost, složenost matriksa, temperatura itd. mogu pozitivno ili negativno da utiču na brzinu pomenutih reakcija (Sarkar i dr., 2014; Mirzaei i dr., 2016).

2.2.1. Mehanizam heterogenih fotokatalitičkih reakcija

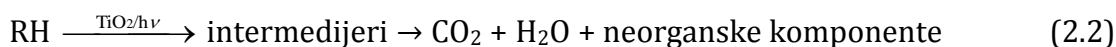
Pri fotokatalitičkoj razgradnji nastaju katalitički aktivne vrste (Chatterjee i Dasgupta, 2005). Osnovni mehanizam razgradnje organskih zagađujućih materija u sistemu sa kiseonikom se sumarno može prikazati reakcijom 2.2 (Dong i dr., 2015). Mehanizam heterogenih fotokatalitičkih reakcija primenom TiO_2 kao fotokatalizatora (slika 2.9) se može prikazati reakcijama 2.3–2.11 (Hoffmann i dr., 1995).

Kao što je rečeno, prvi korak u fotokatalitičkom procesu primenom fotokatalizatora se sastoji u tome da se vodeni rastvor koji sadrži fotokatalizator, kao što je TiO_2 , ozrači zračenjem čija je energija ($E = h\nu$) jednaka ili veća od energije procepa (E_g), pri čemu kao posledica dolazi do razdvajanja naelektrisanja, odnosno e^- bivaju ekscitovani iz valentne u provodnu zonu, ostavljajući za sobom h^+ u valentnoj zoni. Nastali parovi e^- i h^+ mogu da učestvuju u procesima rekombinacije ili mogu da migriraju do površine fotokatalizatora, gde učestvuju u redoks reakcijama sa organskim materijama, koje mogu biti adsorbovane na površini fotokatalizatora. Već

pomenuti proces rekombinacije parova e^-h^+ utiče u velikoj meri na efikasnost procesa razgradnje i zbog toga je sprečavanje rekombinacije od vitalnog značaja za efikasnost procesa hemijske konverzije.



Slika 2.9. Energija elektrona predstavljena u funkciji rastojanja od površine ka unutrašnjosti čestice TiO_2 (Herrmann, 2010)



Razdvajanje naelektrisanja:



Povratna reakcija:

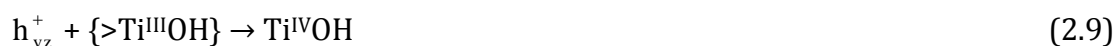


„Zarobljavanje“ naelektrisanja:



Rekombinacija naelektrisanja:



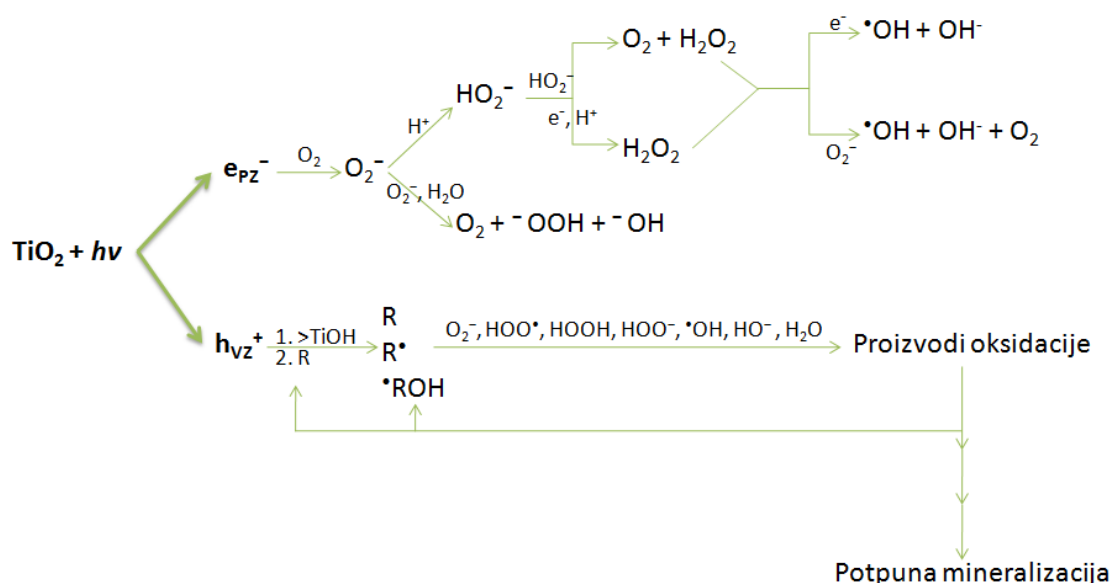


Razmena naelektrisanja na površini:



gde $>TiOH$ predstavlja primarno hidratisanu funkcionalnu grupu TiO_2 , e_{pz}^- su elektroni provodne zone, h_{vz}^+ su šupljine valentne zone, Red predstavlja elektron-donor, dok Ox predstavlja elektron-akceptor.

Kao što je rečeno, najznačajniji ograničavajući faktor u procesu fotokatalitičke razgradnje primenom poluprovodnika je proces rekombinacije parova e^-h^+ , koji smanjuje ukupnu kvantnu efikasnost procesa. Rekombinacija može da se odigrava na površini poluprovodnika ili u rastvoru, a potpomognuta je nečistoćama, defektima ili drugim faktorima koji unose nesavršenosti u kristal poluprovodnika (Serpone, 1997). U većini eksperimenata i uopšte u primeni ovih procesa, kao što je već pomenuto, upotrebljava se molekulski kiseonik. Kao posledica dvoelektronske redukcije O_2 nastaje H_2O_2 u mehanizmu prikazanom na slici 2.10. $\bullet OH$ -radikali nastaju na površini TiO_2 u reakciji h_{vz}^+ sa adsorbovanom H_2O , hidroksidom ili površinskom titanolnom grupom ($>TiOH$) (Hoffmann i dr., 1995).



Slika 2.10. Prikaz procesa fotokatalitičke razgradnje primenom TiO_2 kao fotokatalizatora (Hoffmann i dr., 1995)

2.2.2. Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke razgradnje organskih jedinjenja u prisustvu fotokatalizatora najčešće se koristi Langmuir-Hinshelwood-ov kinetički model (Fox i Dulay, 1993; Malato i dr., 2009; Herrmann, 2012). Pomenuti model podrazumeva: (a) da je u ravnoteži broj mesta za adsorpciju konstantan; (b) da samo jedan supstrat može da se adsorbuje na jednom mestu na površini fotokatalizatora; (c) da je mogućnost adsorpcije supstrata jednaka za svako mesto na fotokatalizatoru i ne zavisi od pokrivenosti površine; (d) da nema interakcije između susedno adsorbovanih molekula; (e) da je brzina adsorpcije supstrata veća od bilo koje hemijske reakcije; i (f) da ne dolazi do ireverzibilnog blokiranja aktivnih mesta usled vezivanja nastalih proizvoda razgradnje (Fox i Dulay, 1993). Adsorpcija supstrata na površini fotokatalizatora predstavlja veoma važan korak u procesu fotorazgradnje (Dalrymple i dr., 2007). Hemijske i elektrostatičke sile koje održavaju supstrat u kontaktu sa površinom fotokatalizatora uključuju: unutrašnju supstituciju liganda metalnim jonima ili organske i neorganske ligande, van der Vals-ove sile, indukovane dipol-dipol interakcije, dipol-dipol interakcije, vodonične veze, kompleksiranje na površini, jonsku izmenu, hidrofobnost sorbata i formiranje hemimicela. Uopšteno, sve navedene površinske interakcije se pokoravaju Langmuir-ovoj sorpcionoj izotermi (Hoffmann i dr., 1995).

Langmuir-Hinshelwood-ov kinetički model je razvijen za opis reakcija koje se odigravaju između čvrstih supstanci i gasova (Fernández-Ibanez i dr., 1999). Da bi se uspešno primenio za reakcije koje se odigravaju između čvrste i tečne faze neophodne su određene modifikacije. Uslov koji mora biti zadovoljen prema Langmuir-Hinshelwood-ovom kinetičkom modelu je da koncentracija $\bullet\text{OH}$ -radikala koji nastaju na površini poluprovodnika mora biti konstantna i da je $\bullet\text{OH}$ -radikal primarni oksidans u fotokatalitičkom sistemu. Ovi uslovi se postižu u slučajevima kada se masena koncentracija fotokatalizatora i intenzitet zračenja održavaju konstantnim.

Prema ovom kinetičkom modelu, brzina reakcije R ($\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$) je proporcionalna stepenu pokrivenosti površine fotokatalizatora organskim supstratom, što je prikazano jednačinom 2.6 (Malato i dr., 2009):

$$R = -dc/dt = k\theta = kKc_0/(1+Kc_0) \quad \{2.6\}$$

gde su: k – konstanta brzine reakcije (mol/(dm³ min)); K – ravnotežna konstanta adsorpcije (dm³/mol); c_0 – početna koncentracija supstrata (mol/dm³); θ – stepen pokrivenosti površine fotokatalizatora supstratom.

Većina autora se slaže da, sa manjim varijacijama, fotomineralizacija organskih polutanata može da se predstavi Langmuir-Hinshelwood-ovim kinetičkim modelom i to u četiri slučaja:

- kada se reakcija odvija između dve adsorbovane supstance;
- kada se reakcija odvija između radikala u rastvoru i adsorbovanog supstrata;
- kada se reakcija odvija između radikala vezanog na površini fotokatalizatora i supstrata u rastvoru; i
- kada se reakcija odvija sa obe specije u rastvoru (Malato i dr., 2009).

Transformacijom jednačine 2.6 dobija se linearna zavisnost recipročne vrednosti početne brzine reakcije od recipročne vrednosti početne koncentracije supstrata (jednačina 2.7):

$$1/R = -dt/dc = 1/k + 1/kKc_0 \quad \{2.7\}$$

Integracijom jednačine 2.6 u intervalu koncentracija od c_0 do c i u vremenskom intervalu od 0 do t , dobija se sledeći izraz (jednačina 2.8):

$$\ln(c_0/c) + K(c_0 - c) = kKt \quad \{2.8\}$$

Jednačina 2.8 predstavlja zbir kinetičkih jednačina reakcija prvog i nultog reda. Ukupna brzina reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanta. Pri nižim početnim koncentracijama supstrata drugi član postaje zanemarljivo mali i tada dobijamo jednačinu 2.9:

$$\ln(c_0/c) = k't \quad \{2.9\}$$

pri čemu je $k' = kK$ i predstavlja prividnu konstantu brzine reakcije pseudo-prvog reda (Turchi i Ollis, 1990). Pri višim početnim koncentracijama reaktanta, pri kojima

se postiže zasićenje površine fotokatalizatora (kada je $Kc_0 \gg 1$) jednačina 2.6 se pojednostavljuje do izraza za konstantu brzine reakcije nultog reda (jednačina 2.10):

$$-dc/dt = k \quad \{2.10\}$$

Vreme poluživota ($t_{1/2}$) reaktanata reakcija prvog reda je predstavljeno jednačinom 2.11 (Sornalingam i dr., 2016):

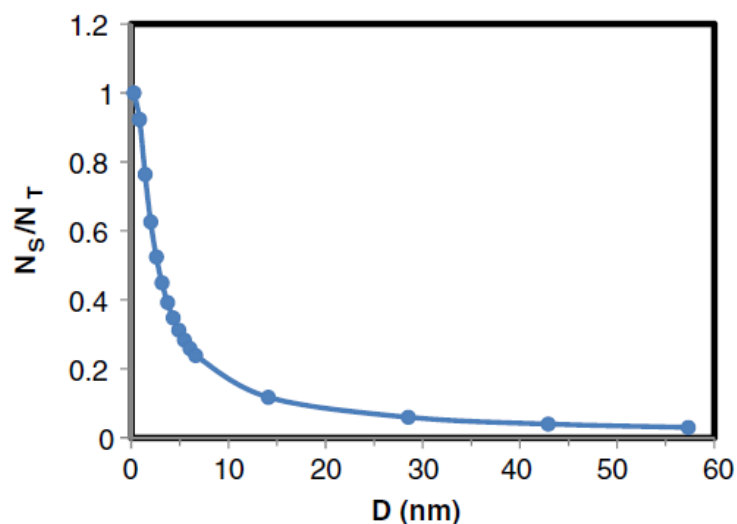
$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad \{2.11\}$$

2.3. Uloga nanočestica u fotokatalitičkim procesima

Nanočestični fotokatalizatori su ultra male poluprovodničke čestice sa veličinama od svega nekoliko nm. Poslednjih 30 godina fotohemija poluprovodničkih nanočestica predstavlja oblast fizičke hemije koja se najbrže razvija zahvaljujući jedinstvenim fotohemijskim i fotokatalitičkim osobinama nanočestica (Henglein, 1997). Većina nanomaterijala je pronašla veliku primenu u heterogenim fotokatalitičkim procesima, s obzirom na multidisciplinarnost oblasti, kao i zbog višenamenskog karaktera nanomaterijala (Colmenares i dr., 2009). Idealan fotokatalizator treba da poseduje sledeće osobine: (a) veliku specifičnu površinu; (b) odgovarajuću energiju procepa da bi mogao da se aktivira sunčevim zračenjem; (c) energiju procepa koja odgovara vrednostima redoks potencijala ciljnih polutanata; (d) dugo vreme poluživota nosilaca naelektrisanja; i (e) dobru fotohemijsku stabilnost i mogućnost ponovnog korišćenja (Gu i dr., 2016). Isto tako, osobine koje čine poluprovodnike dobrim kandidatima za fotokatalizatore u procesima fotokatalitičke razgradnje su: (a) niska cena; (b) netoksičnost; (c) treba da imaju veliku specifičnu površinu; (d) da imaju širok apsorpcioni spektar sa visokim apsorpcionim koeficijentom; (e) da imaju osobine koje mogu biti modifikovane sa smanjenjem veličine čestica, dopiranjem, senzitizerima i dr.; i (f) da sa produženom upotrebom ne gube fotokatalitičku aktivnost. Pored toga, filtriranjem i centrifugiranjem nakon procesa fotokatalitičke razgradnje, kao i imobilizacijom

nanočestica zadržava se u velikoj meri njihova aktivnost nakon nekoliko katalitičkih ciklusa (Chatterjee i Dasgupta, 2005).

Fotokatalizatori, kao što je već rečeno, mogu da sadrže metale, okside metala, sulfide metala i uopšte komponente koje mogu da menjaju i ubrzaju reakciju snižavajući energiju aktivacije reakcije do krajnjih proizvoda. S obzirom da su fotokatalizatori koji sadrže metale vrlo često veoma skupi i mogu da budu toksični za ljude i životnu sredinu, neophodno je smanjiti potrebnu količinu ovih materijala. Ukoliko je visok odnos površina/zapremina (A/V), male masene koncentracije fotokatalizatora mogu da budu jednako efikasne u hemijskim reakcijama, čineći proces ekonomičnim. Nanočestice veoma malih dimenzija obezbeđuju povećanje odnosa A/V , što proces fotokatalitičke reakcije vodi ka većoj efikasnosti. Ako se sa N_t označi ukupan broj atoma u čestici, a sa N_s broj atoma koji se nalaze na njenoj površini, onda visok odnos N_s/N_t je veoma važan faktor koji utiče na efikasnost čestice u procesu fotokatalitičke razgradnje, s obzirom na visok A/V odnos. Na slici 2.11 je prikazana promena odnosa N_s/N_t sa promenom veličine čestice (D) u slučaju nanočestice zlata i kao što se može videti sa smanjenjem veličine čestice, broj atoma koji se nalazi na površini ili odnos N_s/N_t se povećava (Moshfegh, 2009).



Slika 2.11. Promena odnosa N_s/N_t sa promenom veličine čestice (D) u slučaju nanočestica zlata (Moshfegh, 2009)

Specifična površina fotokatalizatora se definiše u kvadratnim metrima po gramu i uobičajeni opseg za komercijalne fotokatalizatore se kreće od 100 do 400 m^2/g . Specifična površina se računa prema jednačini 2.12 (Moshfegh, 2009):

$$\text{Specifična površina} = A / \rho V \quad \{2.12\}$$

gde je: ρ gustina čestice; A površina čestice; i V zapremina čestice.

Određivanje veličine nanočestica je veoma važno sa aspekta razumevanja njihovih svojstava i funkcija. Tačno merenje veličine nanočestica se može postići analizom slika dobijenih pomoću transmisiona elektronske mikroskopije, koja takođe obezbeđuje informacije o raspodeli veličine čestica. Prosečna veličina kristalita (d) se može dobiti pomoću Debye-Scherrer-ove jednačine (jednačina 2.13) i podataka dobijenih iz rendgenske strukturne analize:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \{2.13\}$$

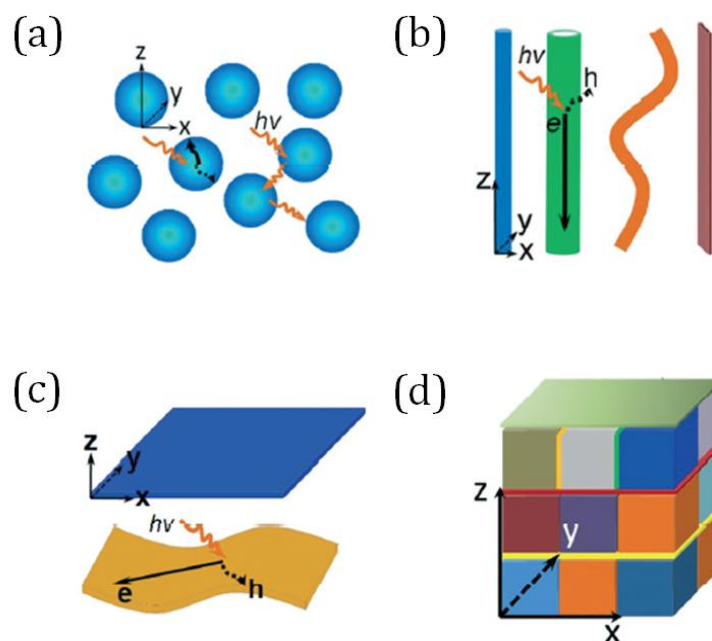
gde su: K konstanta koja se odnosi na oblik kristalita; λ talasna dužina X-zračenja ($\text{CuK}_{\alpha 1} = 0,15406$ nm); β širina pika difrakcije na polovini visine pika; i θ_B Bragg-ov difrakcioni ugao.

Metode laserske difrakcije i rasipanja su popularne za analizu mikrometarskih partikula (sa dimenzijom D) pre nego za određivanje veličine pojedinačnih čestica. Međutim, merenje specifične površine zasnovano na gasno-adsorpcionoj tehnici (najčešće N_2) na 77 K upotrebom Brunauer-Emmett-Teller-ove metode (BET metoda) se često primenjuje za procenu veličine nanočestica (Moshfegh, 2009).

Postoji nekoliko prednosti upotrebe nanočestičnih fotokatalizatora u procesu heterogene fotokatalize. Neke od njih su: (a) veća aktivnost (upotreba manje količine fotokatalizatora); (b) veća selektivnost (mala količina ili čak ni malo sporednih proizvoda i otpadnih materija); i (c) duži poluživot (smanjenje cene fotokatalizatora). Da bi se postigle nabrojane pozitivne osobine, čestice fotokatalizatora moraju biti uniformne po veličini, obliku, sadržaju i disperziji. U cilju postizanja uniformnosti, uslovi sinteze i odabir metode sinteze igraju značajnu ulogu. Naime, u upotrebi je nekoliko metoda sinteze nanočestica za katalitičke reakcije i one mogu da se klasifikuju kao fizičke i hemijske. Fizičke metode obuhvataju raspršivanje, isparavanje, pulsno-lasersko taloženje i implantaciju jona, dok hemijske metode obuhvataju sol-gel, koprecipitaciju, impregnaciju i hidrotermalnu sintezu (Moshfegh, 2009).

Poluprovodnici različite dimenzionalnosti (0D, 1D, 2D i 3D) su ispitivani kao fotokatalizatori (slika 2.12). Samostalne 0D nanočestice (slika 2.12a) su najčešće

upotrebljavane kao fotokatalizatori. Pod dejstvom zračenja u suspenziji nanočestica, zračenje se odbija i od prednje i od zadnje strane čestice, pri čemu se povećava efektivna dužina optičkog puta (slika 2.12a). Za razliku od 0D nanočestica, kod 1D nanočestice jedna njihova dimenzija može dostizati mikrometarske dimenzije, a nekad čak i duže veličine. Nanocevi, nanotube i nanovlakna su predstavnici ove vrste arhitekture (slika 2.12b). 2D nanomaterijali su materijali sa dve dimenzije izvan nanometarske skale, pri čemu su najčešći predstavnici nanoploče i nanofilmovi (slika 2.12c). U većini slučajeva nanoploče su pronašle primenu kao fotokatalizatori, isto kao i 1D nanostrukture. 3D nanomaterijali (slika 2.12d) se sastoje od 0D, 1D i 2D nanokomponenti, precizno i uređeno raspoređenih i poseduju osobine koje se ne mogu postići kod neuređenih i suspendovanih sistema (Li i Wu, 2015).



Slika 2.12. Nanočestice različitih dimenzionalnosti: 0D nanočestice (a); 1D nanostrukture (b); 2D nanoploče ili nanofilmovi (c); i 3D nanostrukture sačinjene od 0D, 1D i 2D nanokomponenti (d) (Li i Wu, 2015)

U principu je nemoguće pronaći fotokatalizator koji bi mogao da poseduje baš sve osobine idealnog fotokatalizatora i da pokaže dobru efikasnost u fotorazgradnji svih polutanata. ZnO i TiO₂ su dva najčešće upotrebljavana fotokatalizatora, upravo zbog njihove dobre stabilnosti, niske cene i činjenice da nisu toksični. Njihove osobine su upoređene i prikazane u tabeli 2.2 (Gu i dr., 2016).

Tabela 2.2. Poređenje osobina ZnO i TiO₂ kao fotokatalizatora (Gu i dr., 2016)

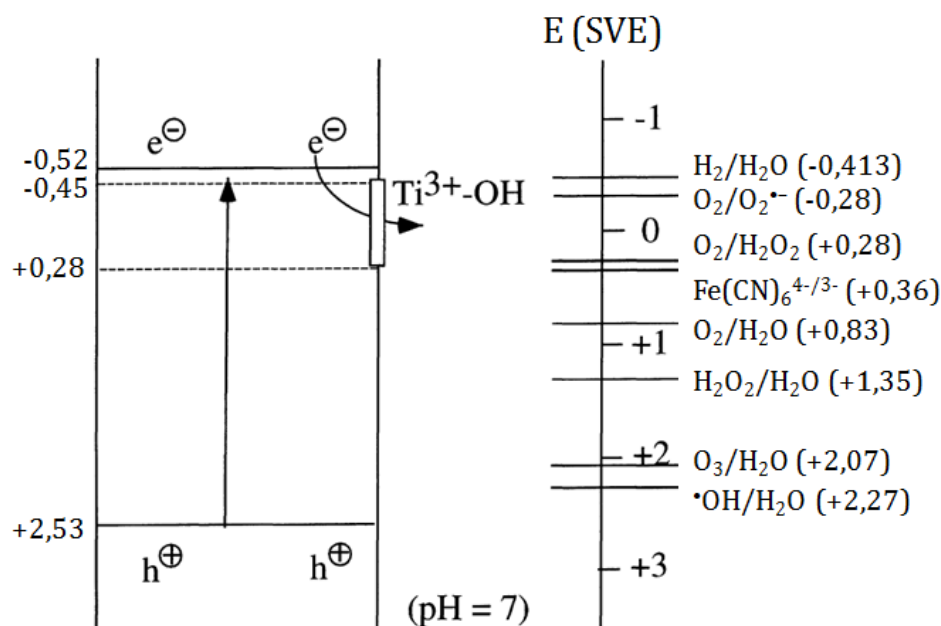
	ZnO	TiO ₂
Energija procepa (eV)	3,2	3,2 (anatas-faza) 3,0 (rutil-faza)
Pokretljivost naelektrisanja (cm²/(V s))	100	<1
Kristalna struktura	monokristali	polikristali
Rast kristala	anizotropno	izotropno
Površinska aktivnost	posredna	veoma izražena za anatas-fazu
Stabilnost	nije dobra	dobra

2.3.1. Fotokatalitička svojstva i primena TiO₂ u razgradnji aktivnih komponenata lekova

Heterogene fotokatalitičke reakcije sa TiO₂ kao fotokatalizatorom su veoma često upotrebljavani procesi za rešavanje problema u životnoj sredini, uključujući prečišćavanje vode i vazduha. Ovaj sistem se pokazao kao efikasan u razaranju mikroorganizama, kao što su bakterije (Ireland i dr., 1993) i virusi (Sjogren i Sierka, 1994), u inaktivaciji ćelija kancera (Cai i dr., 1992), za fotorazlaganje molekula vode u cilju nastanka vodonika (Wold, 1993), za fiksiranje azota (Schiavello, 1993), kao i u prečišćavanju naftnih mrlja (Nair i dr., 1993).

Naime, velika primenljivost TiO₂ je posledica njegove biološke i hemijske inertnosti, nije foto i hemijski korozivan, a isto tako je i jeftin (Chatterjee i Dasgupta, 2005; Colmenares i dr., 2009). Ipak, osnovni kriterijum da bi se za neki poluprovodnik moglo reći da je dobar fotokatalizator za fotokatalitičku razgradnju zagađujućih materija je da se redoks potencijal para H₂O/•OH nalazi unutar energetskog procepa materijala i da je stabilan duži vremenski period (Hoffmann i dr., 1995). Dijagram energetskog procepa TiO₂ pri pH 7 je prikazan na slici 2.13, pri čemu se može videti da potencijal fotogenerisanih šupljina iznosi +2,53 V u odnosu na SVE. Nakon reakcije šupljina sa vodom nastaju •OH-radikali, čiji redoks potencijal je nešto niži. Šupljine kao i •OH-radikali imaju potencijal koji je pozitivniji od potencijala koji poseduje ozon. Dalje, redoks potencijal za elektrone provodne zone iznosi -0,52 V i oni u principu u reakciji sa vodom mogu da grade vodonik-peroksid. Međutim, elektroni često bivaju „uhvaćeni“ i gube deo redukcione energije. Nakon što deo elektrona biva „uhvaćen“, ipak ostaje njihov dovoljan broj koja stupa u reakciju sa kiseonikom, pri čemu nastaju superoksidni radikal-anjoni ili H₂O₂. U zavisnosti od

realnih uslova, šupljine, $\bullet\text{OH}$ -radikali, superoksidni radikal, vodonik-peroksid i kiseonik igraju značajne uloge u mehanizmu razgradnje (Fujishima i dr., 2000).



Slika 2.13. Dijagram potencijala za različite redoks procese koji se odigravaju na površini TiO_2 pri pH 7 (Fujishima i dr., 2000)

Poznato je da su čestice oksida metala suspendovane u vodi amfoternog karaktera. U slučaju TiO_2 , glavna amfoterna grupa je titanolna grupa, $>\text{TiOH}$. Hidroksilne grupe na površini TiO_2 podležu sledećim kiselinsko-baznim ravnotežama (reakcije 2.12 i 2.13) (Hoffmann i dr., 1995):



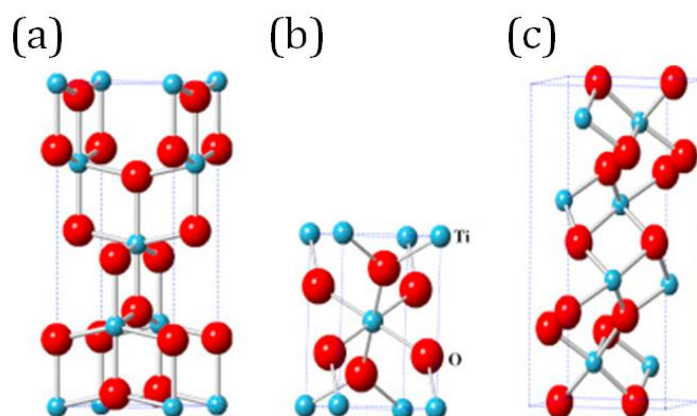
Kao što je već rečeno, $>\text{TiOH}$ predstavlja površinsku titanolnu grupu, $\text{p}K_{a1}$ je negativan logaritam prve kiselinske konstante za reakciju 2.12, a $\text{p}K_{a2}$ je negativan logaritam druge kiselinske konstante za reakciju 2.13. pH izoelektrične tačke (pH_{PZC} – eng. point zero charge) predstavlja polovinu zbira dve kiselinske konstante, kako je prikazano jednačinom 2.14 (Hoffmann i dr., 1995):

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = 1/2 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad \{2.14\}$$

U slučaju P25 pK_{a1} iznosi 4,5, a pK_{a2} 8, iz čega se prema jednačini 2.14 može izračunati pH_{PZC} koja iznosi 6,25 (Hoffmann i dr., 1995). Dakle, površina fotokatalizatora će biti pozitivno naelektrisana pri pH-vrednostima ispod pH_{PZC} , a negativna iznad pH_{PZC} . Stoga, u zavisnosti od pH i strukture AKL zavisice stepen adsorpcije na površini fotokatalizatora (Tong i dr., 2012). Odnos negativno naelektrisane i pozitivno naelektrisane površine čestice može se predstaviti Henderson–Hasselbalch-ovom jednačinom 2.15 (Park i dr., 2013):

$$\frac{[TiO^-]}{[TiOH_2^+]} = 10^{(pH - pH_{PZC})} \quad \{2.15\}$$

TiO_2 se javlja u prirodi u tri različite strukturne modifikacije: rutil, anatas i brukit (Mo i Ching, 1995; Pelaez i dr., 2012). Na slici 2.14 su prikazane kristalne strukture pomenutih modifikacija, a parametri kristalne rešetke, kao što su međuatomska rastojanja Ti–O i uglovi između veza O–Ti–O za sve tri pomenute strukturne modifikacije su prikazani u tabeli 2.3.



Slika 2.14. Kristalne strukture TiO_2 : rutil- (a), anatas- (b) i brukit-faza (c) (Etacheri i dr., 2015)

Tabela 2.3. Parametri kristalnih rešetki TiO₂ modifikacija (Mo i Ching, 1995)

	Rutil	Anatas	Brukit
Kristalna rešetka	tetragonalna	tetragonalna	ortorombična
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 4,5936$ $c = 2,9587$	$a = 3,784$ $c = 9,515$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,145$
Prostorna grupa	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Molekul/ćelija	2	4	8
Zapremina/molekul (Å³)	31,2160	34,061	32,172
Gustina (g/cm³)	4,13	3,79	3,99
Dužina veze Ti–O (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87~2,04
Ugao između veza O–Ti–O (°)	81,2 90,0	77,7 92,6	77,0~105

Rutil (slika 2.14a) i anatas (slika 2.14b) imaju tetragonalnu strukturu i sadrže šest, odnosno 12 atoma po jediničnoj kristalnoj ćeliji. U obe strukturne modifikacije, svaki atom Ti je koordinisan sa šest atoma O i svaki atom O je koordinisan sa tri atoma Ti. U slučaju pomenute dve modifikacije, oktaedar TiO₆ je „iskrivljen“ u maloj meri sa dve Ti–O veze koje su nešto duže od druge četiri i sa nekim od O–Ti–O uglova koji odstupaju od 90°. Pomenuto „iskrivljenje“ je izraženije u slučaju anatas modifikacije. Treća strukturna modifikacija, brukit, ima komplikovaniju strukturu (slika 2.14c). Naime, brukitna modifikacija ima osam jediničnih ćelija u ortorombičnoj ćeliji. Rastojanja između atoma O–Ti–O, kao i uglovi između veza su veoma slični onima u druge dve modifikacije. Glavna razlika se sastoji u tome da u brukitnoj modifikaciji postoji šest različitih Ti–O veza čije su dužine u opsegu od 1,87 do 2,04 Å. Shodno tome, postoji 12 različitih uglova između veza u okviru O–Ti–O u opsegu od 77 do 105°.

Rutil je termodinamički najstabilnija faza (za oko 1,2–2,8 kcal/mol stabilnija od anatas-faze) (Chatterjee i Dasgupta, 2005). Sve tri faze TiO₂ se mogu dobiti sintezom u laboratorijskim uslovima, pri čemu se metastabilne faze anatas i brukit kalcinacijom mogu prevesti u rutil-fazu (Pelaez i dr., 2012). Transformacija iz rutil- u anatas-fazu je moguća kalcinacijom na temperaturama od 700–1000 °C, u zavisnosti od veličine kristala, kao i sadržaja nečistoća. Energija procepa za rutil-fazu iznosi 3,0 eV, za anatas-fazu 3,2 eV i brukitnu fazu ~3,2 eV (Chatterjee i Dasgupta, 2005; Pelaez i dr., 2012). Manja energija procepa za rutil-fazu ukazuje na mogućnost da veći deo sunčevog zračenja može da izazove razdvajanje naelektrisanja.

Anatas-faza je stabilna na nižim temperaturama sa kristalitima u obliku piramide, dok rutil-faza ima kristalite u obliku iglica i dominantna je pri višim temperaturama sinteze. Anatas-faza poseduje manju gustinu u poređenju sa rutil-fazom ($3,89 \text{ g/cm}^3$ za anatas-fazu, odnosno $4,26 \text{ g/cm}^3$ za rutil-fazu), što za posledicu ima značajne razlike u fizičkim osobinama ove dve faze. Rutil-faza pokazuje apsorpciju u bliskoj UV oblasti zračenja (350–400 nm), što predstavlja oko 4% sunčevog zračenja. Anatas-faza TiO_2 ima poželjne osobine kao što su hemijska stabilnost, dostupnost i aktivnost kao fotokatalizator u fotokatalitičkim procesima (Chatterjee i Dasgupta, 2005).

Brukit je najređi prirodni polimorf TiO_2 . Za razliku od anatas- i rutil-faze, koje se mogu sintetisati različitim metodama, pri čemu se kao prekursori mogu koristiti neorganska ili organska titanijumova jedinjenja, brukitna faza se ponekad javlja kao sporedni proizvod sinteze, pored anatas- i/ili rutil-faze. Zapravo, brukitna faza se dobija iz vodenog ili organskog rastvora, hidrotermalnom metodom na visokim temperaturama i pritiscima. Brukitna faza je termodinamički metastabilna i poseduje gustinu od oko $4,13 \text{ g/cm}^3$ (Li i Ishigaki, 2004). Zbog otežane sinteze čiste brukitne faze, mnogo je manje izučavana u poređenju sa druge dve faze. Međutim, zainteresovanost za ovaj prirodni polimorf TiO_2 je porasla zbog činjenice da može da bude dobar kandidat za fotokatalizatora u procesima fotokatalitičke razgradnje (Di Paola i dr., 2013). Li i dr. (2004a) su sintetisali čistu brukitnu fazu na temperaturi od $70 \text{ }^\circ\text{C}$ i pri normalnom pritisku u reakciji između uree i titanijum(III)-hlorida. Navedeni autori su našli da je brukitna faza stabilna do $500 \text{ }^\circ\text{C}$, a na višim temperaturama direktno prelazi u rutil-fazu.

Veliki broj istraživača je poredio efikasnost različitih modifikacija TiO_2 u razgradnji AKL (Sarkar i dr., 2014). Doll i Frimmel (2005) su ispitivali fotokatalitičku razgradnju klorofibrčne kiseline, karbamazepina i iomeprola primenom P25 i TiO_2 Hombikat UV100 i našli su da je P25 efikasniji od TiO_2 Hombikat UV100 u razgradnji klorofibrčne kiseline i karbamazepina, dok se u slučaju iomeprola TiO_2 Hombikat UV100 pokazao kao efikasniji. Takođe, Hu i dr. (2007) su ispitivali efikasnost P25, TiO_2 Hombikat UV100 i TiOksida u razgradnji sulfonamida. Nađeno je da je znatno veća efikasnost razgradnje postignuta primenom P25, koji sadrži anatas- i rutil-fazu, u odnosu na TiO_2 Hombikat UV100 koji se sastoji samo od anatas-faze i TiOksida, koji predstavlja čistu rutil-fazu TiO_2 (Hu i dr., 2007). Pored toga, Achilleos i dr. (2010) su

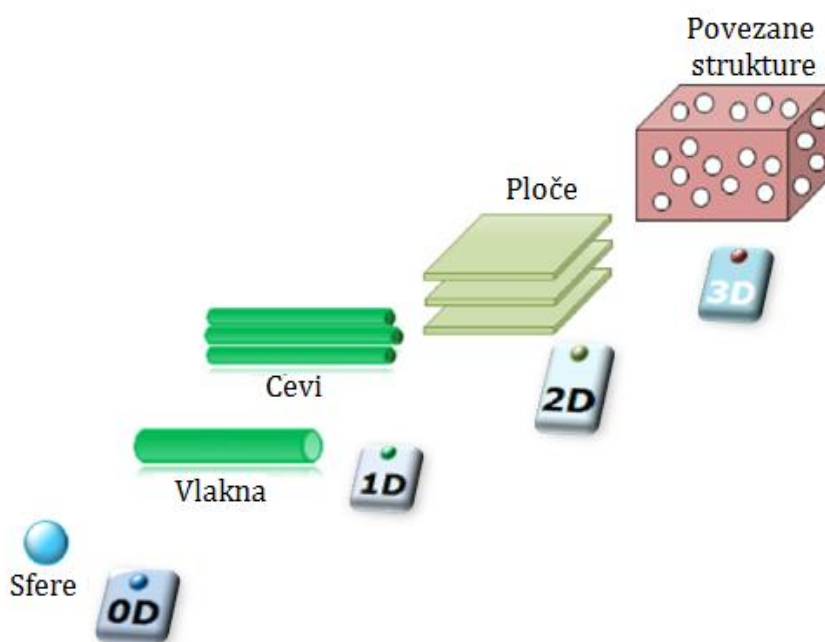
upoređivali efikasnost šest komercijalnih fotokatalizatora u razgradnji diklofenaka, među kojima su P25 i TiO₂ Hombikat UV100 pokazali najveću fotokatalitičku efikasnost. Objašnjenje za ovakve rezultate autori pronalaze u činjenici da P25 ima manju brzinu rekombinacije parova e⁻ i h⁺, što povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje, dok je značajna efikasnost TiO₂ Hombikat UV100 posledica brzog transfera e⁻, koji je karakterističan za anatas-fazu. Do istog zaključka su došli Xekoukoulotakis i dr. (2011) koji su ispitivali efikasnost šest komercijalnih TiO₂ fotokatalizatora u razgradnji sulfametoksazola, pri čemu su našli da je P25 najefikasniji. Objašnjenje za ovakav rezultat je nađeno u činjenici da je na površini P25 manja rekombinacija parova e⁻ i h⁺ u odnosu na druge TiO₂ nanoprahove. Abramović i dr. (2011) su upoređivali efikasnost TiO₂ (P25 i Wackherr) u razgradnji metoprolol-tartarata primenom različitih eksperimentalnih uslova i nađeno je da se TiO₂ Wackherr pokazao kao efikasniji fotokatalizator, što su autori objasnili kao posledicu višeg stepena rasejanja zračenja u slučaju P25, kao i zbog povratnih reakcija koje su značajnije u slučaju P25.

Kao i kod drugih poluprovodnika, kako je napred bilo navedeno, na fotokatalitičku aktivnost TiO₂ značajno utiče kristaličnost, sastav faza, morfologija (oblik čestica), veličina kristalita, topografija površine (poroznost, neravnine na površini), energija procepa i drugo. Sve ove osobine zavise od procesa sinteze u slučaju TiO₂ praha, kao i od primenjene tehnike depozicije u slučaju TiO₂ u obliku filma (Bensouici i dr., 2016). Osnovna prepreka u primeni TiO₂ je da za aktivaciju može da se koristi samo mali deo sunčevog spektra koji je u UV regionu (Li i Wu, 2015). Pored vidljivog zračenja koje čini 46%, infracrveno zračenje čini 47% sunčevog spektra koje ostaje neiskorišćeno (Rehman i dr., 2009). Zato je velika pažnja posvećena u prošloj deceniji modifikaciji fotokatalizatora kako bi njihov energetski procep odgovarao energiji sunčevog zračenja i kako bi primenom pomenutog zračenja došlo do razdvajanja naelektrisanja sa dobrom efikasnošću (Chatterjee i Dasgupta, 2005; Malato i dr., 2009; Pelaez i dr., 2012; Lee i Park, 2013). Na slici 2.15 su pored navedenih prikazana i druga ograničenja u primeni TiO₂ nanočestica u procesima fotokatalitičke razgradnje (Dong i dr., 2015).



Slika 2.15. Ograničenja u primeni TiO_2 nanočestica u procesima fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata (Dong i dr., 2015)

Na slici 2.16 su prikazane strukture TiO_2 različitih dimenzionalnosti. Naime, TiO_2 može da postoji u nultoj nanodimenziji (sfere), zatim kao jednodimenzionalni (vlakna, šipke i cevi), dvodimenzionalni (nanoploče) i trodimenzionalni TiO_2 (povezane strukture) nanomaterijali (Lee i Park, 2013).



Slika 2.16. TiO_2 strukture različitih dimenzionalnosti (Lee i Park, 2013)

Razvijene su različite metode u cilju povećanja efikasnost TiO_2 . One se mogu podeliti na morfološke modifikacije, koje mogu dovesti do povećanja specifične površine i poroznosti i hemijske modifikacije koje podrazumevaju inkorporaciju dodatnih komponenata u strukturu TiO_2 (Pelaez i dr., 2012). Sve modifikacije imaju za cilj povećanje efikasnosti procesa razgradnje organskih polutanata, kompletnu razgradnju polutanata, bolju apsorpciju vidljivog zračenja, povećanje stabilnosti i reproduktivnosti, kao i povećanu mogućnost recikliranja i ponovnog korišćenja TiO_2 (Dong i dr., 2015).

U cilju povećanja efikasnosti TiO_2 kao fotokatalizatora u realnim uslovima primenom sunčevog zračenja, izvodi se:

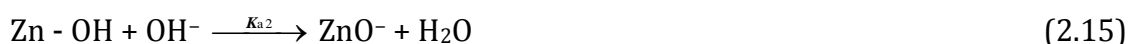
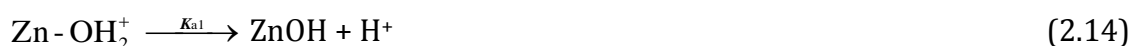
- dopiranje i modifikacija TiO_2 i
- kuplovanje TiO_2 sa fotosenzitizerima (Malato i dr., 2009).

2.3.2. Fotokatalitička svojstva i primena ZnO u razgradnji aktivnih komponenata lekova

ZnO je materijal koji je pronašao veliku primenu u sistemu zaštite životne sredine zbog svojih jedinstvenih osobina, kao što je širina energetske procepa koja omogućava apsorpciju zračenja u bliskoj UV oblasti, zatim jaka moć oksidacije i dobre fotokatalitičke osobine (Lee i dr., 2016). ZnO je, generalno, kategorisan kao netoksičan materijal. Ne izaziva iritaciju očiju i kože i nema podataka o kancerogenosti, genotoksičnosti i reproduktivnoj toksičnosti kod ljudi. Međutim, udisanje ili ingestija mogu da izazovu cinkovu groznicu, čiji su simptomi drhtavica, kašalj i bolovi u grudima. Iz tog razloga treba obratiti posebnu pažnju pri sintezi, pakovanju, transportu i uopšte rukovanju sa ZnO. ZnO poseduje specifične optičke, električne i termičke osobine i zbog toga je veoma atraktivan materijal za različite primene. Ima visok indeks refrakcije (1,95–2,10) što ga čini dobrim pigmentom i stabilan je na visokim temperaturama (~ 1800 °C). Tetraedarska koordinacija u kristalu cinka rezultuje u necentrosimetričnoj strukturi i kao posledica toga ZnO može da se koristi kao piezoelektrični i piroelektrični materijal. ZnO može da poseduje i feromagnetne osobine, kada se dopira sa feromagnetnim ili paramagnetnim elementima kao što su Fe, Co, Ni ili Mn, Cr i Li ili nemagnetnim

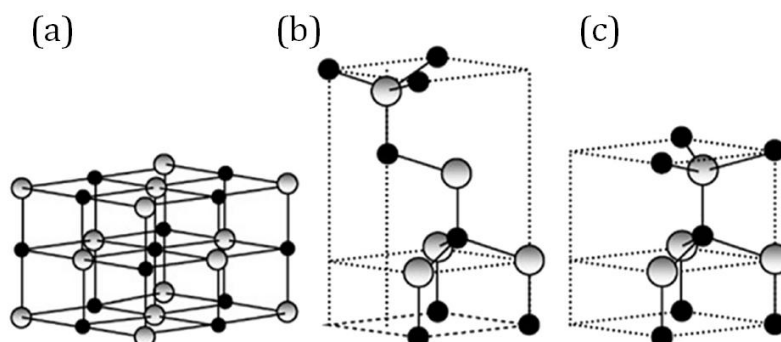
elementima kao što su Ti, V i Cu. Kristali ZnO su termohromni, pri čemu se boja kristala menja od bele do žute sa povećanjem temperature do $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ i zatim od žute ka belo, prilikom hlađenja. Ova pojava je verovatno posledica pojave defekata u kristalnoj strukturi pri gubitku kiseonika i nastanka nestehiometrijskog Zn_{1+x}O , pri čemu x raste sa porastom temperature (Moezzi i dr., 2012).

Kao i u slučaju TiO_2 , ZnO ima amfoterni karakter, tj. u zavisnosti od pH-vrednosti sredine menja se naelektrisanje površine ZnO. U reakcijama 2.14 i 2.15 je prikazana kiselo-bazna ravnoteža ZnO (Degen i Kosec, 2000).



$\text{p}K_{a1}$ i $\text{p}K_{a2}$ vrednosti za ZnO iznose 7,6, odnosno 11. Na osnovu jednačine 2.14, pH_{PZC} ZnO iznosi 9,3 (Comparelli i dr., 2005), što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Parks, 1964).

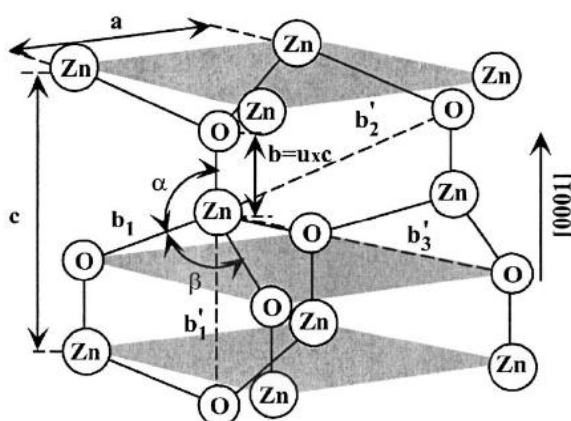
ZnO se javlja u tri kristalne strukture: heksagonalna - vurcitna, kubična i najređa kubična struktura tipa - NaCl (slika 2.17) (Lee i dr., 2016).



Slika 2.17. Strukturni modeli ZnO: kubični - tip NaCl (a), kubični - tip cink blende (b) i heksagonalni vurcitni (c) (Lee i dr., 2016)

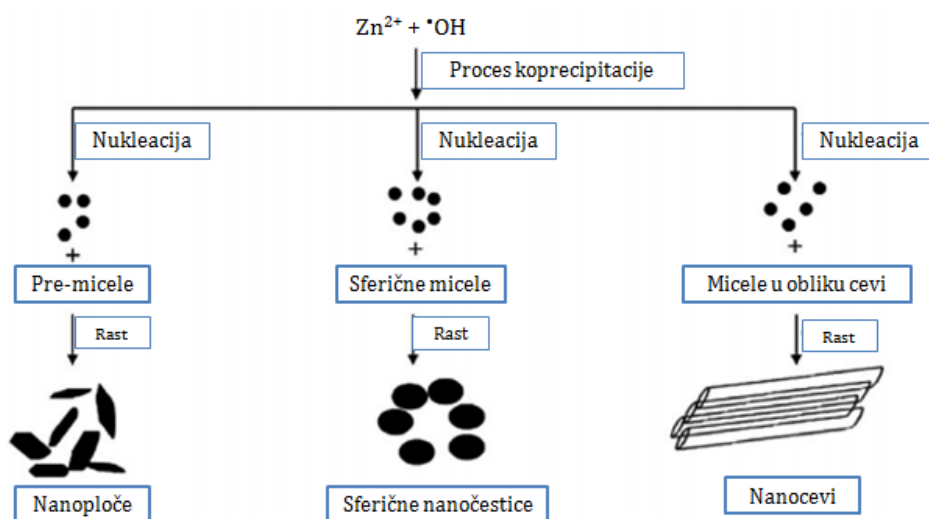
Pri normalnim uslovima, termodinamički najstabilnija struktura je vurcitna, kubična struktura je metastabilna, dok je kubična tipa - NaCl stabilna jedino na visokim pritiscima (Özgür i dr., 2005). ZnO najčešće kristališe u vurcitnoj strukturi, koja poseduje prostornu grupu $P63mc$ (Coleman i Jagadish, 2006), pri čemu vrednosti parametara kristalne rešetke, a i c , imaju vrednosti $3,252\text{ \AA}$, odnosno $5,213\text{ \AA}$

(Reynolds i dr., 1996). Na slici 2.18 je prikazana vurcitetna heksagonalna struktura ZnO koja se karakteriše već pomenutim parametrima a i c , a čiji odnos c/a iznosi 1,633 (Özgür i dr., 2005). U vurcitetnoj strukturi svaka sub-rešetka sadrži četiri Zn^{2+} , koji su okruženi sa četiri O^{2-} i obrnuto, formirajući na krajevima tetraedar (Coleman i Jagadish, 2006).



Slika 2.18. Šematski prikaz vurcitetne strukture ZnO (Özgür i dr., 2005)

Morfologija čestica ZnO se može kontrolisati primenom različitih postupaka sinteze, uslova sinteze, prekursora, pH-vrednosti ili koncentracije reaktanata (Moezzi i dr., 2012). Na slici 2.19 je prikazan mehanizam formiranja ZnO sa različitim morfologijama.



Slika 2.19. Mehanizam formiranja ZnO nanostrukture sa različitim morfologijama (Kumar i Rao, 2015)

ZnO poseduje energetski procep od oko 3,2 eV (tabela 2.2) i veliku energiju ekscitacije od ~60 meV na sobnoj temperaturi (Özgür i dr., 2005). Naime, literaturni podaci pokazuju neslaganje što se tiče vrednosti energije procepa ZnO (od 3,1 do 3,3 eV). Međutim, kod većine optičkih metoda koje se koriste u cilju određivanja energije procepa, rezolucija metode ne daje mogućnost razlikovanja vrednosti energija od 0,2 eV. Razlike u energiji procepa su uglavnom primećene u slučaju ZnO na tankom filmu, međutim, nađeno je da se vrednosti razlikuju i za pojedinačne kristale i to 3,1, 3,2 i 3,3 eV. Što se tiče razlika u energijama procepa za ZnO filmove, one mogu biti posledica naprezanja usled rasta kristala ili naprezanja usled termalnog širenja, kao i usled prisustva dopirajućih jona (Srikant i Clarke, 1998) i sopstvenih defekata (Šćepanović i dr., 2011). Tako, na primer, energija procepa ZnO se može menjati mešanjem sa MgO ili CdO. U slučaju dodatka jona Mg(II) povećava se energetski procep ZnO, dok dodatak Cd(II)-jona smanjuje vrednost energetskog procepa (Janotti i Van de Walle, 2009). Da bi se objasnila pojava različitih energija procepa kod pojedinačnih kristala, Srikant i Clarke (1998) su izveli nekoliko optičkih merenja primenom refleksione i transmisione apsorpcione spektroskopije, spektroskopske elipsometrije, infracrvene spektroskopije i fotoluminescencije, za dva različita ZnO (jedan beli i jedan žuti prah) i nađeno je da je konzistentna vrednost 3,3 eV, međutim vrednost od 3,15 eV je dominantna vrednost, pri odgovarajućim uslovima merenja.

Velika pažnja je usmerena na razgradnju polutanata primenom fotokatalitičke razgradnje sa ZnO kao fotokatalizatorom, s obzirom da ima veoma sličnu energiju procepa sa energijom procepa TiO₂ i stoga se i očekuje veoma slična fotokatalitička aktivnost pomenuta dva materijala (Li i dr., 2014; Kumar i Rao, 2015; Lee i dr., 2016). Na fotokatalitičku aktivnost ZnO utiče veliki broj faktora, kao što su specifična površina, čistoća pojedinačnih faza, veličina kristala, metoda sinteze, kao i vrsta i koncentracija dopirajućih jona (Etacheri i dr., 2012). Uglavnom, strukturne osobine nanoprahova, kao što su kristaličnost, morfologija, veličina kristala, elektronska struktura, kao i površinski defekti razlikuju se u odnosu na fotokatalizatore sa većim dimenzijama (Wu i Huang, 2010). Na primer, nanostrukturni oblici ZnO ne obezbeđuju samo veću specifičnu površinu i katalitičku aktivnost, već se povećava i njihov efektivni energetski procep, kada je dimenzija kristala ispod vrednosti kritičnog radijusa od oko 50 nm (Mirzaei i dr., 2016). Na primer, oko 50% ciprofloksacina je uklonjeno primenom samo 20 mg/dm³ nano ZnO (El-Kemary i dr.,

2010), kao i 75% tetraciklina i 24% ibuprofena primenom 20 mg/dm³ nano ZnO (Choina i dr., 2015). U slučaju nano ZnO, rekombinacija parova elektron–šupljina je manja nego u slučaju ZnO u mikrodimezijama, s obzirom da fotokatalizatori u nanodimezijama poseduju veći broj defekata i kiseoničnih šupljina na površini fotokatalizatora (Wang i dr., 2009; Wu i Huang, 2010), koji u fotokatalitičkim reakcijama postaju hvatači fotogenerisanih elektrona (Lee i dr., 2016). Takođe, temperatura kalcinacije je faktor koji utiče na morfologiju, količinu površinskih hidroksilnih grupa, kao i aktivnost ZnO. Na višim temperaturama, kristali imaju tendenciju ka aglomeraciji, što posledično smanjuje specifičnu površinu i samim tim utiče i na efikasnost fotokatalitičke razgradnje (Kong i dr., 2010).

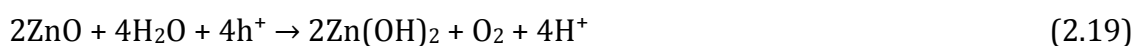
U velikom broju istraživanja se ZnO pokazao efikasnijim od TiO₂ u fotokatalitičkoj razgradnji organskih polutanata kao npr. tetraciklina (Palominos i dr., 2009), amoksicilina, ampicilina i kloksacilina (Elmolla i Chaudhuri, 2010), kao i fenola i rezorcinola (Sin i dr., 2013a). Kao što je prikazano u tabeli 2.2, pokretljivost elektrona unutar kristala ZnO je oko 100 puta veća nego u slučaju TiO₂ i stoga je migracija parova e⁻-h⁺ na površinu mnogo jednostavnija u slučaju ZnO, što je svakako važan parametar koji utiče na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje (Gu i dr., 2016). Nedostatak ZnO kao fotokatalizatora je da podleže fotokoroziji i u kiseloj i u baznoj sredini što je posledica samooksidacije (Comparelli i dr., 2005; Gu i dr., 2016). Isto tako, rastvara se pri niskim, ali i visokim pH-vrednostima sredine, što rezultuje u smanjenoj fotokatalitičkoj aktivnosti (Sapkal i dr., 2012). Uglavnom se uticaj pH-vrednosti na fotokatalitičku razgradnju organskih jedinjenja u prisustvu ZnO može dovesti u vezu sa uspostavljanjem kiselo-bazne ravnoteže koja zavisi od hemije površine ZnO u vodi. Usled snižavanja pH-vrednosti može doći do smanjenja efikasnosti razgradnje usled pomenute fotokorozije koja je indukovana samooksidacijom (reakcija 2.16), kao i usled sklonosti ZnO da se rastvara (reakcija 2.17) (Comparelli i dr., 2005).



Pored toga, u baznoj sredini, ZnO može takođe podleći rastvaranju prema reakciji 2.18 (Comparelli i dr., 2005):



Nadalje, pod uticajem UV zračenja moguće je stvaranje fotokatalitički inertnih površinskih slojeva (reakcija 2.19), što se javlja i u vodenoj sredini (Comparelli i dr., 2005).

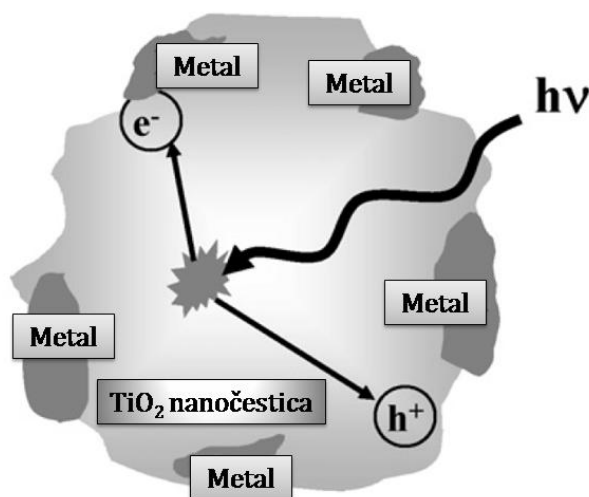


Otpornost ZnO na fotokoroziju može se postići oblaganjem ZnO tankim slojem TiO₂ ili SnO₂ (Gu i dr., 2016).

Najveće ograničenje pri primeni ZnO kao fotokatalizatora predstavlja brza rekombinacija fotogenerisanih elektrona i šupljina, kao i već pomenuta, fotokorozija. Stoga, neophodno je izvoditi modifikacije ZnO u cilju što bolje aktivnosti ZnO primenom vidljivog zračenja zbog čega bi bio odgovarajući fotokatalizator za primenu u zaštiti životne sredine (Mirzaei i dr., 2016).

2.3.3. Metode za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti TiO₂ i ZnO

Modifikacija površine metalima. Metali kao što su: Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Rh i Pd, mogu da se upotrebljavaju za modifikovanje površine TiO₂, s obzirom na to da je njihov Fermijev nivo niži od Fermijevog nivoa TiO₂ i kao posledica toga elektroni ekscitovani zračenjem mogu da pređu iz provodne zone TiO₂ na česticu metala koja se nalazi na njegovoj površini (slika 2.20). Na taj način smanjuje se rekombinacija parova e⁻-h⁺, povećava se razdvajanje naelektrisanja, što vodi ka većoj efikasnosti procesa razgradnje (Malato i dr., 2009; Dong i dr., 2015).



Slika 2.20. Prelazak e^- iz provodne zone TiO_2 na česticu metala (Malato i dr., 2009)

Postoji nekoliko metoda koje se koriste za depoziciju metala na površini TiO_2 , kao što su impregnacija, fotodepozicija i depozicija–precipitacija. Veoma važan parametar je koncentracija metala, s obzirom da koncentracija veća od optimalne može da smanji apsorpciju fotona od strane čestica TiO_2 , kao i to da može da postane centar rekombinacije parova e^-h^+ , što sve ima negativan uticaj na fotokatalitičku efikasnost modifikovanih nanoprahova (Malato i dr., 2009).

Dopiranje jonima. Primarna svrha dopiranja jonima je smanjenje rekombinacije parova e^-h^+ , kao i mogućnost apsorpcije vidljivog zračenja. Dopanti se klasifikuju na jone metala (prelazne i plemenite metale) i jone nemetala (Rehman i dr., 2009; Park i dr., 2013). Dopiranje jonima prelaznih metala, kao i jonima metala retkih zemalja se radi u cilju proširenja apsorpcije TiO_2 u vidljivi deo spektra. Joni metala se inkorporiraju u rešetku TiO_2 i na taj način se stvara energetski nivo „nečistoće“ (reakcije 2.20 i 2.21) (Malato i dr., 2009).



pri čemu je M metal, a M^{n+} dopirajući metalni jon.

Transfer elektrona (šupljina) između jona metala i TiO_2 može da smanji rekombinaciju parova e^-h^+ i to tako što jon metala može biti hvatač elektrona (reakcija 2.22) ili hvatač šupljina (reakcija 2.23):

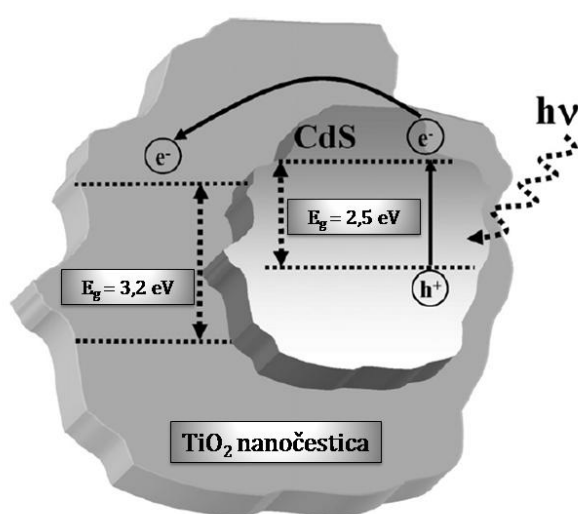


Energetski nivo $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ bi trebao da bude manje negativan od provodne zone TiO_2 , a energetski nivo $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ manje pozitivan od valentne zone TiO_2 . S obzirom da se fotokatalitička reakcija odigrava kada nastali e^- i h^+ stignu do površine čestice, transport naelektrisanja je jednako važan kao i njihova rekombinacija. Stoga, dopiranje metalnim jonima može da se izvodi blizu površine čestice TiO_2 u cilju boljeg transfera naelektrisanja. S druge strane, u slučaju dopiranja jonima metala u unutrašnjosti čestice, metalni joni mogu da budu centri rekombinacije jer je transport naelektrisanja do površine otežan. Iz tog razloga, veoma je važno odrediti optimalnu koncentraciju dopirajućeg metalnog jona, iznad koje se, kao posledica povećane rekombinacije parova e^-h^+ , smanjuje fotokatalitička aktivnost (Malato i dr., 2009).

Kao što je već rečeno, pored dopiranja metalima, i nemetali mogu da se koriste kao dopanti. Naime, dopiranje nemetalima (N, F, C, S, itd.) može da poveća aktivnost u vidljivom delu spektra. Za razliku od metalnih jona, anjoni nemetala u manjoj meri formiraju centre rekombinacije i češće imaju pozitivan uticaj na fotokatalitičku efikasnost (Malato i dr., 2009). Azot vrlo lako može da se inkorporira u strukturu ZnO i TiO_2 kao posledica slične veličine atoma sa kiseonikom, niske energije jonizacije i velike stabilnosti (Pelaez i dr., 2012). Takođe, ugljenik kao dopant pokazuje pozitivan uticaj na efikasnost TiO_2 primenom vidljivog zračenja (Sakthivel i Kisch, 2003). Od svih TiO_2 nanomaterijala dopiranih nemetalima, TiO_2 dopirani N i C su pokazali superiornu fotokatalitičku aktivnost uz primenu vidljivog zračenja (Dong i dr., 2015). Šojić i dr. (2010) su ispitivali efikasnost TiO_2 dopiranog gvožđem, kao i azotom u razgradnji odabranih herbicida primenom vidljivog zračenja. Nađeno je da se TiO_2 dopiran azotom pokazao kao efikasniji u razgradnji svih ispitivanih herbicida u odnosu na nedopiran TiO_2 , dok se TiO_2 dopiran gvožđem nije pokazao efikasnijim od nedopiranog TiO_2 , što svakako ukazuje i na značajan uticaj strukture na efikasnost procesa razgradnje.

Kompozitni (kuplovani) poluprovodnici. Kuplovanje poluprovodnika je još jedna metoda kojom se povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje polutanata. Kuplovanje poluprovodnika može da ima pozitivan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, a kao posledica širenja opsega apsorpcije zračenja, povećanja razdvajanja

naelektrisanja, smanjenja rekombinacije naelektrisanja, kao i sprečavanja fotokorozije poluprovodnika sa manjim energetske procepom (Li i Wu, 2015). Naime, kompozit se priprema od jednog poluprovodnika sa većim energetske procepom i drugog sa manjim, koji ima negativniju provodnu zonu. Elektroni provodne zone poluprovodnika sa manjim energetske procepom prelaze na poluprovodnik sa većim energetske procepom i na taj način se povećava razdvajanje naelektrisanja i sprečava njihova rekombinacija, kao što je prikazano na slici 2.21 (Malato i dr., 2009).

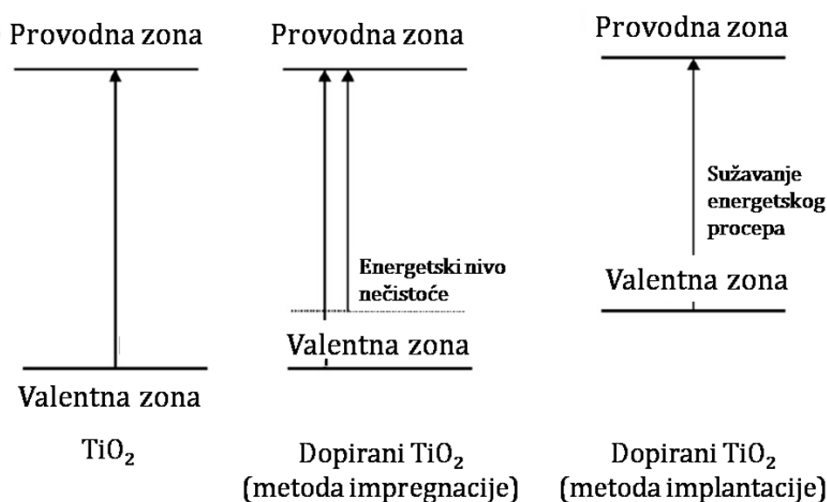


Slika 2.21. Ekscitacioni proces u kompozitnom poluprovodniku TiO₂/CdS (Malato i dr., 2009)

Uspešno kuplovanje poluprovodnika može da se postigne ako poluprovodnici nisu podložni fotokoroziji, ako poluprovodnik sa manjim energetske procepom može da se ekscituje sa energijom vidljivog zračenja, pri čemu je neophodno da je provodna zona poluprovodnika sa manjim energetske procepom negativnija, kao i da prelazak elektrona sa jednog poluprovodnika na drugi mora biti brz i efikasan proces (Malato i dr., 2009).

Implantacija metalnih jona. Prema ovoj metodi TiO₂ se bombarduje jonima prelaznih metala (kao što su Cr, Fe, Ni, V), koji su ubrzani primenom visokog napona i na taj način se menja elektronska struktura TiO₂ i pomera se aktivnost u vidljivi deo spektra do 600 nm. Ono što je veoma značajno je da se prilikom bombardovanja TiO₂, joni metala ugrađuju u kristalnu rešetku TiO₂, pri čemu ne dolazi do promene u strukturi površine TiO₂. Veličina pomeranja u vidljivu oblast zavisi od vrste metala,

što svakako ukazuje na to da je energetski procep ovako fizički jon-implantiranog TiO_2 manji od originalnog TiO_2 . Pored fizički jon-implantiranog TiO_2 , postoji i hemijski dopiran TiO_2 sa jonima metala. Hemijski dopirani TiO_2 nisu pokazali dugotrajnu stabilnost, kao ni visoku reaktivnost u širokom opsegu primena. Kada se joni metala ili oksidi ugrađuju u TiO_2 hemijskim dopiranjem, kao što je metoda impregnacije, javlja se apsorpciona traka na oko 400–550 nm, kao rame, što je posledica nastanka energetskog nivoa „nečistoće“ u energetskom procepu TiO_2 . Pomenuti energetski nivo često deluje i kao centar rekombinacije za parove $e^- - h^+$, što svakako ima negativan uticaj na efikasnost procesa razgradnje. Na slici 2.22 prikazani su energetski procepi originalnog TiO_2 , hemijski dopiranog TiO_2 i fizički jon-implantiranog TiO_2 (Malato i dr., 2009).



Slika 2.22. Energetski procepi originalnog TiO_2 , hemijski dopiranog TiO_2 i fizički jon-implantiranog TiO_2 (Malato i dr., 2009)

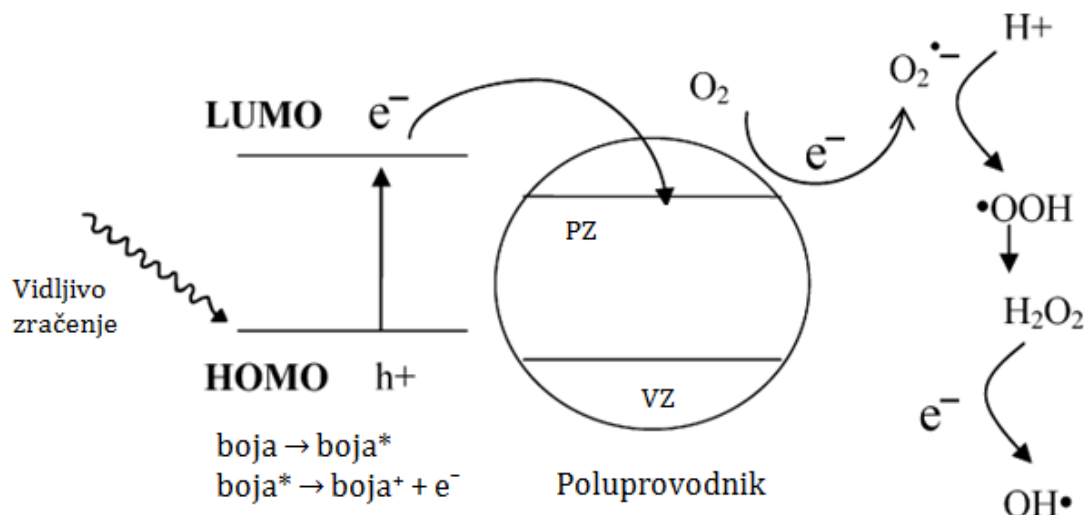
Kuplovanje poluprovodnika sa senzitizerima. U cilju bolje apsorpcije vidljivog zračenja, vrlo često se koristi metoda senzitivacije poluprovodnika sa različitim bojama. Fizička adsorpcija boja na površini fotokatalizatora se ostvaruje pomoću van der Valsovih interakcija između molekula boje i površine poluprovodnika (Rehman i dr., 2009). Mehanizam senzitivacije se zasniva na apsorpciji vidljivog zračenja, pri čemu dolazi do ekscitacije e^- iz najviše popunjene molekulske orbitale boje (HOMO) u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (LUMO) (Pelaez i dr., 2012; Park i dr., 2013). Naime, ekscitovana boja prenosi e^- u provodnu zonu poluprovodnika, pri čemu sama postaje radikal-katjon i na taj način se iniciraju katalitičke reakcije primenom vidljivog zračenja. Fotokatalizator u ovim procesima deluje kao posrednik

u prenosu elektrona sa senzitizera na supstrat, koji se nalazi na površini fotokatalizatora, kao elektron-akceptor, dok valentna zona fotokatalizatora ostaje netaknuta. U ovim procesima LUMO treba da bude mnogo negativnija od provodne zone fotokatalizatora i injektovani e^- može brzo da pređe na površinu fotokatalizatora, gde biva uhvaćen od strane molekulskog kiseonika pri čemu nastaju $O_2^{\bullet-}$ i hidroperoksidni radikal (HO_2^{\bullet}), ili od strane H_2O_2 , pri čemu nastaje $\bullet OH$ -radikal (Rehman i dr., 2009; Pelaez i dr., 2012; Dong i dr., 2015). Procesi fotoekscitacije, prenosa e^- i regeneracije boje se mogu prikazati reakcijama 2.24–2.26 (Malato i dr., 2009), dok se dalje reakcije nastalih injektovanih e^- mogu prikazati reakcijama 2.27–2.30 (Dong i dr., 2015):



Na slici 2.23 je prikazan mehanizam aktivacije poluprovodnika primenom boja (Rehman i dr., 2009). Ako je energija ekscitovanog stanja boje negativnija od provodne zone poluprovodnika, u tom slučaju elektron sa boje prelazi u provodnu zonu poluprovodnika. Takođe, elektron se može transportovati na površinu u cilju redukcije organskog akceptora koji se nalazi adsorbovan na površini. U odsustvu redoks para, sistem boja-poluprovodnik se može koristiti za oksidativnu razgradnju same boje (Malato i dr., 2009). Ovaj proces se može kuplovati sa drugim redoks procesima neorganskih vrsta. Na primer, redukcija jona teških metala se može kuplovati sa razgradnjom boje na površini TiO_2 primenom vidljivog zračenja (reakcije 2.31 i 2.32) (Park i dr., 2013).





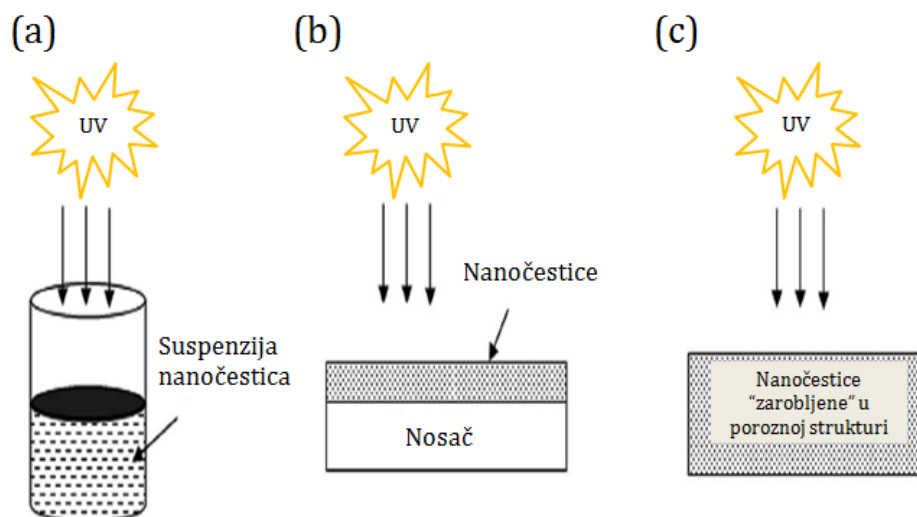
Slika 2.23. Aktivacija poluprovodnika primenom vidljivog zračenja i u prisustvu boje kao senzitizera (Rehman i dr., 2009)

Fotokatalitička aktivnost fotokatalizatora zavisi od velikog broja faktora na veoma složen način. Od značaja nisu samo osobine fotokatalizatora, kao što su kristaličnost, specifična površina, veličina čestica, naelektrisanje površine, već su veoma značajne i interakcije supstrat–površina koje opet zavise od vrste supstrata. Dakle, razumevanje fotokatalitičkog procesa zahteva složenu analizu koja obuhvata ispitivanje velikog broja faktora. Takođe, fotokatalizator koji se pokaže kao veoma efikasan u razgradnji određenog supstrata, može biti znatno manje efikasan u razgradnji drugog supstrata (Park i dr., 2013).

2.3.4. Fotokatalizatori na nosaču (prevlake)

Postoji nekoliko načina primene nanočestica u procesima fotokatalitičke razgradnje. U većini slučajeva u fotokatalitičkoj razgradnji AKL se koristi suspenzija nanočestica, pri čemu su i aktivna komponenta leka i nanočestice zajedno dodate u reaktor i konstantno mešane u cilju postizanja stabilnog i ravnomernog ozračivanja. Ograničavajući faktor ove tehnike je veoma otežano izdvajanje fotokatalizatora nakon završenog procesa razgradnje i samim tim javlja se gubitak fotokatalizatora nakon reakcije. Moguće rešenje za ovaj problem je imobilizacija fotokatalizatora (Sarkar i dr., 2014) kojom bi se povećala mogućnost ponovnog korišćenja fotokatalizatora, a samim tim proces bi bio i ekonomičniji. Naime, postoje dva tipa imobilizacije i to:

imobilizacija nanočestica na nosaču i imobilizacija nanočestica unutar poroznih struktura. Na slici 2.24 su prikazani mogući načini primene nanočestica (Sarkar i dr., 2014).



Slika 2.24. Načini primene nanočestica: suspenzija (a); površinska imobilizacija (b); i imobilizacija unutar porozne strukture (c) (Sarkar i dr., 2014)

Kao što je rečeno, svaki proces fotokatalitičke razgradnje primenom poluprovodnika kao fotokatalizatora i to fotokatalizatora u obliku praha, iziskuje dodatni korak u procesu razgradnje, a to je odvajanje fotokatalizatora iz vodenog rastvora nakon završenog procesa razgradnje (Sarkar i dr., 2014; Dong i dr., 2015). Pored toga, kao posledica nestabilnosti nanočestica može doći do njihove koagulacije, koja ima za posledicu smanjenje prodiranja zračenja i samim tim manju efikasnost procesa razgradnje (Dong i dr., 2015). Naime, polutanti ili njihovi intermedijeri mogu da izazovu koagulaciju nanočestica, čime se smanjuje broj aktivnih centara na fotokatalizatoru, a kao posledica smanjenja specifične površine (Li Puma i dr., 2008). Povećanje koncentrisanja polutanta oko čestica fotokatalizatora može se postići imobilizacijom nanočestica fotokatalizatora oko većih čestica koje mogu da budu i dobar adsorbat za polutant, čime se postiže sinergistički efekat između uklanjanja i razgradnje ciljnog polutanta (Dong i dr., 2015).

Velika pažnja je usmerena na imobilizaciju nanočestica na različitim nosačima (Carp i dr., 2004, Li Puma i dr., 2008) kao što su staklene perlice, vlakna, kuglice i ploče, silica-nosači, organske gline, nerđajući čelik, Al_2O_3 , tekstilna vlakna, $\text{c-Al}_2\text{O}_3$,

kvarcne perlice, polietenski i polipropilenski filmovi, tkanine (pamuk i poliester), aktivni ugljenik i zeoliti (Dong i dr., 2015).

U cilju što veće mogućnosti primene fotokatalizatora na nosaču u oblasti zaštite životne sredine, veoma je važno dostići visoku fotokatalitičku efikasnost primenom vidljivog zračenja. Stoga, na samom početku je neophodno odabrati fotokatalitički materijal sa odgovarajućim strukturnim karakteristikama, kao što su kristaličnost, geometrijske i električne osobine. Veliki uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ima i veličina čestica, pri čemu upotreba nanočestica ima pozitivan uticaj na efikasnost fotorazgradnje. Zatim, veća efikasnost fotokatalitičke razgradnje može se postići modifikacijom površine fotokatalizatora, kao i sinergističkim efektom sa drugim fotokatalizatorima, pri čemu se može pospešiti nastanak reaktivnih radikala, smanjiti rekombinacija naelektrisanja i povećati difuzija nosilaca naelektrisanja na površinu fotokatalizatora (Ay i Perkgoz, 2015). Metode koje se odnose na modifikaciju površine uključuju različite tehnike modifikacije čestica oksida metala pre njihovog ugrađivanja (Linsebigler i dr., 1995, Kim i dr., 2005; Kumar i Devi, 2011) i one uključuju površinsku derivatizaciju (Kong i dr., 1987), hemijsku depoziciju oksida metala kao što su Fe_2O_3 i Al_2O_3 (Kim i dr., 2005), platinizaciju (Bahnemann i dr., 1987), kao i depoziciju metala (Sclafani i Herrmann, 1998). Dalje, kombinacija dva fotokatalizatora može imati za posledicu veću fotokatalitičku aktivnost kao i veću apsorpciju sunčevog zračenja, pre svega u vidljivoj oblasti. U ovakvim sistemima elektroni i šupljine se kreću u suprotnim smerovima, pri čemu se smanjuje njihova rekombinacija (Ay i Perkgoz, 2015). Takođe, dopiranje različitim elementima, uključujući i metale i nemetale, može da pospeši efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje.

Bensouici i dr. (2016) su ispitali morfološke, strukturne i fotokatalitičke osobine TiO_2 dopiranih jonima Al(III) u obliku prevlaka. Fotokatalitička aktivnost pomenutih fotokatalizatora je ispitana u fotorazgradnji boje (metilen-plavo) primenom UV zračenja i nađeno je da dopiranje ima pozitivan uticaj na efikasnost procesa razgradnje, pri čemu je dopiranje izvedeno u opsegu od 0,2 do 1,5% Al(III)-jona i kao najefikasniji se pokazao TiO_2 dopiran sa 0,2% Al(III), dok je pri većem sadržaju Al(III) efikasnost razgradnje bila manja u odnosu na čist TiO_2 . Naime, nađeno je da TiO_2 dopiran sa 0,2% Al(III) ima najveću specifičnu površinu, što svakako može imati pozitivan uticaj na razgradnju. Takođe, dopiranje iznad

optimalne vrednosti može imati i negativan uticaj na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje zbog smanjenja gustine elektrona, a što je posledica privlačenja elektrona od strane metala. Tako nastali negativno naelektrisani metali, mogu da privuku šupljine i samim tim dovedu do njihove rekombinacije (Bensouici i dr., 2016).

Pored toga, i elektronska struktura ZnO može značajno da se menja dopiranjem sa jonima prelaznih metala, pri čemu se fotoreaktivnost pomera iz UV u vidljivu oblast zračenja (Altintas Yildirim i dr., 2016). Naime, Altintas Yildirim i dr. (2016) su sintetisali nedopiranu ZnO prevlaku, kao i ZnO prevake dopirane jonima Co(II) u opsegu 0–5 at.% Co(II), sol–gel metodom. Fotokatalitičku efikasnost sintetisanih fotokatalizatora su ispitivali u fotorazgradnji boje metilenskog plavog i primenom vidljivog zračenja. Nađeno je da su sintetisani dopirani ZnO fotokatalizatori pokazali veću katalitičku aktivnost od nedopiranog ZnO i kao najefikasniji se pokazao ZnO dopiran sa 3 at.% Co(II).

Kriterijumi prilikom odabira optimalnog nosača za imobilizaciju nanočestica su sledeći:

- nosač mora biti transparentan ili da omogućava prodiranje UV zračenja, kao i da je hemijski inertan, da ne stupa u reakciju sa molekulima polutanata, njihovim intermedijerima ili supstancama iz vodene sredine u kojoj se nalazi;
- neophodno je da se materijal od kog je sačinjen nosač fizičkim ili hemijskim putem vezuje sa nanočesticama, ali bez smanjenja njihove reaktivnosti;
- potrebno je da materijal nosača ima veliku specifičnu površinu i visok adsorptivni afinitet u odnosu na molekule polutanata; i
- materijal nosača treba da omogućava brzo i jednostavno izdvajanje fotokatalizatora iz sistema nakon fotorazgradnje i ponovno korišćenje bez ili sa regeneracijom (Li Puma i dr., 2008).

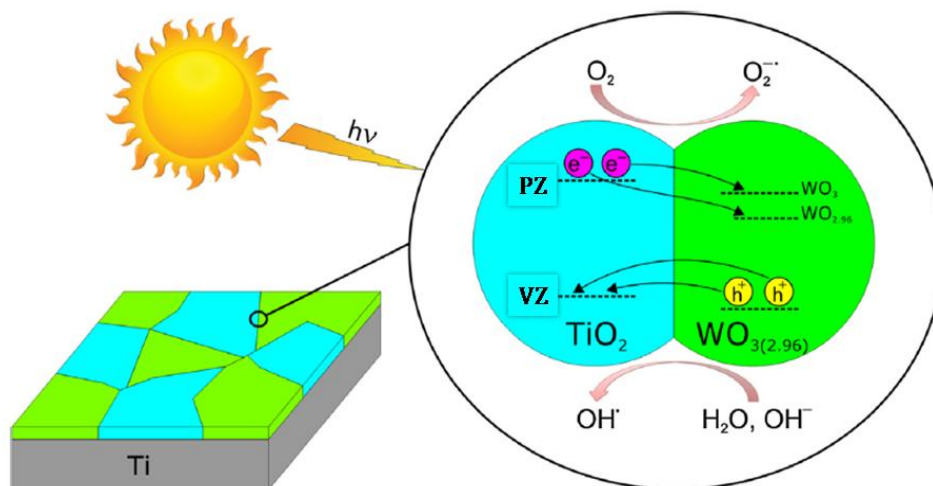
Strategije zasnovane na imobilisanom TiO₂ su razvijene u cilju da se:

- imobilize TiO₂ fotokatalizator;
- poveća ozračivana specifična površina fotokatalizatora;
- poveća adsorpcioni kapacitet i površina fotokatalizatora; i
- utiče na selektivnost fotokatalitičke reakcije (Carp i dr., 2004).

U cilju nanošenja TiO₂ na odgovarajući nosač, razvijene su različite tehnike i metode, kao što su anodizacija (Pouilleau i dr., 1997), elektrodepozicija

(Karuppuchamy i dr., 2002), sol-gel (Li i dr., 2006), elektrostatička sol-gel depozicija (Chen i dr., 1999), aerosol piroliza (Kavan i Grätzel, 1995) i dr. Odabir odgovarajuće metode za pripremu ovakvih fotokatalizatora zavisi od vrste nosača, od vrste polutanta za čije uklanjanje će se fotokatalizator upotrebljavati, kao i od sredine u kojoj će se fotorazgradnja izvoditi, odnosno da li je u pitanju vodena ili gasovita sredina. Naime, nanošenje TiO_2 na nosač može da utiče na njegove fotokatalitičke osobine, tj. na katalitičku aktivnost i broj aktivnih mesta na fotokatalizatoru. Izmena hemijske i fizičke strukture TiO_2 , uključujući mikrokristalnu strukturu, pri čemu promene nastaju usled pripreme fotokatalizatora na visokim temperaturama, kao i nastajanje hemijske veze koja se ostvaruje između čestica TiO_2 i nosača može značajno da utiče na energetski procep TiO_2 . Takođe, nedostatak ovakvih sistema bi mogla biti i smanjena specifična površina TiO_2 usled vezivanja nanočestica za nosač i gubitak određene količine čestica u porama nekih vrsta nosača, kao što je npr. aktivni ugljenik, pri čemu UV zračenje ne može da dospe do tih „zarobljenih“ nanočestica. Međutim, sposobnost fotokatalitičke razgradnje pomenutih čestica koje se nalaze u porama nosača, u velikoj meri se može povećati procesom sonifikacije (Li Puma, 2008).

Pored navedenih metoda, Stojadinović i dr. (2012) su sintetisali TiO_2/WO_3 prevlake primenom elektrolitičke oksidacije plazmom (EOP). Naime, EOP predstavlja proces anodizacije primenom visokog napona, pri čemu se stvara stabilna prevlaka oksida na površini metala, kao što su aluminijum, magnezijum, titan, cirkonijum, tantal i njihove legure (Yerokhin i dr., 1999; Arrabal i dr., 2009). Razvoj prevlaka TiO_2/WO_3 se zasniva na činjenici da energetski procep WO_3 iznosi 2,4–2,8 eV i da se njegova i valentna i provodna zona nalaze na nižim energijama od navedenih zona u slučaju TiO_2 . Naime, ovakav sistem je pokazao dobre fotokatalitičke osobine upravo zbog poboljšanog razdvajanja naelektrisanja, odnosno elektroni iz provodne zone TiO_2 prelaze u provodnu zonu WO_3 , dok se šupljine kreću u suprotnom smeru. Zapravo, W(VI) može veoma lako da se redukuje do W(V) i samim tim WO_3 deluje kao dobar akceptor elektrona iz provodne zone TiO_2 . Na slici 2.25 je prikazan mehanizam razdvajanja naelektrisanja parova $e^- - h^+$, kao i nastanak reaktivnih radikalskih vrsta zaslužnih za fotorazgradnju primenom WO_3/TiO_2 (Dohčević-Mitrović i dr., 2016).



Slika 2.25. Šematski dijagram razdvajanja naelektrisanja parova e^-h^+ i predloženi mehanizam nastanka visoko-reaktivnih vrsta radikala u procesu fotorazgradnje primenom prevlaka WO_3/TiO_2 (Dohčević-Mitrović i dr., 2016)

TiO_2 prevlake sintetisane EOP postupkom su veoma interesantne upravo zbog velike mogućnosti primene koja uključuje biokompatibilne materijale, fotokatalizatore, senzore, optičke prevlake i dr. (Yao i dr., 2010, Dohčević-Mitrović i dr., 2016). Dohčević-Mitrović i dr. (2016) su primenom EOP procesa sintetisali WO_3/TiO_2 i TiO_2 prevlake na supstratu od čistog titanijuma. Ustanovili su da sa povećanjem dužine trajanja EOP procesa dominantna faza postaje monoklinični WO_3 , kao i da se javlja nova monoklinična faza, $WO_{2,96}$. Pored toga, poznato je da je WO_3 oko 15 puta kiselijsi od TiO_2 (Kwon i dr., 2000), tako da se očekuje da se primenom pomenutog EOP procesa sintetišu prevlake koje će biti kiselijske od TiO_2 i samim tim će imati veći afinitet za hemijske vrste koje imaju nesparene elektrone. Upravo zbog veće kiselosti, površina WO_3/TiO_2 može da apsorbuje više H_2O i OH^- i samim tim nastaje veća količina $\bullet OH$ -radikala (Dohčević-Mitrović i dr., 2016).

ZnO se, takođe, u najvećoj meri upotrebljava u obliku finog praha suspendovanog u vodi. Bez obzira na jednostavnost takvog načina primene, kao i u slučaju TiO_2 , otežano je izdvajanje ZnO nakon završenog procesa fotorazgradnje (Yassitepe i dr., 2008). Tanke prevlake na bazi ZnO su se pokazale kao odgovarajuće u procesima prečišćavanja voda od zagađujućih materija, kao što su boje, proizvodi farmaceutske industrije i drugo (Chakrabarti i dr., 2004; Chatzitakis i dr., 2008; Murashkevich i dr., 2011). Za sintezu prevlaka na bazi ZnO primenjujane su različite metode, kao što su pulsna laserska depozicija (Fan i dr., 2005), hemijska depozicija

(Waugh i dr., 2008), magnetron raspršivanje (Wang i dr., 2003), sol-gel (Kaneva i dr., 2012), anodizacija (Yamaguchi i dr., 1998) i sprej piroliza (Miki-Yoshida i dr., 2002).

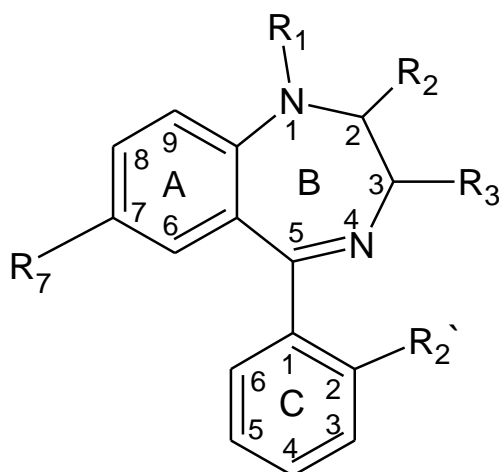
Jedno od prvih istraživanja efikasnosti imobilisanih fotokatalizatora sproveo je Matthews (1987) koji je ispitivao efikasnost razgradnje organskih jedinjenja primenom TiO_2 prevlaka i primenom UV zračenja u protočnom reaktoru. Nakon pomenutog istraživanja, veliki broj istraživača je počeo da se bavi ovom temom u cilju što efikasnijeg uklanjanja AKL. Tako, na primer, Avisar i dr. (2013) su ispitivali efikasnost prevlaka TiO_2 dopiranih azotom u fotokatalitičkoj razgradnji karbamazepina. Nađeno je da se karbamazepin ne adsorbuje na pomenutim prevlakama i da sa povećanjem pH (5–9) raste efikasnost uklanjanja karbamazepina primenom simuliranog sunčevog zračenja (SSZ). Takođe, Pronin i dr. (2014) su ispitivali aktivnost ZnO prevlaka kalciniranih na tri temperature (100, 300 i 500 °C) u fotokatalitičkoj razgradnji AKL, paracetamola (anestetik) i hloramfenikola (antibiotik). Nađeno je da su ZnO prevlake obećavajući materijal za uklanjanje AKL. Naime, rezultati su pokazali da se sa povećanjem temperature kalcinacije povećava efikasnost razgradnje obe aktivne komponente i da se prevlaka ZnO kalcinirana na 500 °C pokazala kao najefikasnija. Takođe, ispitana je fotokatalitička razgradnja antibiotika enrofloksacina primenom prevlaka na bazi čistog ZnO , kao i na bazi ZnO/TiO_2 (1 : 1) primenom UVA i UVC zračenja (Topkaya i dr., 2014). Rezultati su pokazali da je efikasnost prevlaka ZnO/TiO_2 veća u odnosu na prevlake čistog ZnO i efikasnost uklanjanja je bila veća primenom UVC zračenja. Pored toga, Xu i dr. (2015) su sintetisali nanoporozne TiO_2 prevlake odgovarajućim kombinovanjem predtretmana, hidrotermalnog procesa i kalcinacije. Ovako sintetisane TiO_2 prevlake su pokazale bolju fotokatalitičku aktivnost u razgradnji AKL etenzamida od neporoznih TiO_2 prevlaka, kao i P25 imobilisanog na titanijumovoj ploči primenom UV zračenja. Takođe, Babić i dr. (2015) su ispitivali efikasnost fotorazgradnje sulfonamidnog antibiotika sulfametazina primenom različitih viših procesa oksidacije. Proučavali su efikasnost direktne fotolize, UV/ H_2O_2 , oksidacione procese uključujući UV/ TiO_2 i UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ primenom UVA i UVC zračenja, pri čemu je fotokatalizator TiO_2 bio u obliku prevlake. Nađeno je da dodatak TiO_2 i H_2O_2 povećava efikasnost razgradnje sulfametazina, pri čemu se kao najefikasniji pokazao proces $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ primenom UVC zračenja te se nakon 10 min ozračivanja supstrat u potpunosti razložio.

2.4. Osobine ispitivanih aktivnih komponenata psihoaktivnih lekova

Psihoaktivni lekovi predstavljaju grupu lekova koja se poslednjih godina veoma često upotrebljava u lečenju ljudi (Schultz i Furlong, 2008). Psihoaktivni lekovi imaju sposobnost da direktno utiču na centralni nervni sistem, imaju značajan uticaj na ponašanje, a mogu i da dovedu do prekida neuro-endokrine signalizacije (Calisto i Esteves, 2009) i stoga predstavljaju jedne od najtoksičnijih lekova (Giebułtowicz i Nałęcz-Jawecki, 2014). Izmene u reproduktivnom sistemu neciljnih vodenih organizama su primer negativnog uticaja koji aktivne komponente psihoaktivnih lekova mogu da imaju, pokazujući na taj način delovanje određene grupe lekova (van der Ven i dr., 2006). Istraživanja van der Ven i dr. (2006) su pokazala da tetraciklični antidepressiv mianserin ima estrogenu aktivnost i kod zebra riba izaziva prekide u radu endokrinog sistema. Takođe, veliki broj istraživanja o uticaju fluoksetina, diazepama, sertralina, paroksetina i drugih, pokazuju značajan uticaj antidepressiva i anksiolitika na žive organizme u vodenim sistemima (Calisto i Esteves, 2009). Slično kao i u slučaju drugih aktivnih komponenata, aktivne komponente psihoaktivnih lekova se ne metabolišu u potpunosti u ljudskom organizmu i izlučuju se u nepromenjenom obliku ili u obliku metabolita ili konjugata i to uglavnom u obliku glukuronida (Heberer, 2002). Čak i kada je aktivna komponenta metabolisana u velikoj meri, metaboliti mogu da ostanu biološki aktivni, a u nekim slučajevima može doći i do ponovnog formiranja početnog jedinjenja kao posledica bakterijskih procesa u životnoj sredini (Hirsch i dr., 1999). AKL koje poseduju anksiolitičke, sedativne i hipnotičke efekte, posebno benzodiazepini (BDP), ispitivane su kao potencijalne zagađujuće materije koje dospevaju u životnu sredinu (Calisto i Esteves, 2009). Među mnogim lekovima, pomenuti psihoaktivni lekovi se sve češće mogu naći u životnoj sredini u značajnim količinama (Lajeunesse i dr., 2008).

Naime, benzodiazepini su aktivne komponente psihoaktivnih lekova koje deluju na centralni nervni sistem i najčešće se upotrebljavaju kao hipnotici i anksiolitici, predstavljajući jedne od na svetu najčešće prepisivanih lekova (Chouinard i dr., 1999; Calisto i Esteves, 2009). Pored toga, upotrebljavaju se i kao antikonvulzanti, antitrombocitni lekovi, antitumorski lekovi, antipsihotici, lekovi za

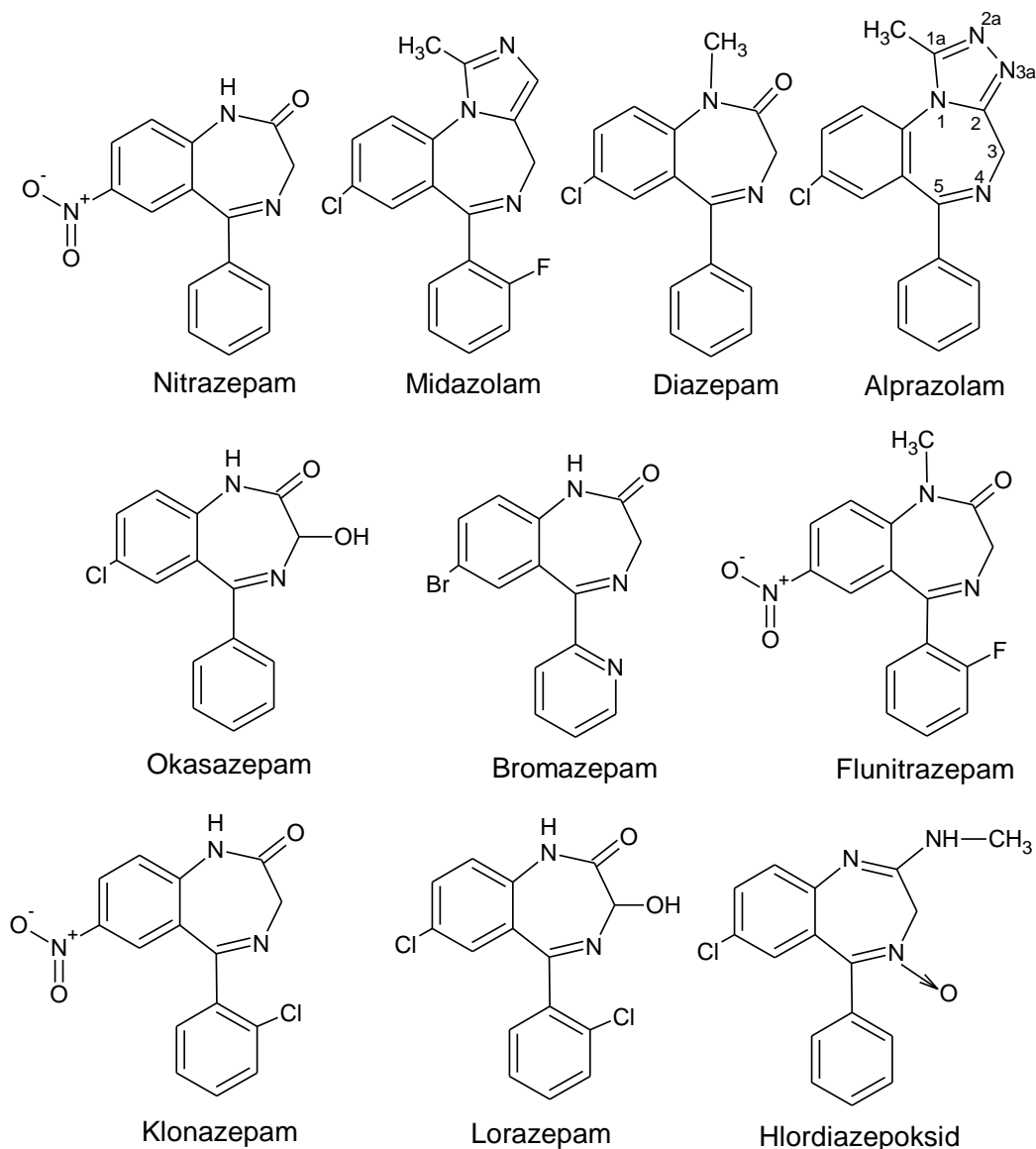
opuštanje mišića, kao i lekovi za lečenje bolesti alkoholizma i nesanice (Tallman i dr., 1980; Ghobadi i dr., 2014). Većina benzodiazepina predstavlja derivate 2,3-dihidro-1*H*-benzodiazepina, sa već pomenutim sedativnim, anksiolitičkim, antikonvulzantnim i mišićno-relaksativnim osobinama (Loftsson i dr., 2001). Uobičajena koncentracija koja se upotrebljava u terapeutske svrhe iznosi od 0,1 do 1,0 mg/dm³. Međutim, toksični efekti se ispoljavaju već pri koncentraciji većoj od 1,5 mg/dm³ (Ghobadi i dr., 2014). Benzodiazepin, ALP, i njegovi metaboliti ostaju u ljudskom telu prilično dugo, naročito kod njegovih redovnih korisnika. Duža upotreba može da izazove adaptivne promene kod benzodiazepinskih receptora. U slučaju zloupotrebe, ALP se pokazao kao toksičniji u odnosu na druge benzodiazepine. On može veoma brzo da se apsorbuje u ljudskom telu, deponuje se u krvi, urinu, a nađen je čak i u uzorcima kose. Posle apsorpcije kroz crevnu sluznicu, ALP može da interaguje sa nekoliko biomolekula, uglavnom u krvi i da utiče na njihove efekte (Sarkar i dr., 2013). Benzodiazepini su 1960. godine uvedeni u lečenje i od tada su veoma brzo postali lekovi izbora za lečenje bolesti anksioznosti i nesanice (Chouinard i dr., 1999). S obzirom na njihovu strukturu, benzodiazepini se akumuliraju većinom u tkivima sa visokim sadržajem masti, kao što je adipozno tkivo i mozak (Tallman i dr., 1980). Benzodiazepini se u jetri metabolišu do farmakološki neaktivnog i u vodi rastvornog glukuronidnog konjugata, a zatim se izlučuju putem bubrega i urina (Chouinard i dr., 1999). Bez obzira na to što su nastali glukuronidi farmakološki neaktivni, smatra se da takvi metaboliti dejstvom bakterija mogu biti ponovo pretvoreni u polazno jedinjenje (Halling-Sørensen i dr., 1998). Na slici 2.26 prikazana je hemijska struktura benzodiazepina (Monzón i Yudi, 2001). Njihovo ime potiče od same strukture, koja u osnovi sadrži benzenov prsten (A), a koji je povezan sa sedmočlanim 1,4-diazepinskim prstenom (B). Uglavnom svi benzodiazepini imaju u svojoj strukturi i 5-aril-prsten (C) na koji se supstituišu različite grupe. Naime, benzodiazepini se razlikuju jedan od drugog na osnovu hemijske prirode supstituisanih grupa u položajima 1, 2, 3 i 4 na diazepinskom prstenu, zatim u položaju 7 na benzenovom prstenu, kao i u položaju 2 na 5-aril-prstenu (Chouinard i dr., 1999). Biološka ispitivanja su pokazala da različiti supstituenti u položaju 7 na benzenovom prstenu, kao i u položaju 2 na 5-aril-prstenu, mogu da izazovu veoma važne promene u aktivnosti, brzini apsorpcije, kao i farmakološkim parametrima (Chouinard i dr., 1999; Monzón i Yudi, 2001).



Slika 2.26. Hemijska struktura benzodiazepina (Chouinard i dr., 1999)

Prisustvo benzodiazepina u ekosistemu može da ima veliki uticaj na neciljne organizme, a kao posledica činjenice da benzodiazepini i generalno aktivne komponente psihoaktivnih lekova deluju na centralni nervni sistem, pri čemu direktno utiču na ponašanje (Calisto i Esteves, 2009). Stoga, u cilju što boljeg sagledavanja njihovog uticaja na ekosistem, veoma je bitno uzeti u obzir količinu i postojanost pomenutih komponenata u vodenim sistemima (Boreen i dr., 2003). Na slici 2.27 prikazane su strukturne formule nekih najčešće upotrebljivanih derivata benzodiazepina (Monzón i Yudi, 2001).

Pored benzodiazepina, antidepresivi su veoma često prepisivani psihoaktivni lekovi (Paterson i Metcalfe, 2008). Jedna od najčešće upotrebljivanih klasa antidepresiva je klasa selektivnih inhibitora preuzimanja serotonina i u nju se ubrajaju fluoksetin, fluvoksamin, paroksetin, sertralin i citalopram (Johnson i dr., 2007). U slučajevima kada selektivni inhibitori preuzimanja serotonina nisu efikasni, upotrebljavaju se selektivni inhibitori preuzimanja serotonina i norepinefrina (venlafaksin i duloksetin), inhibitor apsorpcije dopamina i norepinefrina (bupropion), inhibitor monamin oksidaze (izokarboksazid), antagonist noradrenalina (mirtrazapin), antagonist receptora serotonina (trazodon), kao i triciklični antidepresivi (AMI i doksepin) i tetraciklični antidepresivi (mianserin i maprotilin) (Schultz i Furlong, 2008; Johnson-Davis i dr., 2012).



Slika 2.27. Strukturne formule najčešće upotrebljanih derivata benzodiazepina (Monzón i Yudi, 2001)

Triciklični antidepresivi su dobili naziv zbog svoje strukture koja se sastoji od tri prstena (Johnson-Davis i dr., 2012) i dugo vremena su se upotrebljavali u lečenju neuropatičnih i inflamatornih bolesti, kao što su fibromijalgija, sindrom hroničnog umora i migrene (Moreno-Fernández i dr., 2008). Pored toga, u svojoj strukturi poseduju i amino-grupu koja im daje bazne osobine i pK_a vrednosti u opsegu od 9,0 do 9,7 (Fernández-Navarro i dr., 2012). Od svih navedenih antidepresiva, AMI se primenjuje često i u lečenju životinja (Halling-Sørensen i dr., 1998). Aktivnost efikasnih antidepresiva uključuje različite neurotransmitterske sisteme i receptore, od kojih neki blokiraju preuzimanje serotonina, noradrenalina ili dopamina, dok drugi

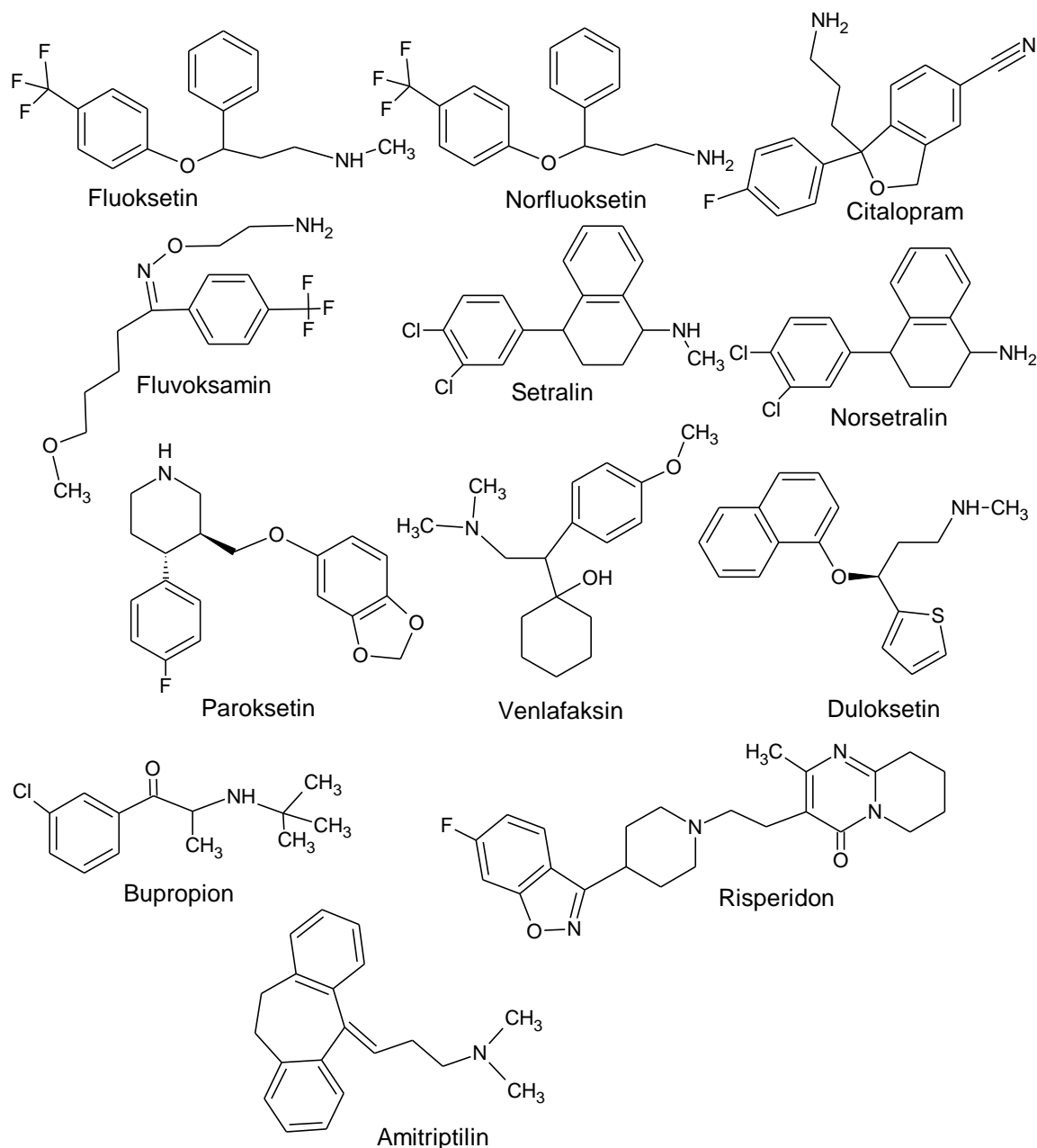
blokiraju receptore serotonina ili inhibiraju enzim monoamin oksidazu (Moreno-Fernández i dr., 2008).

Triciklični antidepresivi mogu biti veoma toksični ne samo u slučaju terapijskih predoziranja nego i u slučaju normalnih prepisanih doza. Toksičnost se ogleda u činjenici da triciklični antidepresivi mogu da reaguju sa molekulima DNK u živim ćelijama na taj način što njihova planarna struktura može da se ugradi između baza DNK, gradeći komplekse (Korobkova i dr., 2010). Prvi izveštaj o trovanju antidepresivima datira još iz 1959. godine. Danas su triciklični antidepresivi identifikovani kao jedni od najčešće upotrebljivanih supstanci u namernom samotrovanju, pored paracetamola, benzodiazepina i alkohola. Najčešće zloupotrebljavani triciklični antidepresivi u ove svrhe su dotiepin i AMI (Kerr i dr., 2001; Hawton i dr., 2010). AMI se pokazao toksičnijim od većine tricikličnih antidepresiva (Kerr i dr., 2001). Tretman nakon trovanja AMI uključuje intravenoznu primenu natrijum-hidrogenkarbonata ili hipertonični rastvor natrijum-hlorida. S obzirom na to da je AMI visoko rastvoran i da ne postoji neki specifični protivotrov za njega, lipidna emulzija može biti odgovarajući tretman nakon trovanja AMI (Heinonen i dr., 2013). Naime, triciklični antidepresivi se brzo apsorbuju iz gastrointestinalnog trakta i podležu metabolizmu. Oni imaju veliki afinitet vezivanja za proteine i kao posledica toga imaju dug poluživot eliminacije iz ljudskog organizma, koji prelazi i 24 h i u slučaju AMI iznosi od 31 do 46 h. Nakon metabolizma, pod dejstvom hepatskih enzima, nastali metaboliti, od kojih neki imaju farmakološku aktivnost, konjuguju se i putem bubrega izlučuju iz organizma. U slučaju samotrovanja, to jest povećanog unosa tricikličnih antidepresiva, menja se farmakokinetika i to tako što se odlaže apsorpcija u gastrointestinalnom traktu, zbog inhibicije pražnjenja želuca i značajne enterohepatične recirkulacije (Kerr i dr., 2001).

Velika upotreba antidepresiva i njihova postojanost u životnoj sredini može da ima fiziološki uticaj na vodene organizme. Naime, antidepresivi često dovode do modulacije ili čak podržavaju ulogu neurotransmitera serotonina, što može da ima veliki uticaj na različite organizme i stoga je neophodno praćenje prisustva antidepresiva u životnoj sredini (Lajeunesse i dr., 2008). Upotreba antidepresiva u velikoj meri u lečenju ljudi u slučaju bolesti depresije, anksioznosti i hroničnog bola, kao i u lečenju životinja u slučaju opsesivno-kompulzivnog poremećaja i anksioznosti, dovela je do toga da se aktivne komponente ovih lekova nađu u životnoj sredini

(Giebułtowicz i Nałęcz-Jawecki, 2014). Na slici 2.28 su prikazane strukturne formule nekih ekološki relevantnih antidepresiva (Calisto i Esteves, 2009).

Psihoaktivne komponente lekova su nađene u rečnim, površinskim i otpadnim vodama, u rečnom sedimentu, kao i u česmenskoj vodi i vodi za piće, a isto tako i u ostatku nastalom nakon prečišćavanja voda (Radović i dr., 2015; Trawiński i Skiniński, 2017).



Slika 2.28. Strukturne formule nekih relevantnih antidepresiva sa ekološkog aspekta (Calisto i Esteves, 2009)

2.4.1. Alprazolam

ALP pripada klasi 1,4-benzodiazepina (slika 2.27), koji deluje na mozak i centralni nervni sistem izazivajući umirujući efekat, a kao posledica povećanog uticaja neurotransmitera γ -aminobuterne kiseline u organizmu (Tulja Rani i dr., 2011). Pored diazepama, ALP predstavlja jedan od najčešće prepisivanih benzodiazepina (Gallardo Cabrera i dr., 2005) i pokazao se jednako efikasan kao diazepam u lečenju bolesti anksioznosti (Loscalzo i dr., 2008). Kliničke doze ALP su od 0,25 mg tri puta dnevno do maksimalnih 4 mg po danu (Laihanen i dr., 1996). ALP poseduje jedinstven klinički i neurohemijski spektar delovanja u poređenju sa ostalim benzodiazepinima (Loscalzo i dr., 2008) i koristi se, uglavnom, za lečenje bolesti anksioznosti (Pérez-Lozano i dr., 2004). Takođe, upotrebljava se u lečenju napada panike sa ili bez agorafobije, kao i u lečenju depresije (Verster i Volkerts, 2004). Isto tako pokazao se efikasan i u lečenju patologija koje uključuju hroničnu anksioznost, kao što je socijalna fobija (Bhogal i Baldwin, 2007).

U ljudskoj plazmi dominantni metaboliti su α' -hidroksi-alprazolam, 4-hidroksialprazolam i α' -benzofenon, pri čemu je farmakološka aktivnost α' -hidroksi-alprazolama i 4-hidroksi-alprazolama oko 60%, odnosno 20% manja od aktivnosti alprazolama, dok je α' -benzofenon praktično neaktivan (Mohd i dr., 2013). Monzón i Yudi (2001) su izvodili voltametrijsku analizu lipofilnosti derivata benzodiazepina (klonazepam, flunitrazepam, hlordiazepoksid, diazepam, ALP, bromazepam, nitrazepam, oksazepam, lorazepam i midazolam) i nađeno je da u zavisnosti od pH, oni mogu biti prisutni kao neutralni molekuli i kao monokatjoni, a u slučaju midazolama, bromazepama i ALP i kao dikatjoni. ALP poseduje 1*H*-1,2,4-triazolni prsten povezan preko 1,2-ugljenično-azotne veze za diazepinski nukleus i na taj način nastaje triazolo [4,3- α][1,4]benzodiazepinska struktura. pK_a vrednosti za ALP su oko 1,5 (N-2a) i 2,4 (N-4) (Loftsson i dr., 2001).

ALP je nađen u otpadnim vodama u Kataloniji u Španiji u koncentraciji od 4,0 ng/dm³ (Huerta-Fontela i dr., 2010), kao i u površinskim vodama u oblasti grada Barselone u koncentraciji od 6,4 ng/dm³ (Jurado i dr., 2012), zatim nađen je u rečnoj vodi u oblasti Madrida u Španiji u opsegu koncentracija od 2,9 do 8,3 ng/dm³ (Mendoza i dr., 2013), potom u otpadnim vodama u koncentraciji od 17 ng/dm³, u rečnoj vodi u koncentraciji od 17 ng/dm³, u vodi za piće 11 ng/dm³ u Galiciji u Španiji

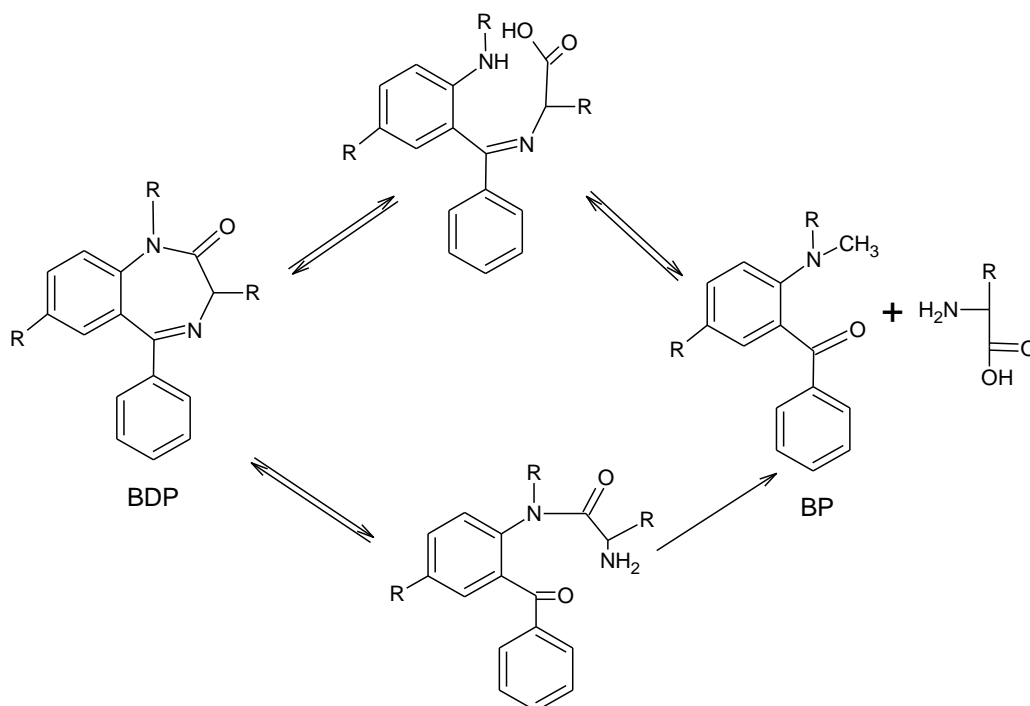
(Esteban i dr., 2012), kao i u otpadnim vodama u mediteranskoj regiji Španije u koncentraciji od 7 ng/dm³ (Gracia-Lor i dr., 2011). Takođe, nađen je i u koncentraciji manjoj od 100 ng/g u rečnim vodama u Francuskoj i Ukrajini (Vystavna i dr., 2012) i otpadnim vodama u Kini u koncentraciji od oko 30 ng/dm³ (Yuan i dr., 2013).

Nudelman i Gallardo Cabrera (2002a) su ispitivali stabilnost ALP pri različitim uslovima i izolovali su i okarakterisali osnovne proizvode fotorazgradnje ALP. Naime, ALP je pokazao neobično visoku stabilnost na različite uticaje, kao što su vlažnost, kiseonik i povećana temperatura. Hidroliza je rezultovala u otvaranju diazepinskog prstena. Međutim, dobijeni proizvod nije izolovan zbog veoma brze reverzne ciklizacije pri pH-vrednostima u opsegu od 2 do 9. Takođe, nađeno je da je ALP osetljiv na primenu SSZ i osetljivost je bila veća pri nižim pH-vrednostima. Nakon ozračivanja, izolovana su tri glavna proizvoda razgradnje i to: triazolaminohinolin, triazolbenzofenon i 8*H*-alprazolam.

Calisto i dr. (2011) su ispitivali direktnu i indirektnu fotolizu odabranih benzodiazepina (oksazepam, diazepam, lorazepam i ALP) primenom SSZ i u prisustvu tri različite huminske kiseline. Dobijeni rezultati su pokazali da se lorazepam najbrže fotorazgrađuje i to da ima polu-život kraći od jednog sunčanog dana. Nasuprot tome, oksazepam, diazepam i ALP su se pokazali kao veoma otporni na fotorazgradnju, pri čemu je polu-život iznosio 4, 7 odnosno 228 sunčanih dana, što je svakako od velikog značaja sa aspekta zagađenja životne sredine, imajući u vidu kontinualno unošenje ovih komponenti. Takođe, identifikovani su intermedijeri fotorazgradnje pomenutih jedinjenja i u slučaju ALP nađeno je da najverovatnije aromatični triazolni prsten sprečava otvaranje sedmočlanog prstena i identifikovana su samo dva proizvoda razgradnje, što takođe objašnjava njegovu ekstremno malu brzinu razgradnje. Calisto i dr. smatraju da su identifikovani intermedijeri nastali otvaranjem sedmočlanog prstena praćenog oksidacijom do ketona ili alkohola.

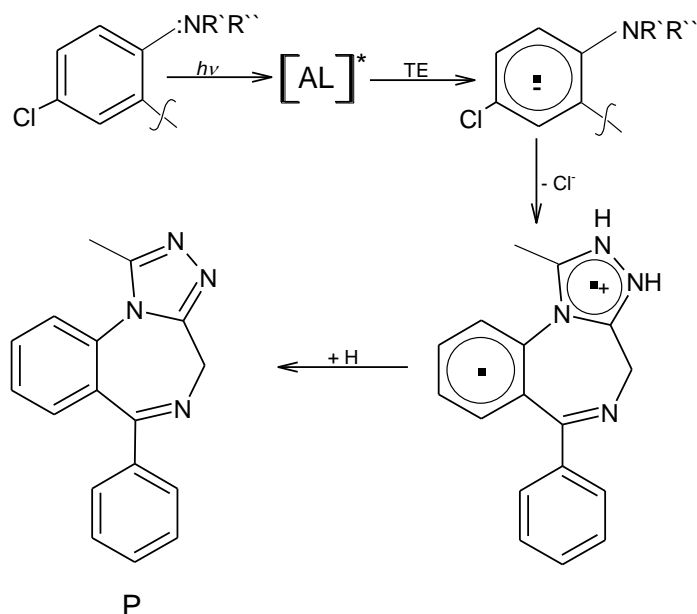
Gallardo Cabrera i dr. (2005) su ispitivali kinetiku i mehanizam hidrolize, kao i fotorazgradnje diazepam i ALP. Otvaranje sedmočlanog prstena benzodiazepina koji je veoma osetljiv na hidrolizu kako u kiseloj, tako i u baznoj sredini, se javlja kao posledica raskidanja amidne grupe ili C=N veze, pri čemu u oba slučaja nastaje 2-aminobenzofenon (BP) (slika 2.29). Međutim, rezultati su pokazali da ALP ne podleže ni kiseloj ni baznoj hidrolizi, čak i nakon refluksa na veoma niskom pH (~2), ili na

visokim pH (9–11), što je verovatno posledica prisustva aromatičnog triazolnog prstena koji inhibira otvaranje prstena.



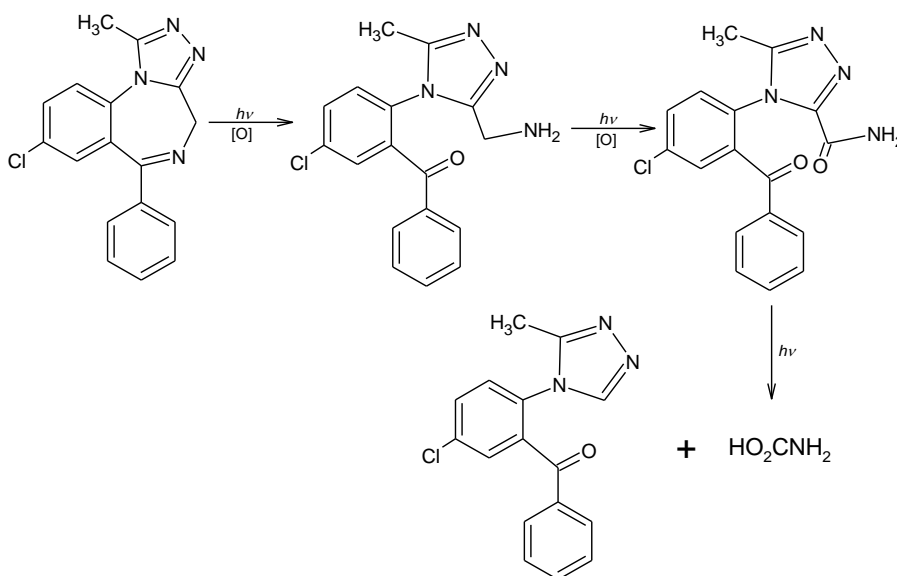
Slika 2.29. Šematski prikaz hidrolize benzodiazepina (Gallardo Cabrera i dr., 2005)

Direktnom fotolizom, primenom UV zračenja, izolovana su tri proizvoda razgradnje (1-metil-6-fenil-4*H*-s-triazo-[4,3- α] [1,4]benzodiazepinon (8*H*-alprazolam), 5-hlor[5''-metil-4*H*-1,2,4-triazol-4-il]benzofenon i triazolaminohinolin) i nađeno je da fotonestabilnost ALP raste sa smanjenjem pH-vrednosti i da je pri pH 9,0 proces fotorazgradnje suzbijen. U istom radu Gallardo Cabrera i dr. su predložili i mehanizam fotorazgradnje ALP. Naime, poznato je da su azotovi atomi veoma dobri donori elektrona, a s obzirom da se u strukturi ALP nalaze četiri azotova atoma, veoma je moguće odvijanje intramolekularnog elektronskog transfera. Na slici 2.30 je prikazan pretpostavljeni mehanizam prenosa elektrona sa azotove veze na hlorovani prsten, označen kao NR'R''. Oznaka [AL]* predstavlja ALP u pobuđenom stanju i odvajanjem Cl⁻, kao i apstrakcijom vodonika iz rastvarača, nastaje krajnji proizvod 8*H*-alprazolam, označen kao P.



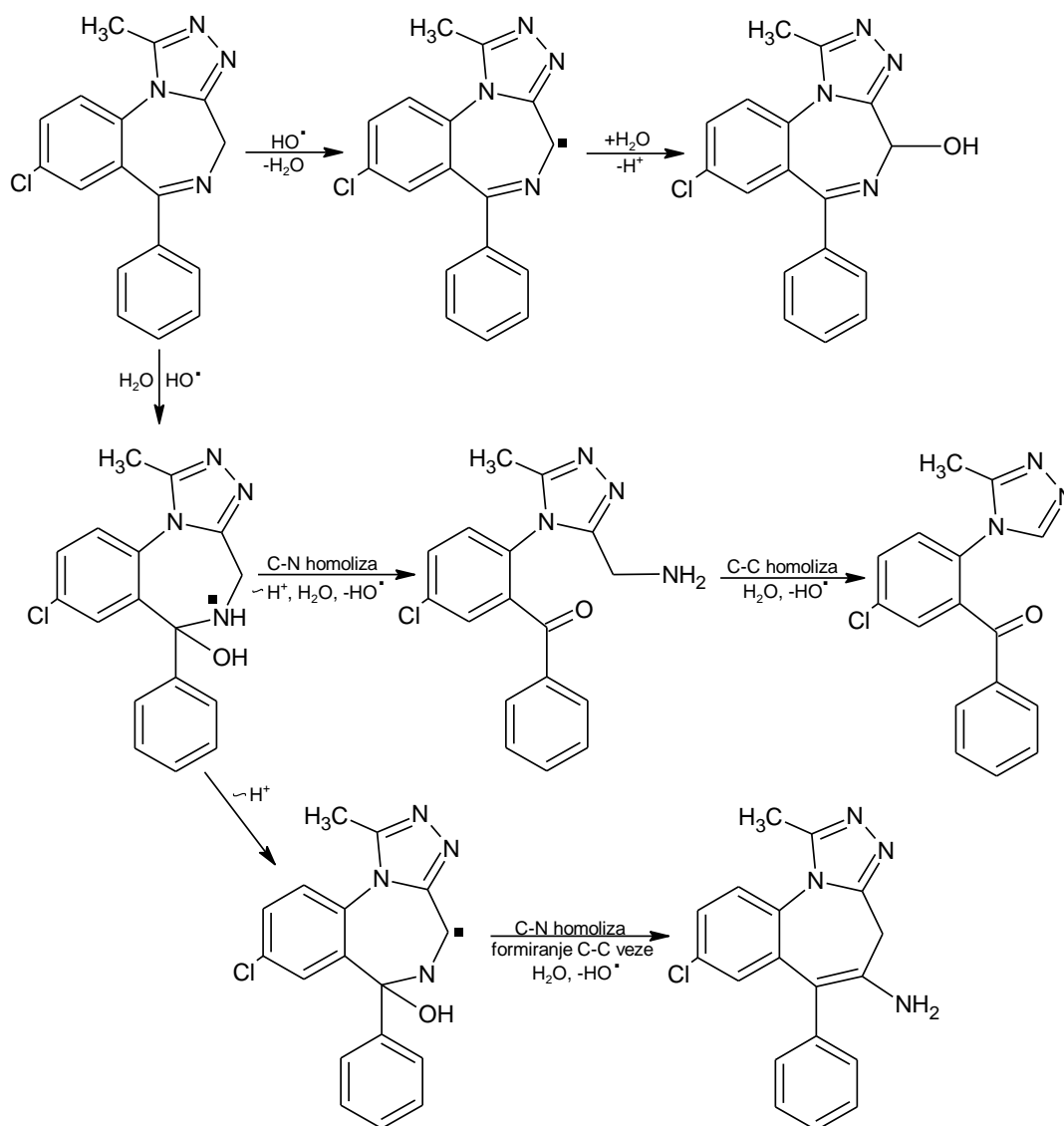
Slika 2.30. Šematski prikaz pretpostavljenog mehanizma fotorazgradnje ALP (Gallardo Cabrera i dr., 2005)

Za nastajanje triazolbenzofenona pod dejstvom zračenja je zaslužno fotooksidativno otvaranje diazepinskog prstena, koje je praćeno odvajanjem molekula HO_2CNH_2 , kao što je prikazano na slici 2.31. Pored toga, za nastajanje glavnog proizvoda razgradnje ALP, triazolaminohinolina, slično šemi prikazanoj na slici 2.31, zaslužno je otvaranje diazepinskog prstena, koje je praćeno reakcijom između aktivirane metilenske i karbonilne grupe, dajući veoma stabilan šestočlani prsten.



Slika 2.31. Šematski prikaz nastajanja triazolbenzofenona (Gallardo Cabrera i dr., 2005)

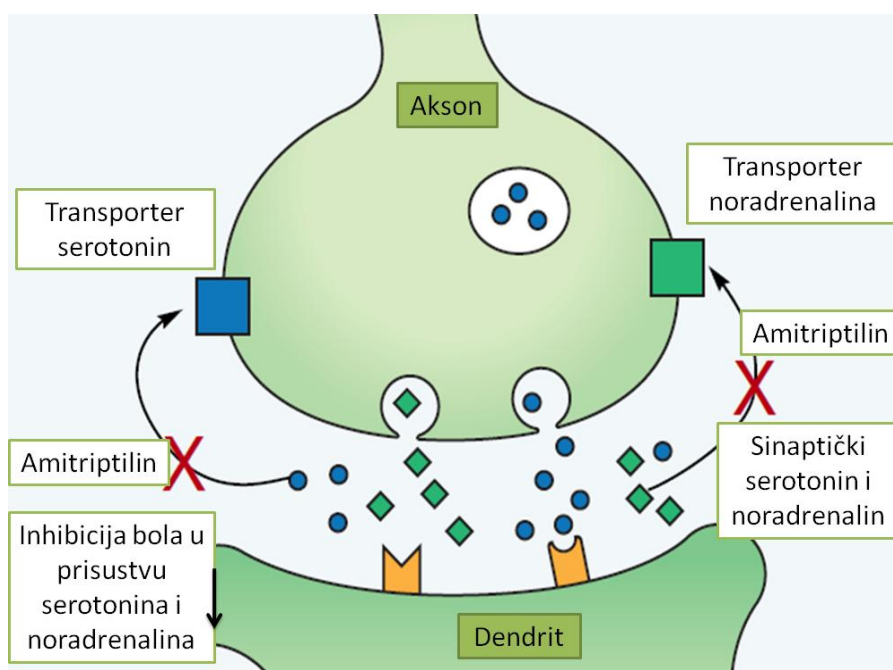
Romeiro i dr. (2017) su ispitivali fotorazgradnju ALP primenom direktne fotolize i fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TiO_2 kao fotokatalizatora. Ispitani TiO_2 nanoprah je sintetisan sol-gel metodom u kiselj sredini i kalcinisan na dve temperature (400 i 500 °C). Nađeno je da je za 90 min ozračivanja pri optimizovanim uslovima uklonjeno preko 90% ALP. Takođe, identifikovana su četiri proizvoda razgradnje: triazolaminohinolin, triazolbenzofenon, α -hidroksialprazolam i 5-hlor-(5-metil-4H-1,2,4-triazol-4-il)benzofenon. Na slici 2.32 je prikazan predložen mehanizam fototransformacije ALP primenom TiO_2 kao fotokatalizatora.



Slika 2.32. Predložen mehanizam fototransformacije ALP primenom TiO_2 kao fotokatalizatora (Romeiro i dr., 2017)

2.4.2. Amitriptilin-hidrochlorid

Kao što je navedeno u poglavlju 2.4, AMI (slika 2.28) je triciklični antidepresiv iz klase dibenzocikloheptadiena, koji se najčešće upotrebljava u lečenju bolesti depresije, uključujući kliničku/endogenu depresiju, kao i u lečenju bolesti nesanice, migrene, hroničnog bola, patološkog plača, zujanja u ušima, hroničnog kašlja, sindroma karpalnog tunela, fibromijalgije, vulvodinije, intersticijalnog cistitisa, neurološkog bola, u lečenju bolnih parestezija koje su povezane sa multipla sklerozom, a takođe je funkcionalan u lečenju bolesti dispepsije (loše varenje) (Abbar i dr., 2011). U lečenju depresije upotrebljava se u dnevnoj dozi od 75 mg i dnevna doza može da se povećava do maksimalnih 150 mg. U terapijskoj upotrebi su estar, amitriptilin-embonat i hidrochloridna so, dok polimorfni oblici nisu pronađeni, niti postoje stereoizomeri (Manzo i dr., 2006). AMI predstavlja jedan od najčešće upotrebljivanih antidepresiva, a deluje tako što inhibira preuzimanje serotonina i noradrenalina u centralnom nervnom sistemu (Li i dr., 2013), ali isto tako u manjoj meri blokira aktivnost dopamina (Akamine i dr., 2014). Na slici 2.33 je prikazan mehanizam delovanja AMI.



Slika 2.33. Farmakološka aktivnost AMI (Devine, 2016)

AMI poseduje skoro planarni triciklični sistem prstenova (Kabir-ud-Din i dr., 2011a) koji je hidrofoban i kratak *N,N*-dimetil-1,1-propanamino bočni lanac, koji je hidrofilan i postaje protonovan na niskim pH, dok je deprotonovan (neutralan) pri višim pH (Kabir-ud-Din i dr., 2011b). Rastvara se u vodi u odnosu 1 : 1, tačka topljenja je u opsegu od 196 do 197 °C (Manzo i dr., 2006), a pK_a vrednost AMI iznosi 9,4 (Kasprzyk-Hordern i dr., 2008a). AMI se metaboliše u jetri do nortriptilina procesom demetilacije, koji predstavlja farmakološki aktivni metabolit AMI (Li i dr., 2013). AMI i nastali metabolit, nortriptilin, se prenose u pluća, srce, jetru i podležu enterohepatičnoj cirkulaciji (Manzo i dr., 2006). AMI i nortriptilin podležu hidroksilaciji na benzilu u položaju 10, nakon čega se u obliku glukuronida izlučuju putem urina (Li i dr., 2013). Pretpostavlja se da je ključni mehanizam delovanja AMI u lečenju hroničnih glavobolja, kao što je rečeno, blokiranje preuzimanja serotonina u centralnom nervnom sistemu (Sacerdote i dr., 1987). Bendtsen i dr. (1996) su ispitivali uticaj dva antidepresiva, AMI i citaloprama, na hroničnu tenziju glavobolju i nađeno je da je AMI pokazao značajno smanjenje hronične tenzije glavobolje.

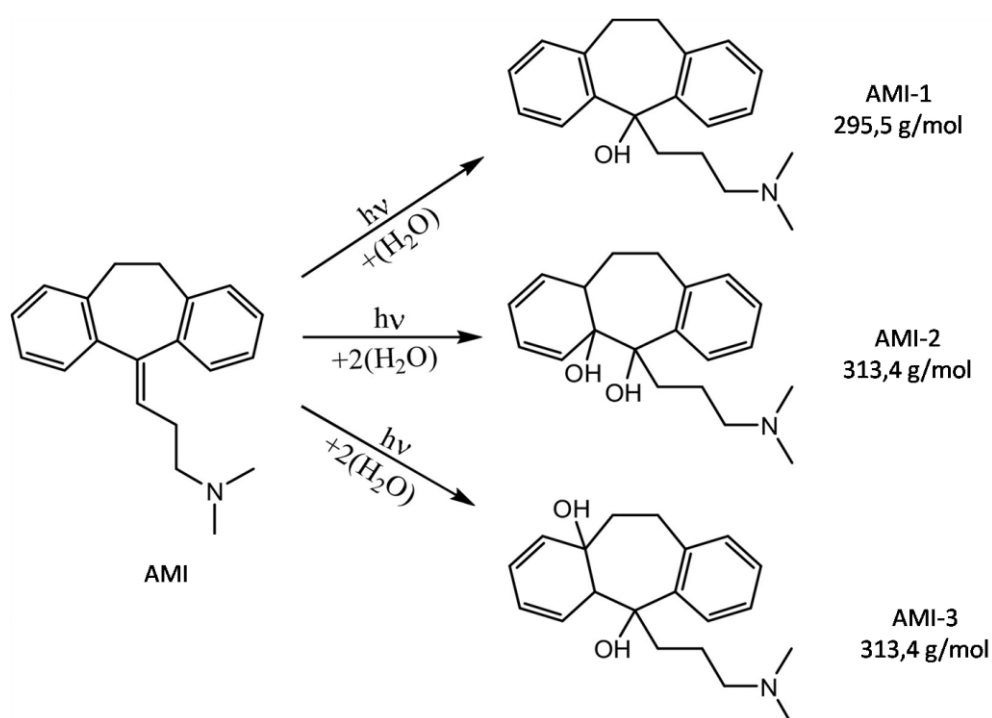
Ustanovljeno je da se delovanjem AMI na ćelijske kulture uočava nekoliko znakova toksičnosti. U cilju određivanja toksičnosti AMI, Corona i dr. (1973) su predložili metodu po kojoj bi se pratila promena ćelijske propustljivosti, kao i smanjenje metabolizma ćelije. Toksičnost AMI se ogleda i u povećanom oksidativnom uticaju, pri čemu nastaje velika količina reaktivnih kiseoničnih vrsta (Bartholomä i dr., 2002). Pored toga, Viola i dr. (2000) su pokazali da primena AMI i imipramina na ćelije fibroplasta miša dovodi do povećanja lipidne peroksidacije u ćelijskoj membrani. Takođe, Moreno-Fernández i dr. (2008) su ispitivali citotoksičnost AMI na humanim ćelijama fibroplasta i nađeno je da se smanjuje broj ćelija fibroplasta sa promenom koncentracije AMI. Takođe, nađeno je da se drastično smanjuje broj fibroplasta kada se AMI primenjuje *in vitro*.

AMI je pronađen u otpadnim vodama u Južnom Velsu u koncentraciji od 849 ng/dm³ (Kasprzyk-Hordern i dr., 2008a), kao i u površinskim vodama u koncentracionom opsegu od 0,5–21 ng/dm³ (Kasprzyk-Hordern i dr., 2008b). Zatim, nađen je u vodi za piće u Francuskoj u koncentraciji 1,4 ng/dm³ (Togola i Budzinski, 2008). AMI je nađen i u Montrealu u otpadnim vodama u koncentraciji od 17,6±0,8 i 20,8±1,2 ng/dm³ u zavisnosti od meseca kada je izvođeno uzorkovanje (jun, odnosno septembar) i u rečnoj vodi u koncentracijama od 0,87±0,07 (jul) i 3,7±0,2 ng/dm³

(septembar) (Lajeunesse i dr., 2008). Zatim, nađen je u rečnoj vodi u Francuskoj u koncentraciji manjoj od 100 ng/g i rečnoj vodi u Ukrajini u koncentraciji od 100 do 1000 ng/g (Vystavna i dr., 2012). Pored toga, AMI je detektovan u organskoj materiji koja zaostaje nakon tretmana otpadnih voda u koncentraciji od 768 ng/g, pored citaloprama (1033 ng/g) i venlafaksina (833 ng/g) (Lajeunesse i dr., 2012).

Pošto se AMI javlja u prirodi, potrebno je dobro ispitati njegovu stabilnost u vodenoj sredini i mogućnost eliminacije. Real i dr. (2012) su ispitivali fotolitičku i fotokatalitičku razgradnju AMI, metil-salicilata i 2-fenoksietanola primenom UV zračenja, UV/H₂O₂, Fentonovog reagensa, kao i korišćenjem foto-Fentonove reakcije. Eksperimenti su izvođeni u prisustvu 2-metilpropan-2-ol i H₂O₂. Uočeno je smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje sva tri jedinjenja u prisustvu 2-metilpropan-2-ola, kao hvatača •OH-radikala, kao i da prisustvo H₂O₂ kao elektron-akceptora dovodi do povećanja efikasnosti razgradnje. Takođe je nađeno da je AMI reaktivniji od metil-salicilata i 2-fenoksietanola kako u prisustvu, tako i u odsustvu 2-metilpropan-2-ola. Pored toga, Real i dr. (2016) su ispitivali efikasnost razgradnje AMI, metil-salicilata i 2-fenoksietanola primenom procesa indirektno fotolize u prisustvu persulfata i primenom UV zračenja. Eksperimenti su izvođeni u opsegu pH od 3 do 9. Nađeno je da se sva tri ispitivana jedinjenja veoma efikasno razgrađuju primenom pomenutog sistema, pri čemu je AMI bio uklonjen nakon 2 min reakcije i povećanje pH je imalo pozitivan uticaj na razgradnju AMI. Upotrebom odgovarajućih hvatača radikala, nađeno je da su •OH-radikali veoma značajni u razgradnji AMI. Takođe, Javier Benitez i dr. (2016) su ispitivali efikasnost UVC/Cl₂ procesa u uklanjanju AMI, metil-salicilata i 2-fenoksietanola i nađeno je da se AMI primenom pomenutog procesa skoro u potpunosti razgradio za 5 min ozračivanja. Isto tako, ispitana je efikasnost procesa razgradnje u površinskoj vodi i nađeno je da je AMI uklonjen nakon 20 min ozračivanja. Pored toga, Nassar i dr. (2017) su proučavali fotorazgradnju sulfametazina, sulfametoksipiridazina, AMI i klomipramina primenom direktne fotolize (SSZ i UVC), kao i indirektnom fotolizom u prisustvu H₂O₂ u destilovanoj i rečnoj vodi. Dobijeni rezultati su pokazali da se AMI nije razgradio ni u destilovanoj ni u rečnoj vodi nakon sedam sati ozračivanja primenom SSZ. Međutim, nakon dva dana ozračivanja u rečnoj vodi, 50% AMI je bilo uklonjeno. Primenom UVC zračenja u destilovanoj vodi, ustanovljena je razgradnja AMI i identifikovani su proizvodi razgradnje (slika 2.34). U prisustvu H₂O₂ povećana je efikasnost razgradnje svih

ispitivanih AKL, što se objašnjava nastankom veće količine $\bullet\text{OH}$ -radikala. Chen i dr. (2017) su ispitivali efikasnost indirektna fotolize AMI i njegovog aktivnog metabolita nortriptilina u prisustvu fulvinske kiseline primenom SSZ. U istom radu, Chen i dr. su ispitali uticaj dodatka 2-propanola i natrijum-azida, a u cilju određivanja mehanizma razgradnje. Nađeno je da nakon četiri sata ozračivanja nije došlo do razgradnje AMI u odsustvu fulvinske kiseline, dok je u njenom prisustvu ustanovljena razgradnja AMI. Takođe, nađeno je da dodatak 2-propanola i natrijum-azida nema značajan uticaj na proces razgradnje AMI, što ukazuje na to da se proces razgradnje odvija putem reakcije sa tripletnim pobuđenim stanjem fulvinske kiseline.



Slika 2.34. Identifikovani proizvodi direktne fotolize AMI primenom UVC zračenja (Nassar i dr., 2017)

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Hemikalije i rastvori

Aktivne komponente psihoaktivnih lekova, ALP, 8-hlor-1-metil-6-fenil-4*H*-[1,2,4]triazol[4,3- α]-[1,4]benzodiazepin ($C_{17}H_{13}ClN_4$, $M_r = 308,76$, CAS No 28981-97-7, ≥ 98 , Sigma-Aldrich) i AMI, 3-(10,11-dihidro-5*H*-dibenzo[*a,d*]ciklohepten-5-iliden)-*N,N*-dimetilpropan-1-amin-hidrohlorid ($C_{20}H_{24}ClN$, $M_r = 313,9$, CAS No 549-18-8, ≥ 98 , Sigma-Aldrich) su upotrebljavane bez prethodnog prečišćavanja i obrade. Za pripremanje osnovnog rastvora ALP koncentracije 0,03 mmol/dm³ odmerena je odgovarajuća masa ispitivane supstance na mikrovagi i rastvorena u odgovarajućoj zapremini dva puta destilovane vode. Takođe, za pripremanje osnovnih rastvora AMI koncentracija 0,03 i 0,05 mmol/dm³ odmerene su odgovarajuće mase ispitivane supstance na mikrovagi i rastvorene u odgovarajućoj zapremini dva puta destilovane vode. Rastvori su bili zaštićeni od svetlosti, tj. čuvani na tamnom mestu.

Za ispitivanje uticaja matriksa nekoliko prirodnih voda na efikasnost fotorazgradnje AMI pripremljeni su osnovni rastvori AMI koncentracije 0,05 mmol/dm³ odmeravanjem odgovarajuće mase supstance na mikrovagi i rastvaranjem u odgovarajućoj zapremini prirodne vode (Dunav, Tisa, Begej, Sotsko jezero i jezero Moharač). Rastvori su takođe bili zaštićeni od svetlosti, tj. čuvani na tamnom mestu.

Acetonitril, C_3H_3NO , 99,9% (ACN, Sigma-Aldrich), 85% ortofosforna kiselina (čistoće *pro analysi*, Sigma-Aldrich) i 98–100% mravlja kiselina (Merck) su korišćeni kao komponente mobilne faze za tečnu hromatografiju.

Kao hvatači $\bullet OH$ -radikala upotrebljavani su etanol (čistoće *pro analysi*, Sigma-Aldrich), 99,9% metanol (Merck-Alkaloid), 2-metilpropan-2-ol (Sigma-Aldrich) i natrijum-jodid (NaI, Carlo Erba), koji je i hvatač šupljina. Pored navedenih hvatača, natrijum-fluorid (NaF, Alkaloid) je upotrebljen u cilju ispitivanja uticaja adsorbovanih $\bullet OH$ -radikala na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA, 99,4–100,6%, Sigma-Aldrich) kao hvatač šupljina, *p*-benzohinon (PBH, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) kao hvatač $O_2^{\bullet -}$ i natrijum-azid (NaN₃, British drug houses, Ltd.) kao hvatač 1O_2 . Kao elektron-akceptori upotrebljavani su H₂O₂ (30%,

Sigma-Aldrich), KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck-Alkaloid). Pri ispitivanju procesa indirektna fotolize upotrebljavani su H_2O_2 (30%, Sigma-Aldrich), KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck-Alkaloid). Prilikom proučavanja uticaja pH na kinetiku fotorazgradnje ispitivanih AKL upotrebljavani su rastvori dobijeni razblaživanjem 30% NaOH (Sigma-Aldrich) i 70% HClO_4 (*pro analysi*, Merck-Alkaloid).

Uzorci rečne vode su uzimani iz Dunava (kod Petrovaradina), Tise (kod Titela) i Begeja (kod Zrenjanina) u novembru 2014. godine. Uzorci jezerske vode su uzimani iz jezera Moharač (kod Erdevika) i Sotskog jezera (kod Šida), takođe u novembru 2014. godine. Uzorci svih navedenih prirodnih voda su proceđeni kroz filter papir (Whatman, prečnik 125 nm, veličina pora 0,1 μm). Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda su prikazane u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih prirodnih voda

Parametar	Prirodne vode				
	Dunav	Tisa	Begej	Jezero Moharač	Sotsko jezero
pH	7,92	7,60	7,61	8,20	7,91
Provodljivost (mS/cm)	0,400	0,385	0,575	0,570	0,503
TOC (mg/dm ³)	5,17	6,43	9,75	9,47	7,73
HCO_3^- (mg/dm ³)	209	155	240	329	293
Fluoridi ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	69,0	69,0	37,0	67,0	68,0
Hloridi (mg/dm ³)	4,91	4,92	3,23	4,71	4,87
Sulfati (mg/dm ³)	27,71	27,08	14,44	26,76	27,13
Nitrati (mg/dm ³)	1,74	1,85	2,13	1,59	1,42
Kalcijum (mg/dm ³)	47,9	35,4	39,6	31,6	33,0
Kalijum (mg/dm ³)	2,79	4,08	6,98	5,134	1,76
Magnezijum (mg/dm ³)	12,6	7,62	13,48	32,6	28,6
Natrijum (mg/dm ³)	10,85	20,87	45,98	20,20	12,64
Arsen ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	2,7	2,5	3,6	5,9	3,3
Barijum ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	21,2	21,1	24,2	14,0	14,4
Kadmijum ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	0,6	0,4	0,6	0,75	0,65
Hrom ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	0,7	0,5	0,9	0,5	0,7
Bakar ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	3,8	3,0	5,3	1,1	7
Gvožđe ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	<DL	14,5	2,5	2,5	1,4
Mangan ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	<DL	0,32	<DL	2,4	0,7
Nikl ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	0,2	2,4	0,8	0,3	0,8
Stroncijum ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	223,2	153,6	189,2	184,5	170,0
Cink ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	6,0	1,7	6,8	1,1	2,2

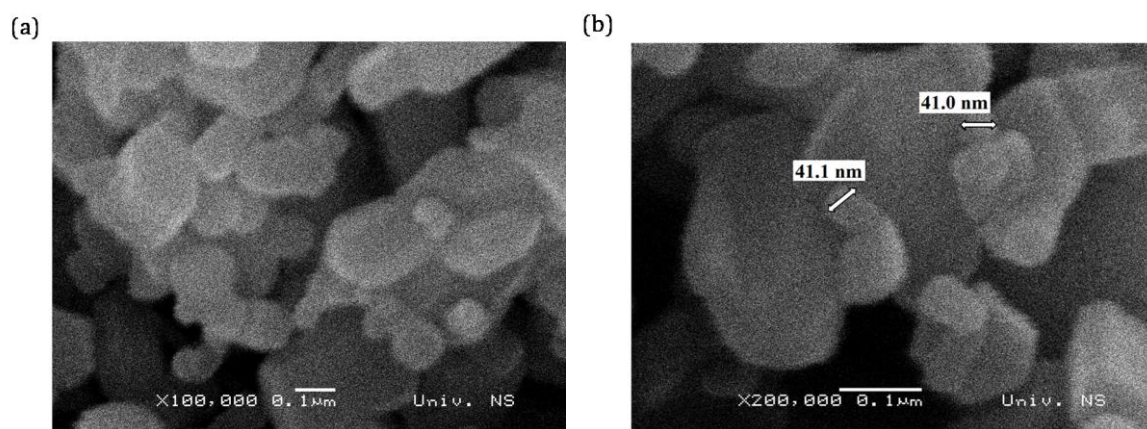
Pri proceni toksičnosti AMI, kao i intermedijera nastalih tokom fotokatalitičke razgradnje primenjeni su: fetalni teleći serum (FCS), Roswell Park Memorial Institute medium (RPMI) i Dulbeco's Modified Essential Medium (DMEM, PAA Laboratories GmbH, Pasing, Austria), penicilin i streptomycin (Galenika, Beograd), tripsin (Serva, Heidelberg, Nemačka), EDTA (Laphoma, Skoplje), trihlorsirćetna kiselina (TCA), tris(hidroksimetil)amino metan (TRIS, Sigma-Aldrich) i sulforodamin B (SRB, Sigma). Za TOC merenje korišćena je 35% HCl (Lachema, Neratovice).

3.2. Fotokatalizatori

Kao fotokatalizatori upotrebljavani su komercijalno dostupni i veliki broj novosintetisanih nanoprahova.

Komercijalno dostupni fotokatalizatori: **ZnO** (Sigma-Aldrich, 99,9%), **P25** (75% anatas- i 25% rutil-faza, specifična površina 53,2 m²/g, veličina pora 0,134 cm³/g i veličina čestica oko 20 nm u saglasnosti sa specifikacijom proizvođača) i **TiO₂ Hombikat** (Sigma-Aldrich, specifična površina 35–65 m²/g). Strukturne i morfološke osobine ZnO su ispitane nizom karakterizacionih tehnika, uključujući: rendgensku strukturnu analizu (XRD), skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), fizisorpciju azota na 77 K (N₂ fizisorpcija) i UV-Vis difuziono-refleksionu spektroskopiju (DRS). SEM merenja su izvedena na Univerzitetkom centru za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu, a ostala merenja na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Univerziteta u Beogradu. Dobijeni difraktogram čestica ZnO ukazuje na heksagonalnu vurticnu strukturu ZnO. Primenom jednačine 2.13 izračunata je za tri najizraženija difrakciona pika srednja veličina kristalita, koja iznosi 41,0 ± 0,9 nm. SEM mikrografije čestica ZnO (slika 3.1) pokazuju da čestice ZnO imaju prečnik različitih dimenzija od kojih su najmanje prečnika od oko 40 nm, što je u dobroj saglasnosti sa XRD merenjima. Odsustvo histerezisne petlje na adsorpciono-desorpcionoj izotermi azota dobijene za ZnO na 77 K, male vrednosti za specifičnu zapreminu pora ($V_{\text{por-N}_2} = 0,016 \text{ cm}^3/\text{g}$) i specifičnu površinu određenu BET metodom ($S_{\text{BET}} = 6,5 \text{ m}^2/\text{g}$), kao i vrednosti za BET konstantu ($C = 39$) ukazuju na neporoznu strukturu proučavanog ZnO u ispitivanom opsegu (prečnik pora manji od 100 nm).

Ovo upućuje na to da ukupna određena S_{BET} potiče od spoljašnje površine čestica, a ne od unutarčestične poroznosti.



Slika 3.1. SEM mikrografije čestica ZnO pri različitim uvećanjima: $\times 100,000$ (a) i $\times 200,000$ (b). Merna traka $0,1 \mu\text{m}$

UV-Vis difuziono-refleksioni spektri pokazuju da UV apsorbanca ZnO raste od 384 do 368 nm i ostaje konstantna od 368 do 334 nm. Dalje, na talasnim dužinama u opsegu od 334 do 300 nm, apsorbanca ZnO naglo raste. S druge strane, UV apsorbanca P25 kontinualno raste od 374 do 300 nm, ali manjom brzinom. Glavna razlika je u regionu od 381 do 332 nm, gde je apsorbanca ZnO znatno veća od apsorbance P25.

Pored komercijalno dostupnih fotokatalizatora, ispitan je i veliki broj sintetisanih fotokatalizatora na bazi TiO_2 i ZnO.

Fotokatalizatori na bazi TiO_2

1. **Anatas TiO_2 nanoprahovi nedopirani i dopirani sa La(III)-jonima.** Nedopirani TiO_2 nanoprah sintetisan sol-gel (SG) metodom označen je kao **čist TiO_2 , SG**, dok je TiO_2 nanoprah sintetisan hidrotermalnom (HT) metodom označen kao **čist TiO_2 , HT**. Primenom SG metode, kao prekursor upotrebljen je TiCl_4 (99,0%, Merck), pri čemu je odgovarajuća količina TiCl_4 rastvorena u destilovanoj vodi uz intenzivno mešanje u ledenom kupatilu. Da bi se dobio hidrogel, vodeni rastvor NH_4OH (29%, Carlo Erba) je dodavan u rastvor uz strogo kontrolisanje pH rastvora, da bi se postigla alkalna sredina (~ 9). Nakon 5 h starenja u matičnom rastvoru, hidrogel je filtriran i ispiran sa destilovanom vodom sve do potpunog uklanjanja jona hlorida. Tako dobijen hidrogel je zatim konvertovan u etanolni gel sa anhidrovanim etanolom.

Alkogel je zatim sušen na 280 °C i kalcinisan 4 h na temperaturi od 550 °C. U slučaju HT metode, procedura sinteze je ista zaključno sa starenjem od 5 h. Nakon toga, hidrogel je postavljen u autoklav pri kontrolisanoj temperaturi. Temperatura reakcije HT sinteze je 24 h održavana na 200 °C. Nakon toga, uzorak je filtriran i ispiran sa destilovanom vodom sve do potpunog uklanjanja jona hlorida. U poslednjem koraku uzorak je sušen 72 h na 105,5 °C. U sintezi TiO₂ nanoprahova dopiranih sa jonima La(III) korišćen je LaCl₃ × 7H₂O, pri čemu je sadržaj La(III)-jona iznosio 0,5 i 1 mol% LaCl₃ u TiCl₄. Nanoprahovi sintetisani SG metodom označeni su kao **TiO₂ + 0,5 mol% La(III), SG** i **TiO₂ + 1 mol% La(III), SG**, dok su nanoprahovi sintetisani HT metodom označeni kao **TiO₂ + 0,5 mol% La(III), HT** i **TiO₂ + 1 mol% La(III), HT**.

Uzorci čistog TiO₂ i TiO₂ dopiranog La(III)-jonima analizirani su upotrebom XRD metode, Ramanove spektroskopije i N₂ fizisorpcije. Pored toga, morfologija pomenutih TiO₂ nanoprahova analizirana je SEM/EDS metodom (skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetska disperzivnom spektroskopijom X-zraka, eng. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy), pri čemu su merenja rađena pomoću "INCAx-sight" detektora i "INAx-stream" pulsno procesora (Oxford Instruments). Analiza kristalne strukture nedopiranih i dopiranih TiO₂ nanoprahova primenom metoda rengdenske difrakcije i Ramanove spektroskopije pokazala je da u svim sintetisanim prahovima dominira anatas-faza, uz prisustvo male količine veoma neuređene brukitne faze. Srednja veličina kristalita je određena Williamson-Hall-ovom metodom i dobijeni rezultati prikazani u tabeli 3.2. ukazuju na to da je veličina kristalita uzoraka sintetisanih HT metodom nešto veća u odnosu na kristalite uzoraka dobijenih SG metodom.

Tabela 3.2. Veličina kristalita čistog TiO₂ i TiO₂ dopiranog La(III)-jonima sintetisanih SG i HT metodom

Vrsta fotokatalizatora	Veličina kristalita (nm)
čist TiO ₂ , SG	16
TiO ₂ + 0,5 mol% La(III), SG	15
TiO ₂ + 1 mol% La(III), SG	15
čist TiO ₂ , HT	19
TiO ₂ + 0,5 mol% La(III), HT	17
TiO ₂ + 1 mol% La(III), HT	18

Poroznost sintetisanih uzoraka je zavisila od primenjene metode sinteze i sadržaja dopirajućih jona, La(III). U tabeli 3.3 su prikazani ispitani parametri za uzorke sintetisane SG i HT metodama. Naime, u slučaju nanoprahova sintetisanih SG

metodom, specifična površina raste sa porastom sadržaja La(III), od 60 m²/g za čist TiO₂ do 81 m²/g za uzorke TiO₂ dopirane La(III). U slučaju nanoprahova sintetisanih HT metodom, vrednosti za specifičnu površinu su nešto niže od onih dobijenih za uzorke pripremljene SG metodom. Specifična površina za uzorke sintetisane HT metodom, takođe, raste od 49 m²/g za čist TiO₂ do 51 i 58 m²/g za uzorak sa 0,5, odnosno 1 mol% La(III).

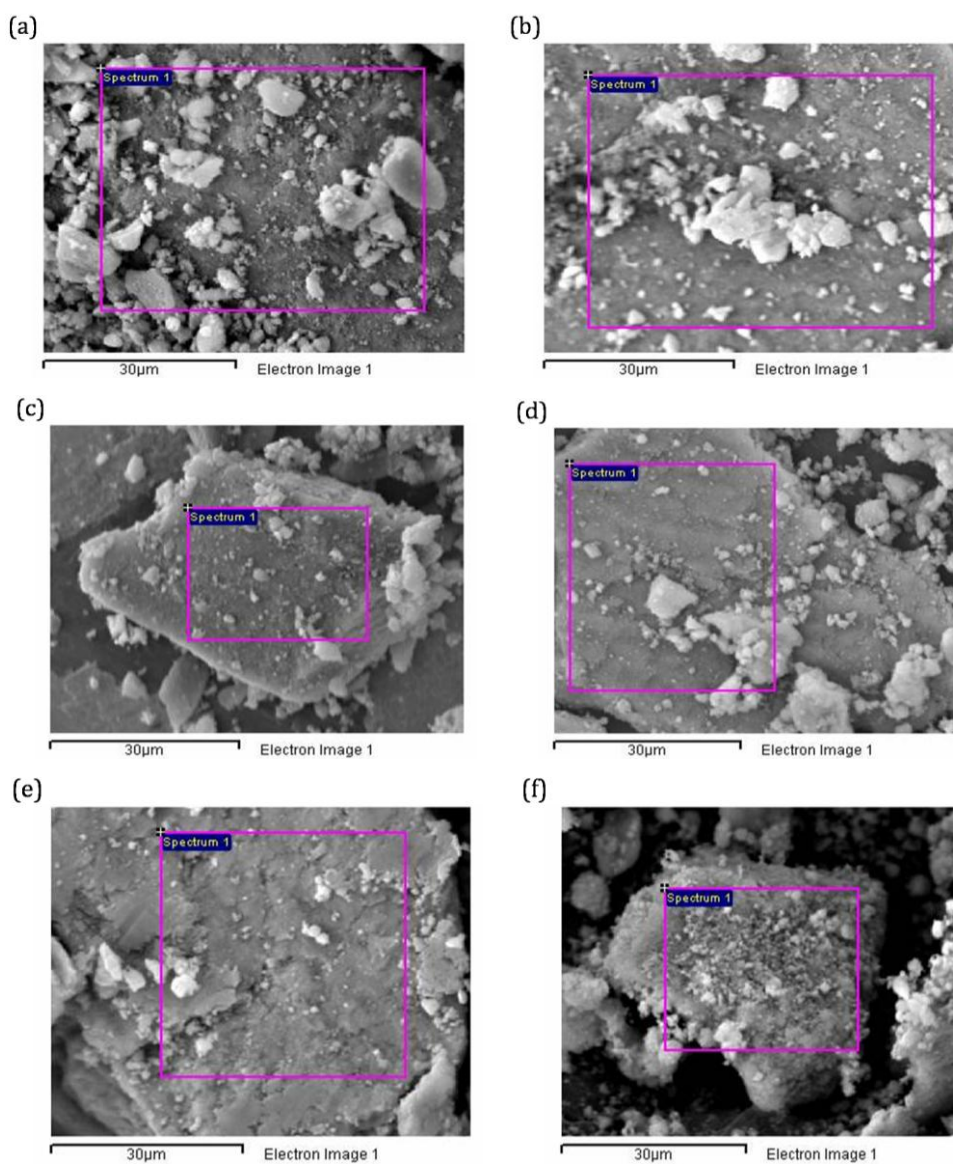
Tabela 3.3. Osobine nedopiranih i dopiranih anatas TiO₂ nanoprahova sintetisanih SG i HT metodom: specifična površina (S_{BET}), zapremina pora (V_p) i srednji prečnik pora (D_{BET})

Vrsta fotokatalizatora	S_{BET} (m ² /g)= S_{meso}	V_p (cm ³ /g)	D_{BET} (nm)
čist TiO ₂ , SG	60	0,133	5,7
TiO ₂ + 0,5 mol% La(III), SG	80	0,222	7,2
TiO ₂ + 1 mol% La(III), SG	81	0,161	5,1
čist TiO ₂ , HT	49	0,241	12,6
TiO ₂ + 0,5 mol% La(III), HT	51	0,194	9,8
TiO ₂ + 1 mol% La(III), HT	58	0,203	9,0

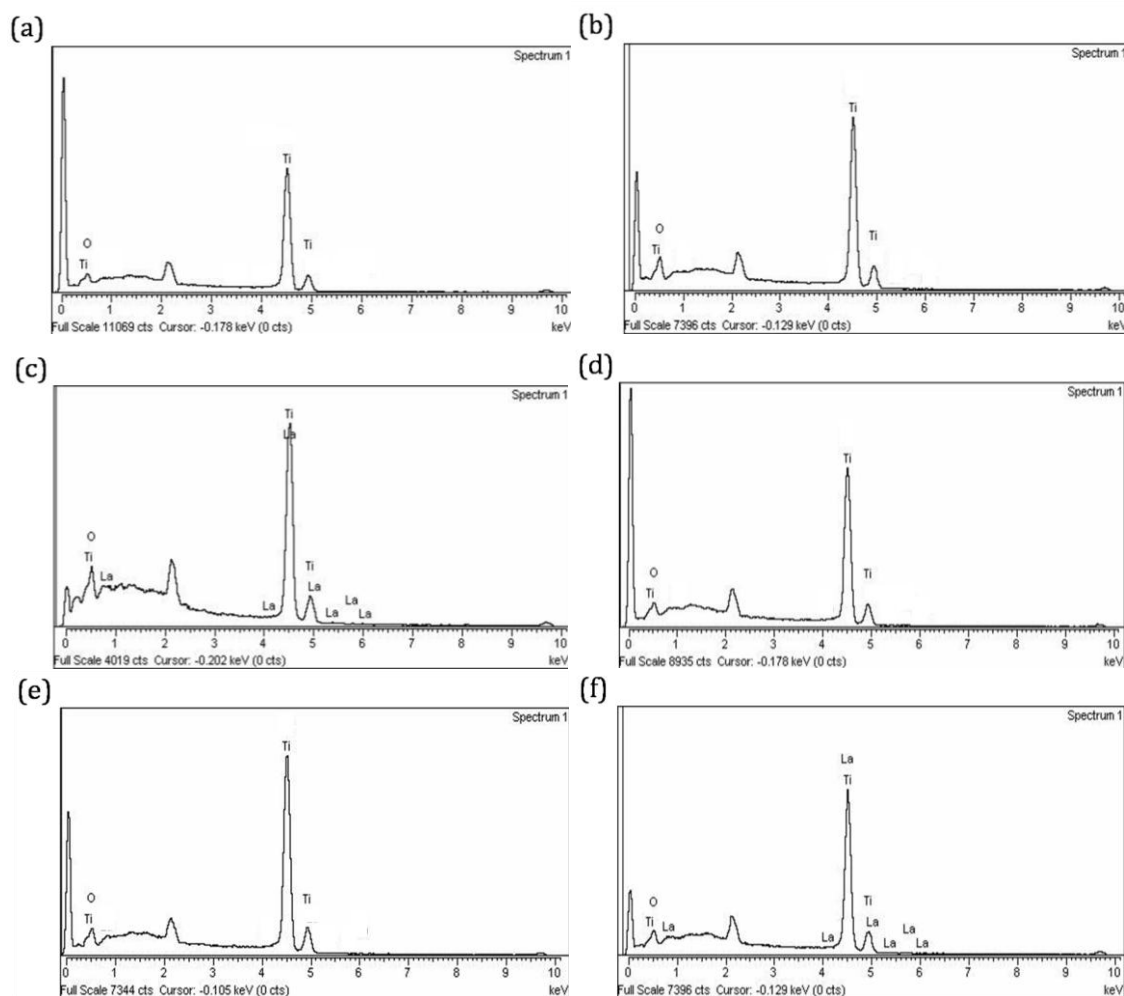
Hemijski sastav čistih i dopiranih TiO₂ nanoprahova sintetisanih SG i HT metodom je određen EDS metodom (tabela 3.4). Pored toga, mikrografije svih sintetisanih uzoraka su prikazane na slici 3.2, dok su EDS spektri označenih površina na mikrografijama prikazani na slici 3.3. Kao što se u tabeli 3.4 može videti, maseni procenat kiseonika iznosi, uglavnom, oko 43%, bez obzira na metodu koja je upotrebljena za sintezu i vrednost je iznad stehiometrijske vrednosti za TiO₂ (40 wt%). La(III)-jon je nađen u uzorcima TiO₂ dopiranih sa 1 wt% La(III) i to u uzorku sintetisanom pomoću SG metode nađeno je 0,47 wt%, a u uzorku sintetisanom pomoću HT metode nađeno je 0,80 wt%.

Tabela 3.4. EDS rezultati anatas TiO₂ nanoprahova sintetisanih SG i HT metodom

Vrsta fotokatalizatora	O (wt%)	Ti (wt%)	La (wt%)	Ukupno (wt%)
čist TiO ₂ , SG	43,28	56,72	0,00	100,00
TiO ₂ + 0,5 mol% La(III), SG	47,99	52,01	0,00	100,00
TiO ₂ + 1 mol% La(III), SG	43,56	55,97	0,47	100,00
čist TiO ₂ , HT	43,16	56,84	0,00	100,00
TiO ₂ + 0,5 mol% La(III), HT	43,02	56,98	0,00	100,00
TiO ₂ + 1 mol% La(III), HT	43,03	56,17	0,80	100,00



Slika 3.2. SEM mikrografije za: čist TiO₂, SG (a); TiO₂ + 0,5 mol% La(III), SG (b); TiO₂ + 1 mol% La(III), SG (c); čist TiO₂, HT (d); TiO₂ + 0,5 mol% La(III), HT (e); i TiO₂ + 1 mol% La(III), HT (f)



Slika 3.3. EDS spektri za: čist TiO_2 , SG (a); $\text{TiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% La(III)}$, SG (b); $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol\% La(III)}$, SG (c); čist TiO_2 , HT (d); $\text{TiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% La(III)}$, HT (e); i $\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol\% La(III)}$, HT (f)

2. Brukitni TiO_2 nanoprahovi (Tomić, 2017). Sintetisani su kombinovanom SG–HT metodom sa TiCl_4 (99,0%, Merck) kao prekursorom. Odgovarajuća količina TiCl_4 je rastvorena u 150 cm^3 destilovane vode i mešana intenzivno na ledenom kupatilu. U cilju dobijanja hidrogela, vodeni rastvor NaOH je dodavan pažljivo uz kontrolu pH rastvora (pH 9,3). Zatim je rastvor ostavljen 5 h u matičnom lugu i nakon toga je hidrogel postavljen u autoklav pri kontrolisanoj temperaturi. Zatim, uzorak je filtriran i ispiran destilovanom vodom u cilju uklanjanja hlorida. Poslednji korak je bilo sušenje 72 h na $105,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Sintetisane su dve serije uzoraka u zavisnosti od primenjene HT temperature i reakcionog vremena. U prvoj seriji reakciono vreme je iznosilo 24 h na tri različite HT temperature: 120, 160 i $200 \text{ }^\circ\text{C}$ i dobijeni uzorci su označeni kao: **B_{120/24}**, **B_{160/24}** i **B_{200/24}**. U drugoj seriji uzoraka, HT temperatura je održavana na $200 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je varirano vreme tretmana i iznosilo je: 12, 24 i 48 h, a dobijeni uzorci su označeni kao: **B_{200/12}**, **B_{200/24}** i **B_{200/48}**.

Brukitni TiO₂ nanoprahovi su okarakterisani XRD, SEM/EDS metodom, kao i merenjem N₂ fizisorpcije. XRD merenja su upotrebljena za određivanje procenta brukitne faze u uzorcima sintetisanih nanoprahova. Naime, niži sadržaj brukitne faze (~12,4 i 31,6%) nađen je u uzorcima nanoprahova kalciniranih na nižim temperaturama (B_{120/24}, odnosno B_{160/24}), kao što je prikazano u tabeli 3.5. U slučaju nanoprahova sintetisanih na 200 °C, sadržaj brukitne faze je značajno veći i zavisi od dužine trajanja HT procesa. Najmanji sadržaj (~65%) je nađen u uzorku sa najkraćim vremenom trajanja HT procesa (B_{200/12}). U uzorcima sa dužim vremenom sadržaj brukitne faze je rastao i to 95% brukita je nađeno u uzorku B_{200/48}, a 100% brukitne faze u uzorku B_{200/24}.

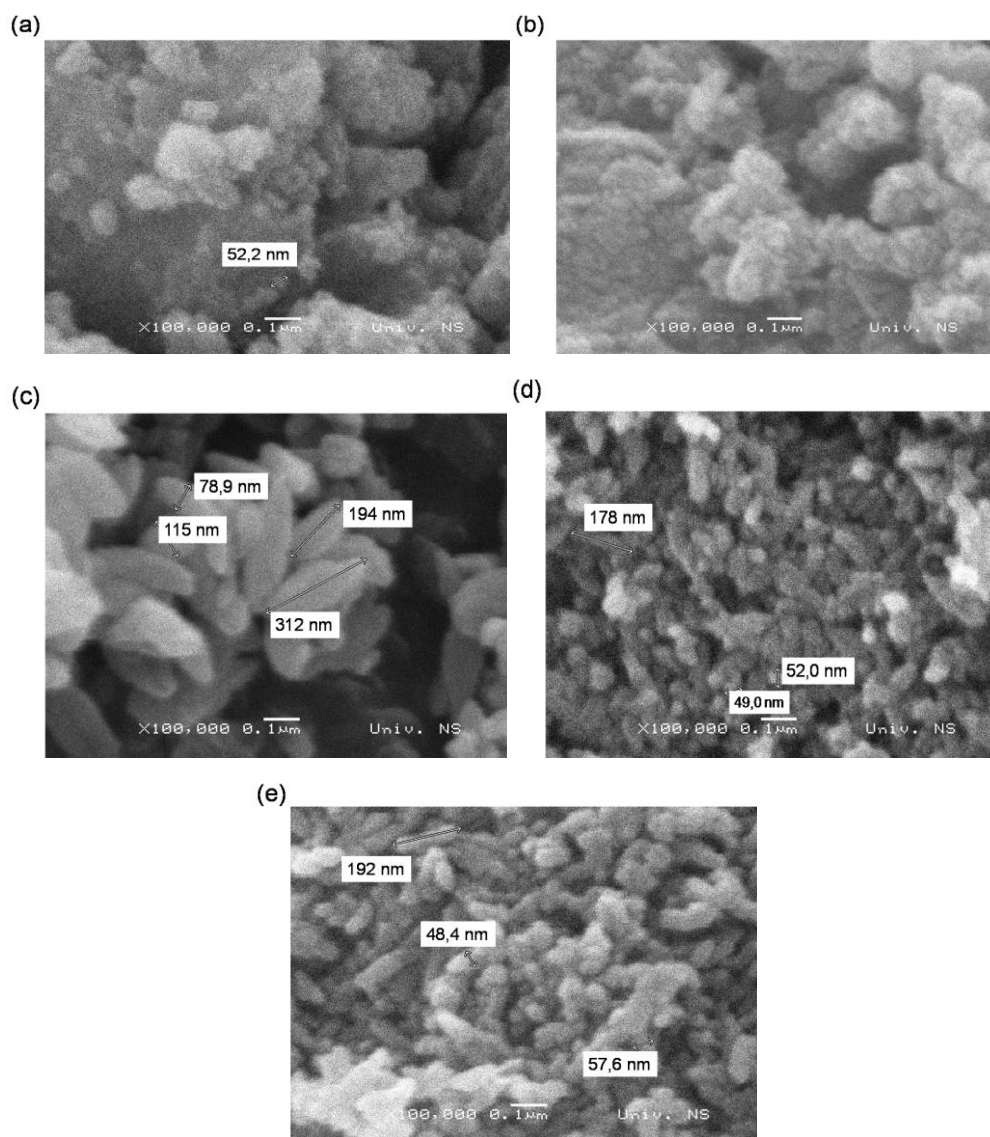
Tabela 3.5. Sadržaj (%) brukit-, anatas-, rutil-faze kao i Na-titanata u uzorcima sintetisanih TiO₂ nanoprahova

Uzorak	B _{120/24}	B _{160/24}	B _{200/24}	B _{200/12}	B _{200/48}
Brukit (%)	12,4	31,6	100	65,2	95
Anatas (%)	7,7	7,6		34,8	5,0
Rutil (%)	14,0	6,3			
Na-titanat (%)	65,9	54,5			

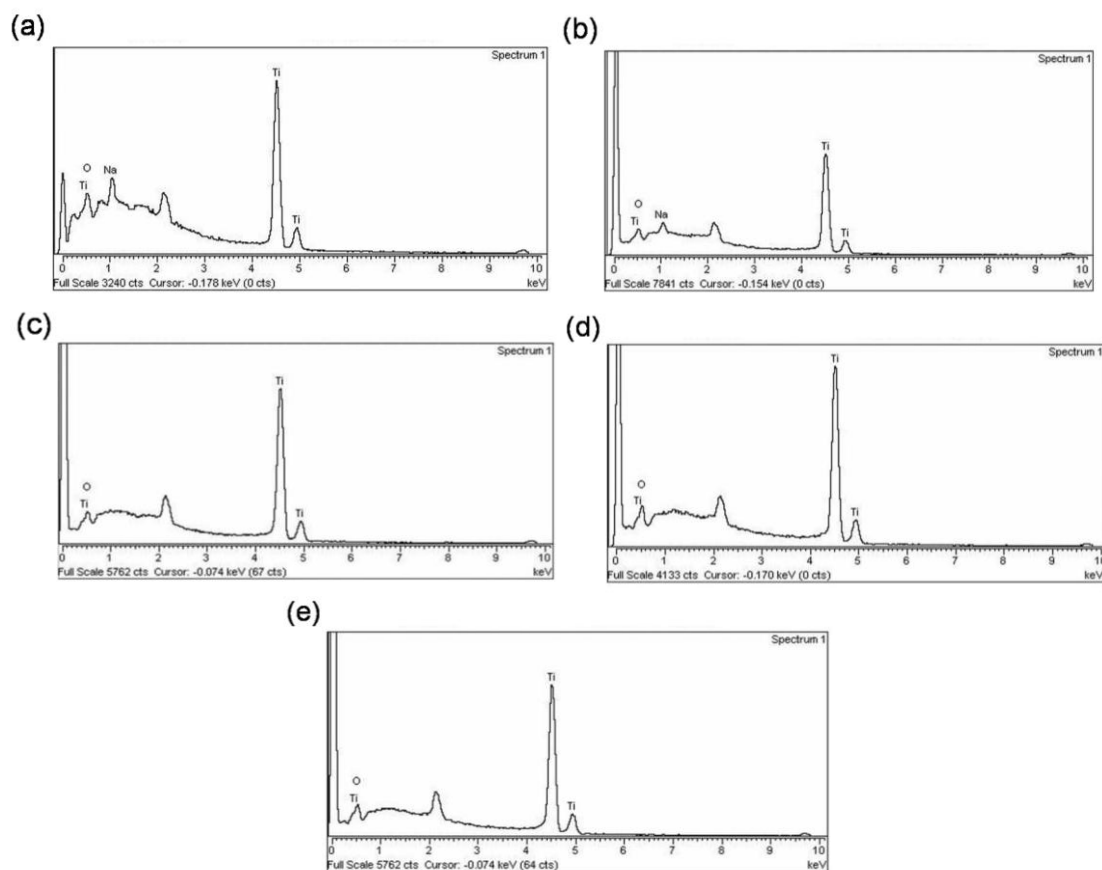
Veličina kristalita je određena samo za uzorke sintetisane na 200 °C (tabela 3.6). Pokušaj da se i za ostale uzorke odredi veličina kristalita je bio neuspešan, moguće kao posledica neuređene brukitne faze u uzorcima sintetisanim na nižim temperaturama (120 i 160 °C). Razlika u SEM morfologiji (slika 3.4) potiče od razlika u sastavu faza. Naime, na nižim temperaturama uzorci B_{120/24} i B_{160/24} sadrže Na-titanatnu fazu i čestice ovih uzoraka (~50 nm) imaju sferni oblik sa povećanom aglomeracijom (slika 3.4a i b). Čestice vretenastog oblika su dominantne u uzorku sa čistom brukitnom fazom (B_{200/24}), čija je dužina oko 300 nm, a prečnik oko 100 nm (slika 3.4c). Pored toga, u uzorcima u kojima je nađena smesa brukitne i anatas-faze (B_{200/12} i B_{200/48}), većina čestica je manja od čestica u čistom brukitnom uzorku sa očuvanom izduženom strukturom. Hemijski sastav sintetisanih nanoprahova određen je, kao što je pomenuto, EDS metodom (slika 3.5). U svim uzorcima maseni procenat kiseonika je u opsegu od ~45 do 48 wt.% (tabela 3.7), a to je nešto iznad stehiometrijski određene vrednosti za TiO₂ (40 wt.%). Prisustvo natrijuma je utvrđeno u uzorcima sa visokim sadržajem Na-titanata, a koji su tretirani na nižim temperaturama (120 i 160 °C).

Tabela 3.6. Veličina kristalita brukitne faze sintetisanih TiO₂ nanoprahova

Vrsta fotokatalizatora	Veličina kristalita (nm)
B _{120/24}	-
B _{160/24}	-
B _{200/24}	33,0
B _{200/12}	58,0
B _{200/48}	29,6

**Slika 3.4.** SEM mikrofografije sintetisanih TiO₂ nanoprahova: B_{120/24} (a); B_{160/24} (b); B_{200/24} (c); B_{200/12} (d); i B_{200/48} (e)**Tabela 3.7.** EDS rezultati za sintetisane brukitne TiO₂ nanoprahove

Uzorak	O (wt.%)	Ti (wt.%)	Na (wt.%)	Ukupno (wt.%)
B _{120/24}	46,26	44,43	9,31	100,00
B _{160/24}	45,21	48,78	6,01	100,00
B _{200/24}	45,46	54,54	-	100,00
B _{200/12}	48,09	51,91	-	100,00
B _{200/48}	47,22	52,78	-	100,00



Slika 3.5. EDS spektri sintetisanih TiO₂ nanoprahova: B_{120/24} (a); B_{160/24} (b); B_{200/24} (c); B_{200/12} (d); i B_{200/48} (e)

U cilju ispitivanja uticaja HT temperature i reakcionog vremena na strukturu pora i adsorpcione mogućnosti sintetisanih nanoprahova, izvedena su merenja fizisorpcije azota. Rezultati dobijeni za nanoprahove kod kojih je HT temperatura sinteze bila 200 °C su prikazani u tabeli 3.8. Pokazalo se da nanoprahovi hidrotermalno sintetisani na nižim temperaturama imaju znatno veću specifičnu površinu, ali njihova ostala porozna svojstva nisu detaljno analizirana.

Tabela 3.8. Osobine TiO₂ nanoprahova sa velikim sadržajem brukitne faze, kao i P25: specifična površina (S_{BET}), ukupna zapremina pore (V_{tot}), mezo- i mikro- zapremina pore (V_{meso} i V_{mic}), kao i najzastupljeniji prečnik pora (D_p)

Uzorak	S_{BET} (m ² /g)	V_{tot} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	D_p (nm)
B _{200/12}	97,9	0,244	0,247	0,032	5,78
B _{200/24}	69,5	0,241	0,201	0,024	6,64
B _{200/48}	76,5	0,286	0,280	0,026	5,91
P25	53,2	0,134	0,108	0,017	2,09

3. **TiO₂ nanoprahovi nedopirani i dopirani sa W(VI)-jonima.** Sintetisani su SG metodom sa TiCl₄ kao prekursorom. Ti(OH)₄ hidrogel dopiran W(VI)-jonima dobijen je hidrolizom TiCl₄ na temperaturi leda sa kontrolisanim dodavanjem 0,1 mol/dm³ NaOH u vodeni rastvor TiCl₄ i natrijum-volframat dihidrata (Na₂WO₄ × 2H₂O), koji je upotrebljen kao prekursor volframa. pH rastvora je strogo kontrolisana i podešena na 9,3. Tako dobijeni rastvor je ostavljen da stoji 5 h, nakon toga hidrogel je profiltriran i ispiran destilovanom vodom u cilju što potpunijeg uklanjanja jona hlorida. Dobijeni hidrogel dopiran jonima W(VI) je zatim preveden u alkogel sa nekoliko ponovljenih izmena sa amil-alkoholom. Alkogel je zatim sušen na 280 °C i kalcinisan 4 h na temperaturi od 550 °C. Zagrevanje i hlađenje je izvođeno na isti način, 135 °C/h. TiO₂ nanoprahovi dopirani sa W(VI)-jonima sa koncentracijom dopirajućeg jona od 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5 mol% su označeni kao **TW005**, **TW01**, **TW02**, **TW03**, **TW04** i **TW05**. Čist TiO₂ nanoprah, sintetisan je na isti način, samo bez dodatka Na₂WO₄ × 2H₂O i označen je kao **TW0**. Takođe, **čist TiO₂** nanoprah (**TA7**) koji je upotrebljen za poređenje fotokatalitičke aktivnosti, sintetisan je na sličan način, s tim što je vreme kalcinacije bilo 7 h.

UV-Vis apsorpcioni spektri TiO₂ nanoprahova nedopiranih i dopiranih W(VI)-jonima snimani su u opsegu od 200 do 1300 nm. Energije procepa sintetisanih TiO₂ nanoprahova su određene pod pretpostavkom da je u pitanju i direktan i indirektan prelaz, s obzirom da u literaturi ne postoji saglasnost o tome koja vrsta prelaza je karakteristična za ovaj materijal. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 3.9.

Tabela 3.9. Optička apsorpciona granica (u nm i eV) procenjena iz apsorpcionog spektra, kao i energije procepa E_g (u eV), dobijene iz difuziono-refleksionog spektra sintetisanih TiO₂ nanoprahova, nedopiranog i dopiranih sa W(VI)-jonima

W (%)	Apsorpciona merenja		Refleksiona merenja	
	(nm)	(eV)	E_g – pretpostavljajući indirektni prelazi (eV)	E_g - pretpostavljajući direktni prelazi (eV)
0	395	3,14	3,15	3,39
0,05	391	3,17	3,16	3,51
0,1	390	3,18	3,15	3,46
0,2	396	3,13	3,10	3,47
0,3	392	3,16	3,15	3,53
0,4	394	3,14	3,13	3,44
0,5	394	3,14	3,11	3,38

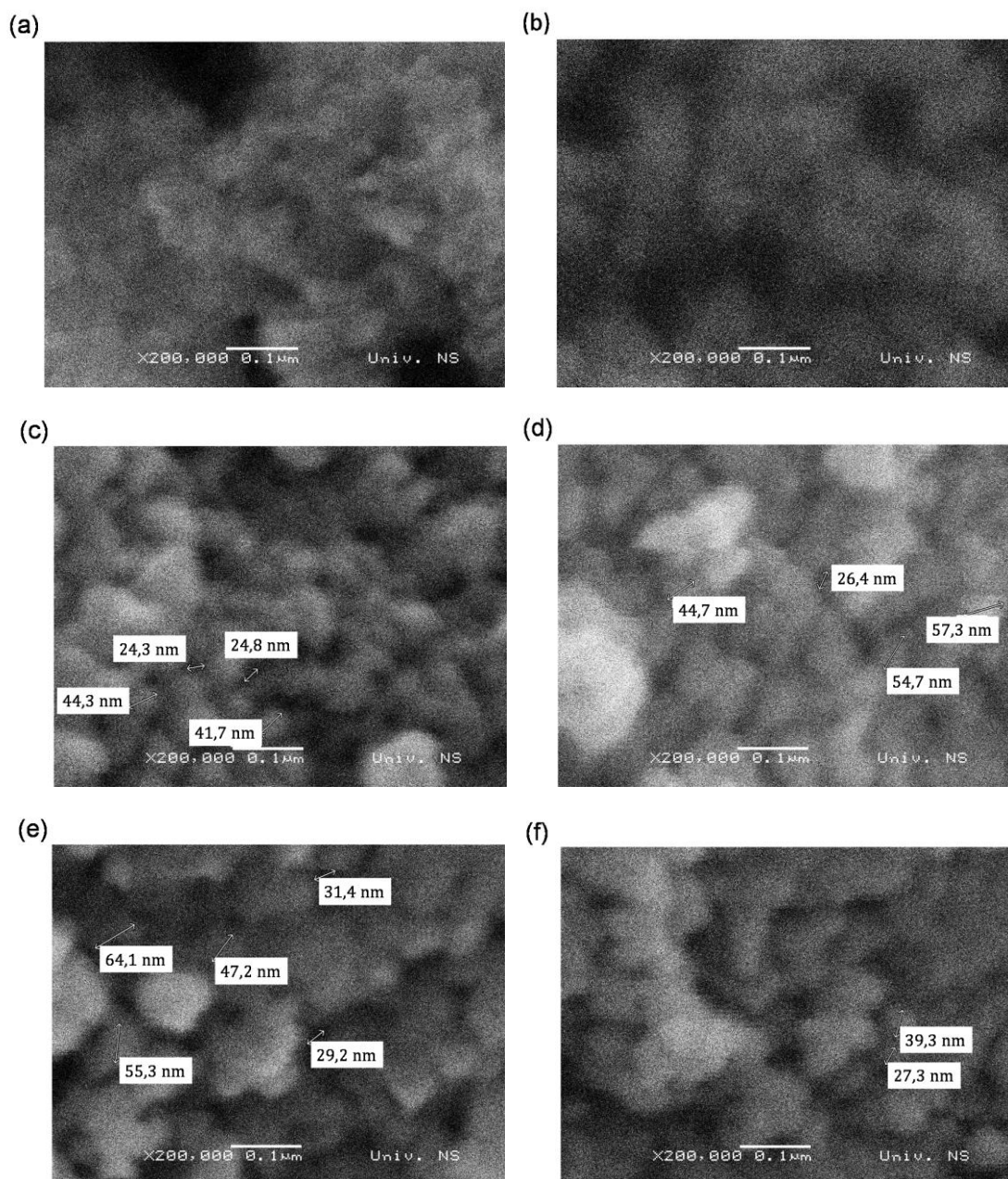
Mikrostrukturne informacije su dobijene primenom Rietveld-ove metode. Na osnovu XRD merenja najintenzivniji pikovi difrakcije u slučaju svih sintetisanih nanoprahova pripadaju anatas-fazi. Ostali difrakcioni pikovi mogu da ukazuju na prisustvo malih količina drugih TiO_2 faza, kao što su TiO_2 bronza i brukitna faza, kao i natrijum-titanijum-bronza, Na_xTiO_2 , sa $x \sim 0,23$. S obzirom da se difrakcioni maksimum brukitne faze, TiO_2 bronzе Na_xTiO_2 u velikoj meri preklapaju sa difrakcionim maksimumom anatas-faze, nije bilo moguće doneti zaključak o relativnom sadržaju pojedinih faza u uzorku. Sadržaj TiO_2 bronzе i/ili Na_xTiO_2 u odnosu na anatas-fazu je viši u uzorku dopiranom sa W(VI)-jonima do 0,3 mol%. Takođe, intenzivni pikovi na $\sim 31,7$, $45,5$ i $56,5$ $^\circ 2\theta$, koji pripadaju NaCl, ukazuju na viši sadržaj ove soli u uzorcima sa nižim sadržajem W(VI), tačnije, manjim od 0,3 mol%. Međutim, ni jedna faza koja sadrži volfram nije nađena na osnovu dobijenih rezultata. Rezultati prikazani u tabeli 3.10 pokazuju da veličina nanokristalita anatas-faze varira od 11 nm u slučaju uzorka TW04 do 18 nm u slučaju uzoraka TW02 i TW03.

Tabela 3.10. Veličina kristalita anatas-faze TiO_2 nanoprahova dopiranih sa W(VI)-jonima

mol% W(VI)	Veličina kristalita (nm)
0,05	16
0,1	15
0,2	18
0,3	18
0,4	11
0,5	13

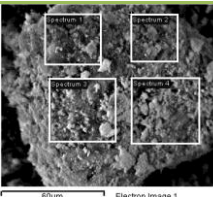
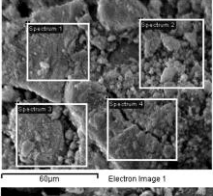
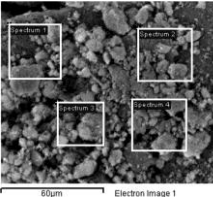
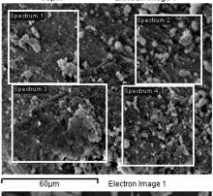
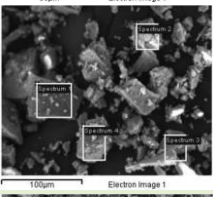
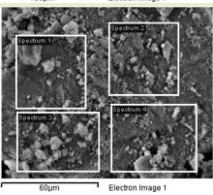
SEM mikrofografije su prikazane na slici 3.6. Dobijeni rezultati pokazuju da su pojedinačne čestice sfernog oblika sa prečnikom u opsegu od 24 do 64 nm. Dobijeni prečnik čestica ima veće vrednosti od veličine čestica dobijenih XRD merenjima, što ukazuje na pojavu značajne nanočestične aglomeracije. Rezultati EDS merenja (tabela 3.11) pokazuju da je odnos srednjih vrednosti sadržaja Ti i O, meren na izabranim položajima, merljiv sa stehiometrijskom vrednosti (1,5) jedino u slučaju uzorka TW03. Manje vrednosti odnosa Ti/O kod ostalih uzoraka ukazuju na veliki sadržaj kiseonika, što je posebno izraženo u slučaju uzorka TW04 gde je pomenuti odnos manji od 1. Pored osnovnih elemenata, Ti i O, nađen je i određeni sadržaj Na^+ i Cl^- u svim uzorcima. Prisustvo Cl^- uz odgovarajuću količinu Na^+ može se povezati sa prisustvom NaCl, koji je nađen već opisanim XRD merenjima. Međutim, sadržaj Na^+ u

svim uzorcima, osim u slučaju TW005, je više od deset puta veći od sadržaja koji se može pripisati NaCl. S obzirom na to, visok sadržaj Na⁺ se ne može samo pripisati NaCl, nego i nekim drugim strukturama koje su bogate sa Na⁺, kao što je Na_xTiO₂, a koji je i identifikovan XRD merenjima. Sadržaj volframa je jedino nađen u uzorku TW04, što nije iznenađujući rezultat, imajući u vidu činjenicu da sadržaj dopirajućih jona manji od 1% ne može biti efikasno detektovan primenjenom EDS metodom.



Slika 3.6. SEM mikrografije TiO₂ dopiranih W(VI): TW005 (a); TW01 (b); TW02 (c); TW03 (d); TW04 (e); i TW05 (f)

Tabela 3.11. EDS rezultati za TiO₂ nanoprahove dopirane W(VI)-jonima dobijeni iz EDS spektara označenih površina na SEM mikrografijama (poslednja kolona)

Uzorak	Spektar	O (wt.%)	Ti (wt.%)	Na (wt.%)	Cl (wt.%)	W (wt.%)	Ukupno (wt.%)	
TW005	1	35,68	44,48	10,07	9,76	0,00	100,00	
	2	30,27	49,55	9,31	10,87	0,00	100,00	
	3	46,36	44,16	6,37	3,11	0,00	100,00	
	4	48,24	43,81	5,99	1,96	0,00	100,00	
	Srednja	40,14	45,50	7,93	6,43	0,00	100,00	
TW01	1	40,97	51,60	6,67	0,76	0,00	100,00	
	2	28,48	69,17	1,81	0,53	0,00	100,00	
	3	47,01	46,27	5,47	1,24	0,00	100,00	
	4	41,11	52,28	5,96	0,65	0,00	100,00	
	Srednja	39,40	54,83	4,98	0,79	0,00	100,00	
TW02	1	34,72	61,67	2,83	0,78	0,00	100,00	
	2	39,69	54,99	4,92	0,40	0,00	100,00	
	3	39,39	55,98	4,02	0,61	0,00	100,00	
	4	42,32	52,23	4,78	0,68	0,00	100,00	
	Srednja	39,03	56,22	4,14	0,62	0,00	100,00	
TW03	1	30,28	67,20	2,52	0,00	0,00	100,00	
	2	32,69	62,52	4,24	0,55	0,00	100,00	
	3	45,00	39,79	14,83	0,38	0,00	100,00	
	4	38,87	49,33	11,23	0,57	0,00	100,00	
	Srednja	36,71	54,71	8,20	0,37	0,00	100,00	
TW04	1	46,01	49,71	3,00	0,32	0,96	100,00	
	2	50,46	46,05	3,12	0,38	0,00	100,00	
	3	46,78	50,02	2,86	0,35	0,00	100,00	
	4	50,05	46,12	3,52	0,32	0,00	100,00	
	Srednja	48,32	47,97	3,12	0,34	0,24	100,00	
TW05	1	38,12	56,63	4,47	0,79	0,00	100,00	
	2	39,83	51,87	7,46	0,84	0,00	100,00	
	3	40,33	52,39	5,89	0,51	0,00	100,00	
	4	40,18	55,43	4,02	0,37	0,00	100,00	
	Srednja	39,62	54,08	5,46	0,63	0,00	100,00	

Rezultati merenja N₂ fizisorpcije (tabela 3.12) pokazuju da su najmanje vrednosti za najčešći prečnik pora i srednji prečnik pora, $D_p < 13$ nm i $D_m < 17$ nm, nađene za uzorke sa najvećom specifičnom površinom, $S_{BET} > 65$ m²/g (TW0, TW04 i TW05 nanoprahove). Na osnovu Ramanovih spektara svih sintetisanih nanoprahova je zaključeno da je dominantna anatas-faza sa Ramanovim modovima karakterističnim za ovu fazu na oko: ~ 145 cm⁻¹ (E_g), 199 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 519 cm⁻¹ i 639 cm⁻¹ (E_g).

Tabela 3.12. Osobine sintetisanih TiO₂ nanoprahova nedopiranog i dopiranih W(VI)-jonima i P25

Vrsta fotokatalizatora	S_{BET} (m ² /g)	V_{tot} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	D_p (nm)	D_m (nm)
TW0	65,1	0,253	0,021	12,9	13,9
TW005	54,8	0,283	0,018	16,9	19,3
TW01	58,3	0,301	0,019	14,8	19,3
TW02	52,2	0,301	0,017	20,3	21,0
TW03	54,3	0,312	0,018	19,7	22,4
TW04	68,5	0,287	0,023	12,4	14,5
TW05	69,8	0,319	0,024	12,8	16,7
P25	53,2	0,134	0,017	2,1	28,7

Pored toga, brukitni modovi niskog intenziteta A_{1g} (~ 247 cm⁻¹), B_{3g} (~ 288 cm⁻¹), B_{1g} (~ 322 cm⁻¹) i B_{2g} (~ 366 cm⁻¹) su uočeni u spektru uzorka TW0, dok su pomenuti modovi u slučaju TiO₂ dopiranih W(VI)-jonima prekriveni širokom Ramanovom linijom na ~ 270 cm⁻¹. Ova linija na ~ 270 cm⁻¹ može se povezati sa Ti-O-Na vibracijama, a koje su karakteristične za strukture koje sadrže natrijum i titanijum. Na osnovu XRD merenja, ta struktura može biti Na_xTiO₂ sa $x \sim 0,23$, međutim Ramanov mod za ovu strukturu ne može se jasno videti zbog mnogo intenzivnijeg anatas-moda. Iz istog razloga se i prisustvo TiO₂ bronze ne može potvrditi sa velikom sigurnošću.

4. **Prevlake čistog TiO₂ i WO₃/TiO₂.** Prevlake WO₃/TiO₂ sintetisane su na supstratu od čistog titanijuma (99,5%, Alfa Aesar) upotrebom EOP procesa. Prevlake WO₃/TiO₂ su formirane na već pomenutom supstratu od čistog titanijuma koji je u obliku pravougaonika dimenzija 25 mm × 10 mm × 0,25 mm. Pre početka EOP procesa, uzorci titanijuma su degazirani u acetonu, etanolu i destilovanoj vodi, upotrebom ultrazvučnog kupatila i osušeni u struji vazduha. EOP proces je izvođen u vodenom rastvoru 1×10^{-3} mol/dm³ 12-volframsilicijumove kiseline pri konstantnoj struji od 150 mA/cm². Tokom EOP procesa održavana je temperatura elektrolita na 20 ± 1 °C. Nakon EOP procesa, uzorci su ispirani sa destilovanom vodom da bi se sprečilo dodatno taloženje komponenata elektrolita tokom sušenja. U zavisnosti od dužine trajanja EOP procesa (45, 60 i 180 s), prevlake WO₃/TiO₂ su označene kao **TW45L**, **TW60L** i **TW180L**. Uzorci čistog TiO₂ dobijeni nakon 60 i 120 s EOP procesa su označeni kao **T60L**, odnosno **T120L**.

Sinteza nanoprahova je urađena u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu, dok su prevlake sintetisane na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Nanoprahovi su analizirani upotrebom

DRS, XRD, N₂ fizisorpcije i Ramanove spektroskopije. DRS merenja su izvedena na Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, a XRD merenja su urađena na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Merenja Ramanove spektroskopije su izvedena u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu. Zatim, merenja N₂ fizisorpcije brukitnih nanoprahova, kao i nanoprahova dopiranih sa W(VI)-jonima su izvedena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu. Pored toga, merenja N₂ fizisorpcije anatas TiO₂ nedopiranih i dopiranih sa La(III)-jonima su urađena na Institutu za nuklearne nauke Vinča u Beogradu. Morfologija sintetisanih nanoprahova je analizirana SEM/EDS metodom, a merenja su izvedena na Univerzitetском centru za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu.

5. TiO₂ nanoprahovi nemodifikovani i modifikovani polianilinom (PANI).

Čist TiO₂ je sintetisan tako što je TiCl₄ ohlađen na temperaturu od -20 °C i u kapima dodavan u ohlađenu vodu (4 °C) uz mešanje. pH rastvora je bilo između 0 i 1 u zavisnosti od koncentracije TiCl₄. Spor rast čestica je postignut dijalizom do momenta kada je postignuto pH 3,5. Sinteza TiO₂/PANI nanočestičnih fotokatalizatora je postignuta dodavanjem vodenog rastvora anilina (ANI) i oksidansa amonijum-peroksidisulfata (APS) u koloidni TiO₂, pri čemu je početni molski odnos [APS]/[ANI] iznosio 1,25. Zbog niske koncentracije ANI, reakciona smesa je mešana 20 dana. **Koloidni TiO₂** je označen kao čist TiO₂, a sintetisani **TiO₂/PANI** nanočestični fotokatalizatori različitih molskih odnosa [TiO₂]/[PANI] 50, 100 i 150 označeni su kao **TP-50, TP-100 i TP-150**.

Sinteza nanokompozitnih prahova je urađena na Institutu za nuklearne nauke Vinča u Beogradu.

Fotokatalizatori na bazi ZnO

1. **ZnO nanoprahovi modifikovani kalcinacijom.** Komerrijalni ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) je mleven ručno u avanu 10 min, kalcinisan 2 h u peći na određenoj temperaturi, u opsegu od 500 do 1100 °C, i opet mleven ručno u avanu 10 min. Nanoprahovi su označeni kao **ZnO, 500 °C, ZnO, 600 °C, ZnO, 700 °C, ZnO, 900 °C i**

ZnO, 1100 °C, s tim da je temperatura kalcinacije bila kao što je naznačeno u samoj oznaci materijala.

Uzorci su analizirani primenom živine porozimetrije i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3.13. Kao što se može videti, ukupna zapremina utisnute žive, kao i specifična površina ispitivanih uzoraka opada sa porastom temperature kalcinacije.

Tabela 3.13. Osobine ZnO nanoprahova kalciniranih na 700, 900 i 1100 °C dobijene iz merenja živine porozimetrije

Vrsta fotokatalizatora	Specifična zapremina (mm ³ /g)	Specifična površina (m ² /g)	Specifična gustina (g/cm ³)
ZnO, 700 °C	363	4,23	1,812
ZnO, 900 °C	160	1,45	3,048
ZnO, 1100 °C	90	0,77	3,804

2. **ZnO nanoprahovi modifikovani mlevenjem.** Komercijalni ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) je mleven određeno vreme, u opsegu od 120 do 360 min, u kugličnom mlinu (Retsch GmbH PM100). Nanoprahovi su označeni kao **ZnO (120)**, **ZnO (210)**, **ZnO (300)** i **ZnO (360)**, s tim da je vreme trajanja mlevenja bilo kao što je naznačeno u oznaci materijala.

3. **ZnO nanoprahovi dopirani Mg(II)-jonima u različitom odnosu.** Polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i MgO (Centrohem, *p.a.*) u odgovarajućem odnosu mešani su ručno 10 min u avanu, pa kalcinirani 2 h na 1100 °C i zatim opet mleveni ručno u avanu 10 min. Nanoprahovi su označeni kao **Zn_{0,98}Mg_{0,02}O**, **Zn_{0,9}Mg_{0,1}O** i **Zn_{0,8}Mg_{0,2}O**, s tim da je odnos polaznih prahova bio kao što je u oznaci materijala.

4. **ZnO nanoprahovi dopirani Mg(II)-jonima modifikovani mlevenjem.** Polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i MgO (Centrohem, *p.a.*) u odgovarajućem odnosu su mleveni određeno vreme, u intervalu od 10 do 120 min u kugličnom mlinu i kalcinirani 2 h na 1100 °C. Nanoprahovi su označeni kao **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (10 min, 1100 °C)**, **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (40 min, 1100 °C)** i **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (120 min, 1100 °C)**, s tim da je vreme mlevenja u kugličnom mlinu bilo kao što je naznačeno u oznaci materijala.

5. **ZnO nanoprahovi dopirani Mg(II)-jonima modifikovani kalcinacijom.** Polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i MgO (Centrohem, *p.a.*) u odgovarajućem odnosu mešani su ručno 10 min u avanu pa kalcinirani 2 h na određenoj temperaturi u opsegu od 500 do 1100 °C i opet mleveni ručno 10 min u

avanu. Nanoprahovi su označeni kao **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (500 °C)**, **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (600 °C)**, **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (700 °C)**, **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (900 °C)**, **Zn_{0,95}Mg_{0,05}O (1100 °C)**, s tim da je temperatura kalcinacije bila kao što je naznačeno u oznaci materijala.

Uzorci su analizirani primenom živine porozimetrije i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3.14 i kao što se može videti, ukupna zapremina utisnute žive, kao i specifična površina ispitivanih uzoraka opada sa porastom temperature kalcinacije.

Tabela 3.14. Osobine ZnO nanoprahova dopiranih Mg(II)-jonima i kalciniranih na 700, 900 i 1100 °C, dobijene iz merenja živine porozimetrije

Vrsta fotokatalizatora	Specifična zapremina (mm ³ /g)	Specifična površina (m ² /g)	Specifična gustina (g/cm ³)
Zn _{0,95} Mg _{0,05} O, 700 °C	537	5,97	1,398
Zn _{0,95} Mg _{0,05} O, 900 °C	252	3,93	2,366
Zn _{0,95} Mg _{0,05} O, 1100 °C	76	0,92	3,854

6. **Ternarni ZnO nanoprahovi.** Uzorak **Zn₂SnO₄** je sintetisan tako što su polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,99%) mešani stehiometrijski i zatim mehanički aktivirani u kugličnom mlinu, 160 min, upotrebom posude od cirkonijum-oksida, kao i cirkonijum-oksidnih kuglica prečnika 10 mm, pri čemu je maseni odnos kuglica prema prahu iznosio 10 : 1, a brzina mlevenja 320 rpm. Nakon toga uzorak je kalcinisan 2 h na 1200 °C. Uzorak **ZnSnO₃** je sintetisan tako što su polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,99%) mešani stehiometrijski i zatim mehanički aktivirani u kugličnom mlinu, 360 min, upotrebom posude od cirkonijum-oksida, kao i cirkonijum-oksidnih kuglica, prečnika 10 mm, pri čemu je maseni odnos kuglica prema prahu iznosio 20 : 1, a brzina mlevenja 320 rpm.

7. **Mešani binarni cink-kalaj-oksid nanoprahovi.** Polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,99%) su mešani u molarnom odnosu 1 : 1 ili 2 : 1 i zatim mehanički aktivirani u kugličnom mlinu visoke energije, 120 min, upotrebom posude od cirkonijum-oksida, kao i cirkonijum-oksidnih kuglica prečnika 10 mm, pri čemu je maseni odnos kuglica prema prahu iznosio 10 : 1. Nakon toga, uzorci su kalcinirani 2 h na 400 °C. Nanoprahovi su označeni kao **ZnO/SnO₂ (1 : 1), 400 °C** i **ZnO/SnO₂ (2 : 1), 400 °C**.

Uzorci pod rednim brojevima 6 i 7 su analizirani primenom DRS merenja, koja su izvođena da bi se odredio optički energetski procep ispitivanih nanoprahova, kao i snimanjem fotoluminescentnih spektara u cilju ispitivanja prisustva kiseoničnih

šupljina. Dobijene vrednosti DRS merenja su prikazane u tabeli 3.15. U cilju poređenja, u tabeli 3.15 su navedene vrednosti i za čist ZnO i SnO₂. Dobijeni fotoluminescentni spektri ukazuju na to da se u slučaju mešanih fotokatalizatora javljaju fotoluminescentne emisije na različitim talasnim dužinama, jedan široki pik na 422 nm sa ramenom na svakoj strani i tri emisiona pika na 485, 526 i 576 nm. Očigledno je da dobijeni spektri ukazuju na radijativnu rekombinaciju koja uključuje unutrašnje defekte ZnO, kao što su kiseonične šupljine u uzorcima mešanih fotokatalizatora (Li i dr., 2004b).

Tabela 3.15. Vrednosti energije procepa za ternarne i mešane binarne cink-kalaj-oksidi nanoprave, kao i polazne ZnO i SnO₂ nanoprave

Vrsta fotokatalizatora	Energetski procep (eV)
ZnSnO ₃	2,97
ZnO/SnO ₂ (1 : 1), 400 °C	3,07
ZnO/SnO ₂ (2 : 1), 400 °C	3,08
Zn ₂ SnO ₄	3,32
ZnO	3,2*
SnO ₂	3,9*

*vrednosti preuzete iz Xu i Schoonen (2000)

8. Mešani binarni cink-kalaj-oksidi nanopravi kalcinirani na različitim temperaturama. Polazni prahovi ZnO (Sigma-Aldrich, 99,9%) i SnO₂ (Sigma-Aldrich, 99,99%) su mešani u molarnom odnosu 1 : 1 ili 2 : 1 i zatim mleveni ručno u avanu sa tučkom 10 min, kalcinirani 2 h u peći na određenoj temperaturi u opsegu od 500 do 700 °C i opet mleveni ručno u avanu 10 min. Uzorci sintetisani sa 1 : 1 molarnim odnosom polaznih komponenata su označeni kao **ZnO/SnO₂ (1 : 1), 500 °C**, **ZnO/SnO₂ (1 : 1), 600 °C** i **ZnO/SnO₂ (1 : 1), 700 °C**, dok su uzorci sa 2 : 1 molarnim odnosom polaznih komponenata označeni kao **ZnO/SnO₂ (2 : 1), 500 °C**, **ZnO/SnO₂ (2 : 1), 600 °C** i **ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C**, s tim da je temperatura kalcinacije bila kao što je naznačeno u samoj oznaci materijala.

Uzorci ZnO i ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C su analizirani primenom fotoluminescentne i Ramanove spektroskopije. Dobijeni fotoluminescentni spektri polaznog ZnO i mešanog ZnO/SnO₂, eksitovanih UV zračenjem talasne dužine od 325 nm pokazuju da mešanjem ZnO sa SnO₂ dolazi do smanjenja intenziteta fotoluminescentne emisije, kao i do blagog pomeranja koje je verovatno posledica nastanka poremećaja u kristalnoj rešetki ZnO usled ugradnje SnO₂. Pomenuto smanjenje fotoluminescentnog intenziteta emisije mešanog fotokatalizatora je

posledica inhibicije rekombinacije fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja, s obzirom na to da se provodna zona SnO₂ nalazi na nižem potencijalu od provodne zone ZnO, pa SnO₂ služi kao hvatač elektrona. S druge strane, fotogenerisane šupljine se kreću u suprotnom smeru i bivaju uhvaćene od strane ZnO čestica. Ramanova analiza ZnO/SnO₂ nanočestica izvedena je ekscitacijom sa nekoliko talasnih dužina (325, 532 i 633 nm). Primenom pomenute analize nađen je novi pik ZnO na 83 cm⁻¹, samo na talasnoj dužini ekscitacije od 532 nm. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se sa promenom energije ekscitacije od vidljive ka UV, menja intenzitet pikova u Ramanovim spektrima. Jaka apsorpcija ZnO u UV oblasti uzrokuje smanjenje intenziteta pikova u Ramanovim spektrima u poređenju sa spektrima dobijenim u vidljivoj oblasti. Takođe, dolazi do povećanja širine pika ZnO u slučaju spektara ZnO/SnO₂ u poređenju sa širinom pika u spektru polaznog ZnO. Ovo je verovatno posledica gubitka translatorne simetrije kristalne rešetke sa povećanim brojem defekata unutar ZnO/SnO₂ nanočestica.

9. **Indijum-cink-oksidi nanoprahovi.** Sintetisani su pomoću dve različite mehano-hemijske metode. Po prvoj proceduri, polazni prekursori, ZnO (99,9%, Sigma-Aldrich) i In₂O₃ (99,99% Alfa Aesar), stehiometrijski su mešani 10 min u avanu tako da se postigne 5% (w/w) indijuma, zatim su presovani pod pritiskom od 50 kg/cm² i nakon toga kalcinirani na dve temperature (700 i 950 °C) u struji vazduha i mleveni ponovo 10 min. Ovi uzorci su označeni kao **In-ZnO-700** i **In-ZnO-950**, u zavisnosti od temperature kalcinacije. Druga metoda sinteze se zasniva na tome da su polazni prekursori pomešani u molarnom odnosu ZnO : In₂O₃=2 : 1 (~37 wt.% ZnO i ~63 wt.% In₂O₃) mleveni u avanu 10 min, zatim kalcinirani na 700 °C i dodatno mleveni u avanu još 10 min (uzorak označen kao **ZnO/In₂O₃**).

Strukturne i morfološke osobine indijum-cink-oksidi nanokristalita su ispitane nizom tehnika za karakterizaciju materijala, uključujući: XRD, SEM, Ramanovu spektroskopiju, kao i DRS. Na osnovu rezultata dobijenih XRD analizom i Williamson-Hall-ovom metodom određene su veličine kristalita ZnO u In-ZnO uzorcima. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 3.16 i kao što se može videti sa porastom temperature kalcinacije prilikom dopiranja ZnO, veličina kristalita se smanjuje. Dva faktora najčešće imaju najveći uticaj na dopiranje, a to su elektronegativnost i jonski radijus dopirajućeg jona. Pored toga, na temperaturama višim od 850 °C postoji mogućnost razgradnje In₂O₃ i stvaranja In(II)-jona, koji je hemijski sličniji Zn(II)-jonima i samim

tim postoji veća šansa da se znatna količina jona indijuma (In(II) i In(III)) ugradi u kristalnu rešetku ZnO zamenjujući jone Zn(II).

Tabela 3.16. Rezultati strukturne analize In-ZnO uzoraka

Strukturne osobine	Williamson-Hall analiza	
	In-ZnO-700	In-ZnO-950
Veličina kristalita (nm)	96,29±16,05	66,34±18,09
Mikronaprezanje (%)	0,117±0,15	1,02±0,37

Detaljniji uvid i potvrda pomenutih efekata prilikom uvođenja In u kristalnu strukturu ZnO, dobijeni su pomoću Ramanove spektroskopije. Analiza (tabela 3.17) je urađena samo za pik Ramanovog moda prvog reda koji ukazuje na promenu konstanti kristalne rešetke ($E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{TO})$), E_2^{high} koji su pod uticajem defekata ($E_1(\text{LO})$, $A_1(\text{LO})$). Naime, pomeranja $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{TO})$ ukazuju na promene u kristalnoj rešetki ZnO. Takođe, promena E_2^{high} ukazuje na promenu u strukturi energetskog procepa. U slučaju LO modova, nađeno je da je uglavnom u pitanju E_1 simetrija i zato je mod označen kao $E_1(\text{LO})$ i njegova pozicija ostaje praktično nepromenjena sa promenom temperature kalcinacije. S druge strane, smanjenje širine pika $E_1(\text{LO})$ na sredini njegove visine ukazuje na prisustvo unutrašnjih defekata, kao što su kiseonične šupljine, a koje se povezuje sa povećanjem temperature kalcinacije. Promene u Ramanovom spektru su verovatno posledica promena u kristalnoj rešetki ZnO koje su uzrokovane supstitucijom jona Zn(II) sa jonima In(III)/In(II). Na osnovu DRS merenja koja su sprovedena u cilju određivanja energije procepa, uočeno je pomeranje refleksionog spektra sa povećanjem temperature kalcinacije, što je posledica ugradnje In u kristalnu rešetku ZnO. Dobijene energije procepa iznose 3,2(3) eV i 3,0(7) eV za In-ZnO-700, odnosno In-ZnO-950. Smanjenje energije procepa sa povećanjem temperature kalcinacije je verovatno posledica nastanka dodatnog energetskog nivoa usled povećane ugradnje jona In(III) kao nečistoće u ZnO. Pored toga, energija procepa za sintetisani ZnO/In₂O₃ iznosi 3,1(6) eV.

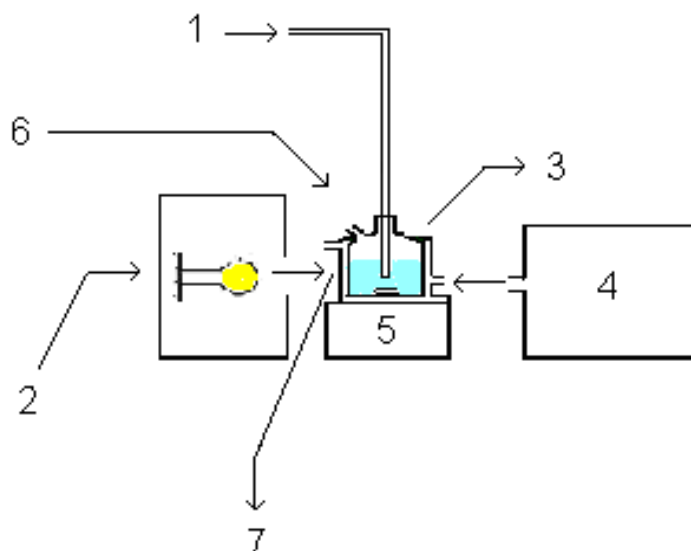
Tabela 3.17. Frekvencije (cm⁻¹) odabranih pikova iz simultano fitovanog Ramanovog spektra (brojevi u zagradi predstavljaju širinu pika na sredini visine) i predloženi mod simetrije

Mod simetrije	In-ZnO-700	In-ZnO-950
$A_1(\text{TO})$	372,5 (18,4)	382,1 (27,9)
$E_1(\text{TO})$	418,6 (39,6)	426,2 (49,1)
E_2^{high}	430,7 (10,8)	441,2 (11,1)
$E_1(\text{LO})$	578,5 (49,5)	578,6 (42,8)

Modifikovani fotokatalizatori na bazi ZnO su sintetisani na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Analizirani su primenom XRD, DRS, fotoluminescentne i Ramanove spektroskopije, a merenja su takođe izvođena na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Morfologija sintetisanih nanoprahova je analizirana SEM/EDS metodom, a merenja su sprovedena na Univerzitetskom centru za elektronsku mikroskopiju u Novom Sadu. Pored toga, merenja živine porozimetrije su izvedena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Univerziteta u Beogradu.

3.3. Priprema uzoraka i proces fotorazgradnje

U fotohemijsku ćeliju (ukupne zapremine oko 40 cm³, debljina sloja tečnosti 35 mm), napravljenu od pireks-stakla sa dvostrukim zidovima, odmereno je 20 cm³ 0,03 mmol/dm³ vodenog rastvora ispitivane AKL. Pri proučavanju fotokatalize dodavano je 20 mg fotokatalizatora (1,0 mg/cm³), osim u slučaju ispitivanja efikasnosti TiO₂ nanoprahova nemodifikovanih/modifikovanih polianilinom, kada je dodavano 10 mg fotokatalizatora (0,5 mg/cm³) i upotrebljavan je rastvor AMI koncentracije 0,05 mmol/dm³. Za eksperimente u kojima je ispitivan uticaj početne koncentracije supstrata, koncentracija AMI je bila u opsegu od 0,0075 do 0,3000 mmol/dm³. Pri utvrđivanju optimalne količine fotokatalizatora dodavana je količina fotokatalizatora u opsegu od 2–100 mg. Nakon toga, suspenzija je sonifikovana u ultrazvučnom kupatilu 15 min u slučaju ALP i 30 min u slučaju AMI, da bi veličina čestica fotokatalizatora bila uniformna i da bi se postigla adsorpciono-desorpciona ravnoteža. Zatim je fotohemijska ćelija postavljena na magnetnu mešalicu i reakciona smesa je termostatirana na 25±0,5 °C uz mešanje u struji kiseonika (slika 3.7). Pri ozračivanju rastvor je neprekidno mešan na magnetnoj mešalici, a nastavljeno je i konstantno provođenje struje kiseonika (3,0 cm³/min, osim u slučaju kada je ispitivan uticaj prisustva kiseonika), čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom ozračivanja. U slučaju prevlaka, proces pripreme uzoraka i fotorazgradnje je bio isti, sem što mešanje rastvora nije izvođeno primenom magnetne mešalice, već provođenjem struje kiseonika (3,0 cm³/min).



Slika 3.7. Aparatura za ozračivanje: dovod kiseonika (1); halogena lampa/živina lampa (2); fotohemijska ćelija sa dvostrukim zidom (3); cirkularni termostat (4); magnetna mešalica (5); otvor za uzimanje uzoraka, merenje pH i izlaz kiseonika (6); i ravan zid fotohemijske ćelije (7) (Abramović i dr., 2013)

Adsorpcija AMI na TiO_2 nanoprahovima dopiranih W(VI)-jonima je merena nakon 30 min sonifikovanja u mraku na tri različite pH-vrednosti (5,0, 7,0 i 9,5), dok je adsorpcija ALP na pomenutim fotokatalizatorima merena nakon 15 min sonifikovanja u mraku pri pH 5,0, 5,6 i 9,6. Praćenje adsorpcije AMI pri pH 5,0 je nastavljeno u mraku još dodatnih 60 min u cilju praćenja adsorpcije u dužem vremenskom periodu. Pored toga, adsorpcija AMI je praćena u mraku dodatnih 60 min i u prisustvu EDTA ($1,0 \text{ mmol/dm}^3$).

Kao izvor veštačkog UV zračenja korišćena je živina lampa visokog pritiska, intenziteta od $5,30 \text{ mW/cm}^2$ (Philips, HPL-N, 125W) sa emisionim trakama u oblasti UVB (304 i 314 nm) i UVA (335 i 366 nm) zračenja i emisionim maksimumom na 366 nm) i sa odgovarajućim konkavnim ogledalom. Kao izvor SSZ je korišćena halogena lampa (Philips, 50W), intenziteta $63,85 \text{ mW/cm}^2$ u vidljivoj oblasti i $218,8 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ u UV oblasti. Kao izvor zračenja u vidljivoj oblasti (Vis) spektra korišćena je pomenuta halogena lampa (Philips, 50 W). Međutim, da bi se obezbedilo zračenje čija je $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ uz primenu halogene lampe korišćen je odgovarajući optički filter.

Fluks energije UV zračenja je meren upotrebom radiometra Delta Ohm HD 2102.2 (Padova, Italija) uz upotrebu senzora LP 471 UVA sa spektralnim opsegom 315–400 nm, dok je u slučaju merenja energije vidljivog zračenja radiometar bio povezan sa LP 471 RAD senzorom (spektralni opseg 400–1050 nm).

Eksperimenti direktne fotolize su izvođeni pod istim uslovima kao i heterogena fotokatalitička razgradnja, samo bez dodatka fotokatalizatora. Takođe, u cilju poređenja efikasnosti direktne fotolize i fotokatalitičke razgradnje AMI primenom prevlaka, mešanje rastvora tokom procesa direktne fotolize, u ovom slučaju je izvođeno provođenjem struje kiseonika ($3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$). U cilju ispitivanja procesa indirektno fotolize, kao i uticaja elektron-akceptora u fotokatalitičkoj razgradnji, odgovarajuća zapremina rastvora H_2O_2 , odnosno odgovarajuća masa KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ je dodavana u reakcionu smesu, tako da je njihova koncentracija iznosila $3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$, osim u slučaju kada je ispitivana optimalna koncentracija elektron-akceptora. U okviru ispitivanja mehanizma fotokatalitičke razgradnje proučavanih jedinjenja, odnosno da li $\cdot\text{OH}$ -radikali ili šupljine valentne zone imaju primarnu ulogu u procesu razgradnje AMI, u suspenziju su dodavani etanol, 2-metilpropan-2-ol, NaF i NaI u koncentraciji od $3,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$. Pored toga, u okviru ispitivanja mehanizma razgradnje AMI i ALP primenom TiO_2 nanoprahova dopiranih W(VI)-jonima u suspenziju su dodavani 2-metilpropan-2-ol, NaF, EDTA, *p*-benzohinon i NaN_3 kao hvatači različitih reaktivnih vrsta u koncentraciji od $1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$.

Svi eksperimenti su izvođeni bez podešavanja pH, osim u slučaju ispitivanja uticaja pH na kinetiku fotorazgradnje proučavanih AKL. Pri ispitivanju uticaja pH, pH-vrednost je podešavana dodavanjem vodenog rastvora NaOH ili HClO_4 ($0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$).

Ispitivanje iskorišćenosti ZnO, tj. efikasnost ponovnog korišćenja ZnO je izvođeno pri početnoj koncentraciji ALP od $0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ i pri koncentraciji ZnO od $1,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$. Iskorišćenost je testirana za tri sukcesivne probe. Procedura se zasnivala na tome da se posle potpune mineralizacije ALP, nakon 60 min ozračivanja primenom UV zračenja, suspenzija čuva preko noći u mraku da bi se nanočestice ZnO istaložile. Zatim je uklonjen supernatant i fotokatalizator je sušen na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ oko 2 h i nakon toga je dodata nova količina rastvora ALP pomenute koncentracije i proces fotorazgradnje je ponovljen. Pored toga, ispitivanje efikasnosti ponovnog korišćenja prevlake (TW45L) je ispitana pri početnoj koncentraciji AMI od $0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$. Iskorišćenost je testirana za četiri sukcesivne probe. Procedura se zasnivala na tome da se nakon procesa fotokatalitičke razgradnje AMI primenom UV zračenja, odvoji pločica od preostalog rastvora, prenese u dva puta destilovanu vodu i ozrači 60 min primenom UV zračenja. Zatim, fotokatalizator je ostavljen preko noći u dva puta

destilovanoj vodi, osušen na sobnoj temperaturi i nakon toga je dodata nova količina rastvora AMI navedene koncentracije i proces fotorazgradnje je ponovljen.

3.4. Analitički postupci

Za praćenje **toka fotorazgradnje AKL** tečnom hromatografijom uzimani su alikvoti reakcione smese pre početka ozračivanja i u određenim vremenskim intervalima tokom ozračivanja (dozvoljena promena zapremine do 10%). Uzorci sa fotokatalizatorom prvo su proceđeni kroz membranske filtere Millipore (Millex-GV, 0,22 μm) nakon ozračivanja, da bi se odvojile čestice fotokatalizatora. Alikvoti su analizirani ultra brzom tečnom hromatografijom (UFLC) na tečnom hromatografu Shimadzu UFLC sa detektorom sa nizom dioda. Za analiziranje uzoraka ALP korišćena je kolona Eclipse XDB-C18 (150 mm \times 4,6 mm, veličina čestica 5 μm , 25 $^{\circ}\text{C}$), a injektovano je 10 μl uzorka. Korišćeno je izokratsko eluiranje (acetonitril : voda, 40 : 60, v/v) pri protoku od 1,0 cm^3/min . U slučaju analiziranja uzoraka AMI korišćena je kolona Inertsil[®] ODS-4 (50 mm \times 2,1 mm, veličina čestica 2 μm , 35 $^{\circ}\text{C}$) i injektovano je 5 μl uzorka. Pri snimanju, korišćeno je takođe izokratsko eluiranje (acetonitril : voda, 30 : 70, v/v) pri protoku od 0,4 cm^3/min . Kao što je već rečeno, u oba slučaja upotrebljena mobilna faza je smesa acetonitril : voda, pri čemu je voda zakišeljena sa 85% fosfornom kiselinom tako da je maseni udeo fosforne kiseline iznosio 0,1%. Hromatogrami su snimani na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije ALP ($\lambda = 222$ nm), odnosno AMI ($\lambda = 206$ nm) na retencionom vremenu od oko 4,5 min.

Apsorpcioni spektri AMI i ALP su snimani u kvarcnoj kiveti (dužina optičkog puta 1 cm) na spektrofotometru tip T80+ UV-vis (UK) (širina proreza 2 nm) u opsegu talasnih dužina od 200 do 400 nm. Za obradu podataka je korišćen softverski program UV Win 5.

pH-vrednosti su merene upotrebom kombinovane staklene elektrode tip pH-Electrode SenTix 20 (WTW) spojene sa pH-metrom tip pH/Cond 340i (WTW).

Provodljivost prirodnih voda je merena upotrebom konduktometra tip MA 5966 (Iskra Elektronika).

Za **određivanje sadržaja metala** u prirodnim vodama korišćena je optička emisiona spektroskopija sa indukovanom kuplovanom plazmom (ICP-OES). Korišćen

je Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP spektrometar. Dobijeni rezultati su obrađeni primenom iTEVA iCAP programa. Opšte karakteristrike aparata su: koncentrični nebulajzer, ciklonska sprej-komora i detektor tipa CID86. Parametri izvora pri kojima su izvođena merenja su: snaga RF generatora, 1150 W; protok aksijalnog gasa, 0,5 dm³/min; protok nebulajzer gasa, 0,50 dm³/min; i protok gasa za hlađenje, 12 dm³/min.

Za **određivanje sadržaja anjona** u prirodnim vodama upotrebljavan je jonski hromatograf. Injektovano je 10 µl uzorka i analizirano na jonskom hromatografu tip DIONEX ICS 3000 Reagent-Free IC sa konduktometrijskim detektorom tip ASRS ULTRA II, 4 mm i kolonom IonPac AS15 Analytical (250 mm × 4 mm, veličina čestica 9,0 µm), kao i pretkolonom IonPac AG15 Guard (50 mm × 4 mm, veličina čestica 9,0 µm). Mobilna faza je bio rastvor KOH (38 mmol/dm³), protok 1,2 cm³/min, a radna temperatura 30 °C. Parametri konduktometrijske detekcije uz supresiju provodljivosti mobilne faze su snaga, 113 mA; pozadinska provodljivost, 0,5–2 µS; šum, < 5 nS/min; i pritisak, ~ 2500 psi.

Za **određivanje nastalih jona tokom fotorazgradnje**, alikvoti od 3 cm³ suspenzije su uzimani pre početka ozračivanja i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja pri čemu je za svako vreme ozračivanja rađena posebna proba. Uzorci su filtrirani kroz već pomenute membranske filtere i analizirani primenom jonskog hromatografa Dionex ICS 3000 Reagent-Free IC sa konduktometrijskim detektorom. U slučaju fotorazgradnje 0,03 mmol/dm³ AMI primenom prevlaka uzimani su alikvoti nakon 120 min ozračivanja i dalji postupak je bio isti. Za određivanje anjona korišćena je IonPac AS18 (250 mm x 4 mm, veličina čestica 8 µm) analitička kolona. Mobilna faza je bio rastvor KOH (20–40 mmol/dm³), protok 1,0 cm³/min. Za određivanje katjona je korišćena IonPac CS12A (250 mm x 4 mm, veličina čestica 7,5 µm) analitička kolona, a mobilna faza je bila 40 mmol/dm³ rastvor metansulfonske kiseline, protok 1,0 cm³/min.

Za **određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC)** pri fotorazgradnji ALP i AMI uzimani su alikvoti od 10 cm³ pre početka ozračivanja i u različitim vremenskim intervalima ozračivanja, koji su zatim razblaživani u odmernom sudu od 25 cm³ dva puta destilovanom vodom, pri čemu je za svako vreme ozračivanja rađena posebna proba. U slučaju fotorazgradnje 0,05 mmol/dm³ rastvora AMI primenom TiO₂/PANI fotokatalizatora uzimani su alikvoti od 10 cm³ pre početka ozračivanja i nakon 60

odnosno 240 min ozračivanja, a koji su zatim razblaživani u odmernom sudu od 25 cm³ dva puta destilovanom vodom. Takođe, u slučaju fotorazgradnje 0,03 mmol/dm³ AMI primenom prevlaka uzimani su alikvoti od 10 cm³ nakon 120 min ozračivanja, koji su zatim razblaživani u odmernom sudu od 25 cm³ dva puta destilovanom vodom. Svi dobijeni uzorci su proceđeni kroz membranske filtere i snimani korišćenjem instrumenta Elementar Liqui TOC II u skladu sa Standard US EPA Method 9060A. Neposredno pre određivanja TOC-a u slepu probu i u uzorke je dodato po 0,05 cm³ 35% HCl.

U cilju **određivanja intermedijera razgradnje** u raznim fazama fotokatalitičke razgradnje ALP korišćena je tečna hromatografija sa reverznom fazom sa elektrosprej jonskim izvorom i masenim spektrometrom (LC-ESI-MS/MS). Analizirano je 10 µl uzorka na Agilent Technologies 1200 HPLC sa Agilent Technologies 6410A elektrosprej jonizacionim tripl-kvadrupolnim MS/MS i Agilent Technologies Zorbax XDB-C18 kolonom (50 mm x 4,6 mm, veličinom čestica 1,8 µm, 25 °C). Mobilna faza (protok 1,0 cm³/min) se sastojala od 0,1% vodenog rastvora mravlje kiseline (A) i 0,1% mravlje kiseline u acetonitrilu (B) (gradijent: 0 min 20% B, 5 min 60% B, 6 min 100% B, 8 min 100% B, post time 2 min). Elektrosprej jonski izvor je korišćen za jonizaciju analita, pri čemu je napon kapilare podešen na 4,0 kV, azot je upotrebljavan kao gas za sušenje rastvarača (temperatura 350 °C, protok 10 dm³/min) i kao gas za raspršivanje (45 psi). Azot visoke čistoće je korišćen kao kolizionni gas. Mod potpunog skeniranja (eng. full scan mode) (opseg *m/z* 50–500, vreme skeniranja 100 ms, napon fragmentora 100 V) u pozitivnom modu je korišćen da bi se odredili prekursor-joni za svaki intermedijer razgradnje, kao i da bi se odredila raspodela izotopskih pikova. Nakon toga, da bi se ispitala struktura svakog intermedijera razgradnje korišćeno je skeniranje produkt-jona (eng. product ion scan) MS2 modom (napon fragmentora 100 V, vreme skeniranja 200 ms, kolizionna energija 10–40 V sa inkrementima od 10 V).

Citotoksični efekat na rast ćelijskih linija tumačen je kroz efekat rasta četiri ćelijske linije sisara: hepatom pacova (H-4-II-E, ATCC CRL-1548), humani adenokarcinom debelog creva (HT-29, ECACC 91072201), humana fetalna pluća (MRC-5, ECACC 84101801) i neuroblastom miša (Neuro-2a, ATCC CCL-131) u slučaju AMI i na dve ćelijske linije: humana fetalna pluća (MRC-5, ECACC 84101801) i neuroblastom miša (Neuro-2a, ATCC CCL-131) u slučaju ALP. Za ova ispitivanja

uzimani su alikvoti od po 2 cm³ suspenzije AMI (0,03 ili 0,05 mmol/dm³), odnosno ALP (0,03 mmol/dm³) pre početka eksperimenta i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja, osim u slučaju eksperimenata primenom prevlaka, gde su uzimani uzorci samo nakon fotorazgradnje u trajanju od 120 min. Uzorci su potom proceđeni kroz membranske filtere Millipore (Millex-GV, 0,22 μm). Čelijske linije su kultivisane u RPMI 1640 i DMEM sa dodatkom 10% FCS, 100 μg/cm³ streptomicina i 100 IU/cm³ penicilina u posudu površine 25 cm², na 37 °C u atmosferi 5% CO₂, pri visokoj relativnoj vlažnosti vazduha. Korišćene čelijske linije su adherentne, a subkultivisane su dva puta nedeljno upotrebom 0,1% tripsina sa 0,04% EDTA.

Smese dobijene tokom fotorazgradnje ALP, nakon određenih vremenskih intervala ozračivanja, korišćene su za pripremanje četiri dodatna dvostruka serijska razblaženja u dva puta destilovanoj vodi, uzimanjem 1000 μl osnovnog rastvora i razblaživanjem sa dva puta destilovanom vodom do 2000 μl (razblaženje 2). Od ovog rastvora, još tri serijska razblaženja (4, 8 i 16) su napravljena na isti način. Zapremina od 20 μl originalne smese i njena četiri razblažena rastvora su dodata u 180 μl medijuma čelijske linije, tako da su konačni rastvori bili u opsegu razblaženja od 10 do 160 puta. U slučaju smesa dobijenih tokom fotorazgradnje AMI, toksičnost je ispitana samo pri razblaženju od 10 puta. Uzorak za kontrolu je pripremljen dodavanjem 20 μl dva puta destilovane vode u 180 μl medijuma sa testiranom kulturom ćelija. Za slepu probu je pripremljeno 20 cm³ suspenzije ispitivanih fotokatalizatora odgovarajućih masenih koncentracija u dva puta destilovanoj vodi u odsustvu ispitivanih AKL. Nakon sonifikovanja u mraku u ultrazvučnom kupatilu 15 min u slučaju ALP i 30 min u slučaju AMI, suspenzije koje su sadržale fotokatalizator su proceđene kroz membranske filtere.

Čelijski rast je kvantifikovan kolorimetrijski sa SRB testom (Skehan i dr., 1990; Četojević-Simin i dr., 2012). Čelije su posejane u 96-komorne mikrotitar pločice (Sarstedt, Newton, USA) pri čemu je gustina sađenja iznosila 3 × 10³ ćelija/otvoru u zapremini od 180 μl i preinkubirane u medijumu u koji je dodat 5% FCS tokom 24 h na temperaturi od 37 °C. Nakon toga, 20 μl osnovnog rastvora, tj. svaki od pripremljena četiri osnovna razblaženja (u slučaju AMI ispitano je samo jedno razblaženje), dodati su u posebni otvor. Mikropločice su zatim inkubirane dodatnih 48 h na 37 °C (Četojević-Simin i dr., 2012). Kao što je rečeno, čelijski rast je

kvantifikovan kolorimetrijski sa SRB testom (Skehan i dr., 1990). Čelije su fiksirane upotrebom 50% TCA (1 h, na +4 °C), isprane sa dva puta destilovanom vodom (Wellwash 4, Labsystems; Helsinki, Finland) i bojene sa 0,4% SRB (30 min na sobnoj temperaturi). Nakon toga, pločice su oprane 1% rastvorom sirćetne kiseline da bi se uklonila boja koja je ostala nevezana. Boja vezana za protein je ekstrahovana sa 10 mmol/dm³ TRIS baze. Apsorbancija je merena na čitaču mikropločica (Multiscan Ascent, Labsystems; Helsinki, Finland) na 540/620 nm. Podaci su predstavljeni kao srednja vrednost ± SD dva eksperimenta, svaki u kvadriplikatu (n=8).

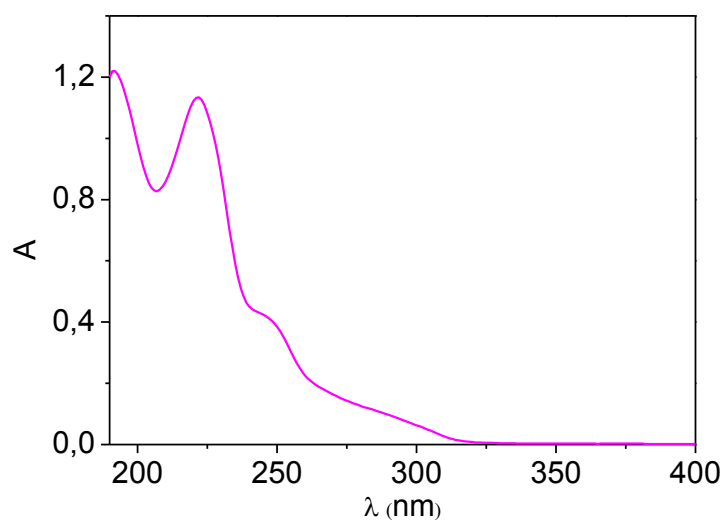
Pri odgovarajućim eksperimentalnim uslovima za izračunavanje konstante brzine reakcije (k') i brzine reakcije (R) primenjen je model reakcije pseudo-prvog reda, gde su na osnovu kinetičkih krivih koncentracija AKL ($\ln c$) u zavisnosti od vremena (t) izračunati kinetički parametri.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Fotorazgradnja alprazolama

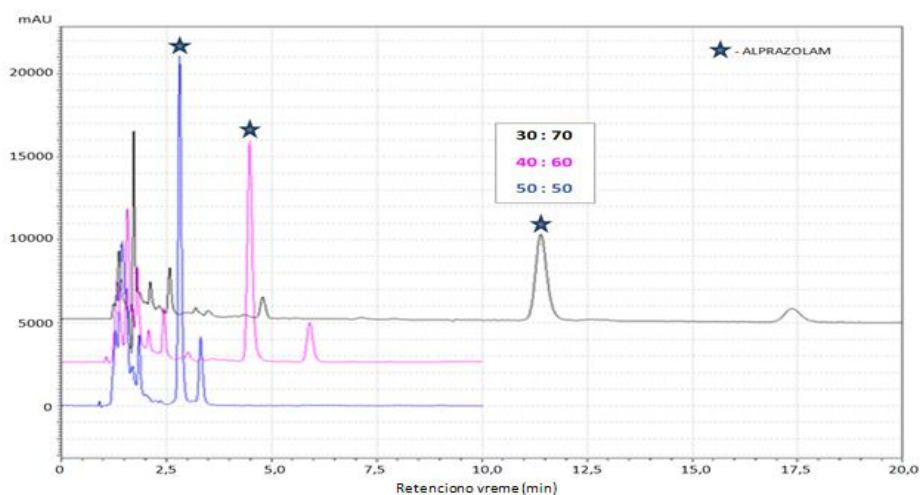
4.1.1. Optimalni uslovi rada pri praćenju kinetike fotorazgradnje tečnom hromatografijom

Proučavanje fotorazgradnje ALP započeto je optimizacijom tečno-hromatografskog razdvajanja analita od intermedijera nastalih u procesu fotorazgradnje. Na osnovu apsorpcionog spektra ALP, prikazanog na slici 4.1, može se zaključiti da je maksimum apsorpcije ALP na 222 nm i zbog toga je kinetika fotorazgradnje ALP praćena na toj talasnoj dužini.



Slika 4.1. Apсорpcioni spektr standardnog vodenog rastvora ALP (0,03 mmol/dm³)

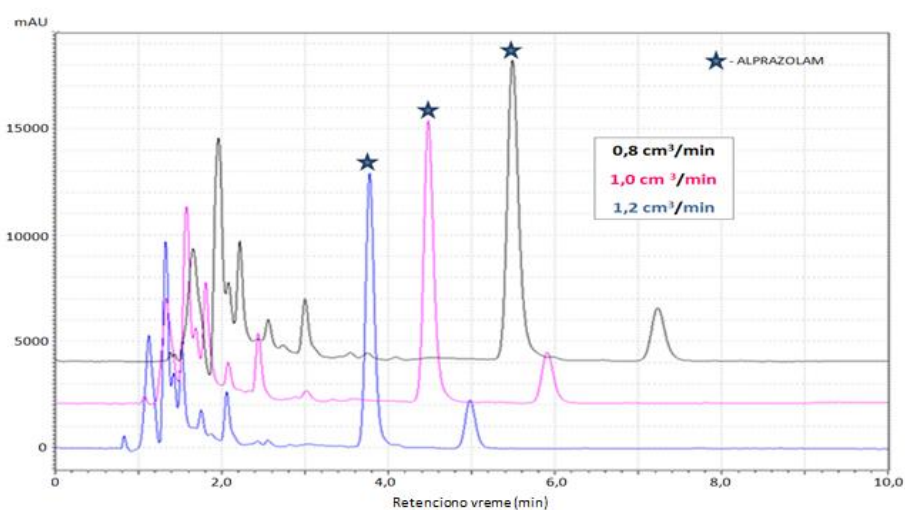
Zatim je ispitan uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma, odnosno ispitivana je efikasnost razdvajanja pika ALP od pikova nastalih intermedijera nakon 10 min fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja i u prisustvu P25 kao fotokatalizatora (slika 4.2). Kao što se može videti, primenom mobilne faze ACN : voda = 40 : 60 (v/v) dobija se dobro definisan pik ALP. Isto tako, intermedijeri nastali tokom fotokatalitičke razgradnje su zadovoljavajuće razdvojeni.



Slika 4.2. Uticaj sastava mobilne faze ACN : voda (v/v) na izgled hromatograma ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i nastalih intermedijera nakon 10 min ozračivanja u prisustvu P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) kao fotokatalizatora i primenom UV zračenja, protok $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ i $\lambda_{\text{det}} = 222 \text{ nm}$

Pored uticaja sastava mobilne faze, ispitan je i uticaj protoka mobilne faze na efikasnost razdvajanja pika ALP i pikova intermedijera nastalih u pomenutom procesu fotokatalitičke razgradnje (slika 4.3). Kao optimalan odabran je protok od $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$, pri čemu je postignuto zadovoljavajuće razdvajanje pikova, kao i vreme trajanja analize.

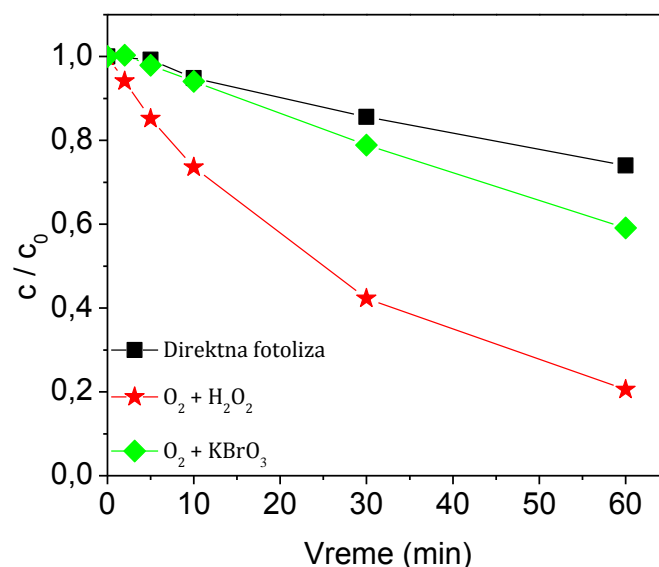
Sve dalje hromatografske analize ALP su izvođene pri sastavu mobilne faze ACN : voda = $40 : 60$ (v/v) i pri protoku od $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$, a kinetika fotorazgradnje ALP je praćena na 222 nm .



Slika 4.3. Uticaj protoka mobilne faze ACN : voda = $40 : 60$ (v/v) na izgled hromatograma ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i nastalih intermedijera nakon 10 min ozračivanja u prisustvu P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja, $\lambda_{\text{det}} = 222 \text{ nm}$

4.1.2. Direktna i indirektna fotoliza

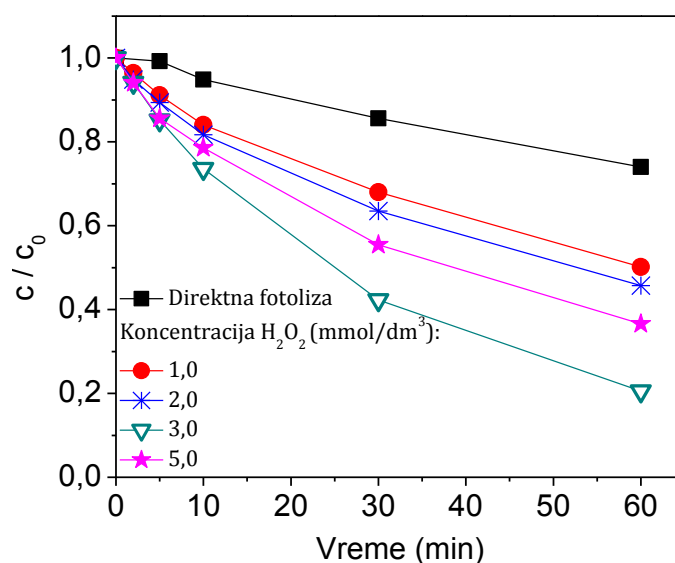
Stabilnost ALP ispitana je praćenjem stabilnosti vodenog rastvora ALP u mraku, kao i u procesu direktne i indirektna fotolize primenom UV i SSZ. Utvrđeno je da je vodeni rastvor ALP stabilan u mraku u periodu dužem od 500 dana, što isključuje hidrolizu kao jednu od metoda razgradnje. Na slici 4.4 prikazana je kinetika razgradnje ALP procesom direktne fotolize, kao i indirektna fotolize u prisustvu H_2O_2 i KBrO_3 , primenom UV zračenja. Kao što se može videti efikasnost fotorazgradnje ALP je veća primenom indirektna fotolize, pri čemu je uticaj H_2O_2 izraženiji. Povećanje efikasnosti fotorazgradnje ALP u prisustvu KBrO_3 je izraženo u maloj meri tek nakon 10 min ozračivanja, što je u saglasnosti sa rezultatima istraživanja Armaković i dr. (2015) koji su pratili razgradnju metoprolol-tartarata i gde je nađeno da dolazi do povećanja efikasnosti razgradnje pomenute AKL u prisustvu KBrO_3 nakon 30 min ozračivanja.



Slika 4.4. Efikasnost direktne i indirektna fotolize ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja u prisustvu H_2O_2 i KBrO_3 ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) i pri protoku O_2 od $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$

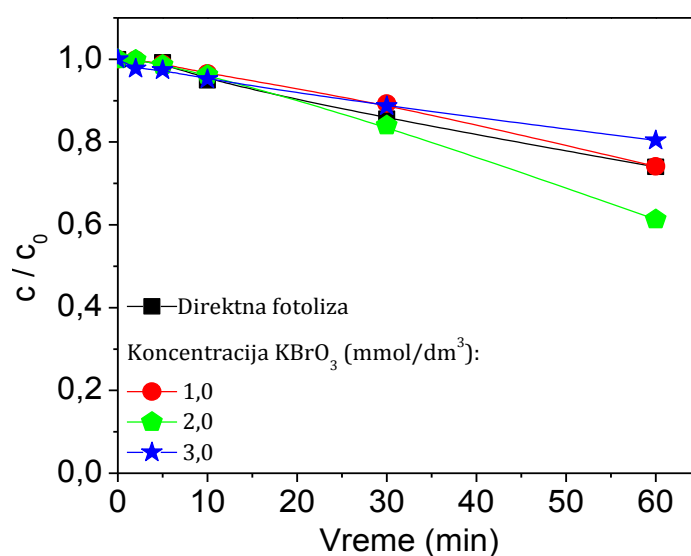
Pozitivan uticaj H_2O_2 na efikasnost razgradnje ALP ukazuje na mogućnost primene ovog sistema za njegovo uklanjanje. Ispitan je i uticaj početne koncentracije H_2O_2 na kinetiku indirektna fotolize ALP primenom UV zračenja (slika 4.5). Kao što se može videti, efikasnost indirektna fotolize raste sa porastom koncentracije H_2O_2 od $1,0$ do $3,0 \text{ mmol/dm}^3$, nakon čega počinje da opada u ispitivanom opsegu. Sličan

uticaj koncentracije H_2O_2 je nađen pri indirektnoj fotolizi tiakloprida (Abramović i dr., 2010).



Slika 4.5. Uticaj koncentracije H_2O_2 na efikasnost indirektna fotolize ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja

Pored toga, ispitan je i uticaj početne koncentracije KBrO_3 na efikasnost indirektna fotolize ALP primenom UV zračenja (slika 4.6). Kao što se može videti, dodatak KBrO_3 u maloj meri povećava efikasnost razgradnje ALP pri koncentraciji KBrO_3 od $2,0 \text{ mmol/dm}^3$ u odnosu na proces direktne fotolize. Međutim, pri višoj koncentraciji KBrO_3 ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) efikasnost indirektna fotolize ALP se smanjuje.

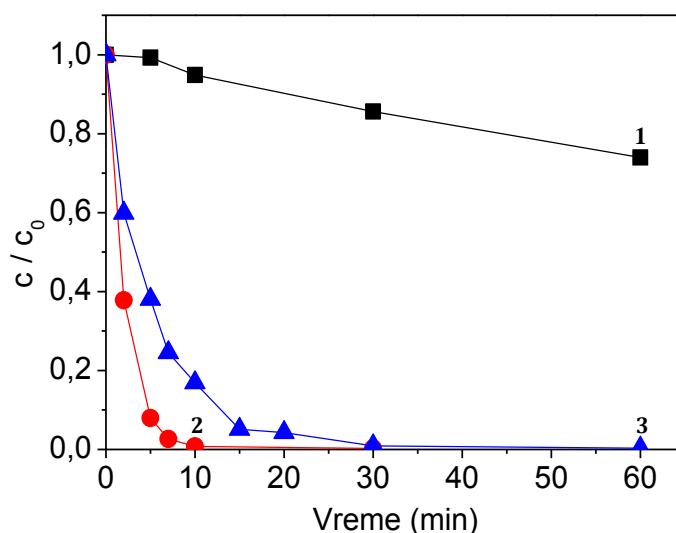


Slika 4.6. Uticaj koncentracije KBrO_3 na efikasnost indirektna fotolize ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja

Efikasnost direktne i indirektna fotolize ALP ispitana je i primenom SSZ. Međutim, ustanovljeno je da primenom SSZ prisustvo H_2O_2 i $KBrO_3$ u opsegu koncentracija od 1,0 do 5,0 mmol/dm³ praktično nema uticaj na efikasnost indirektna fotolize ALP.

4.1.3. Efikasnost ZnO i TiO₂ Degussa P25 u fotokatalitičkoj razgradnji (Finčur i dr., 2017)

Uticaj vrste fotokatalizatora i zračenja. U cilju ispitivanja efikasnosti ZnO i P25 u fotorazgradnji ALP, proces direktne fotolize primenom UV zračenja je upoređen sa rezultatima dobijenim u prisustvu navedenih fotokatalizatora (slika 4.7). Kao što se može videti, u slučaju direktne fotolize (slika 4.7, kriva 1), 26% ALP je uklonjeno nakon 60 min ozračivanja. Međutim, primenom ZnO (slika 4.7, kriva 2) je razgrađeno 99,2% ALP već nakon 10 min ozračivanja, a primenom P25 (slika 4.7, kriva 3) za isto vreme je uklonjeno 83,1% ALP, što ukazuje na značajan uticaj fotokatalizatora na efikasnost fotorazgradnje ALP, s tim da je ZnO nešto efikasniji od P25.

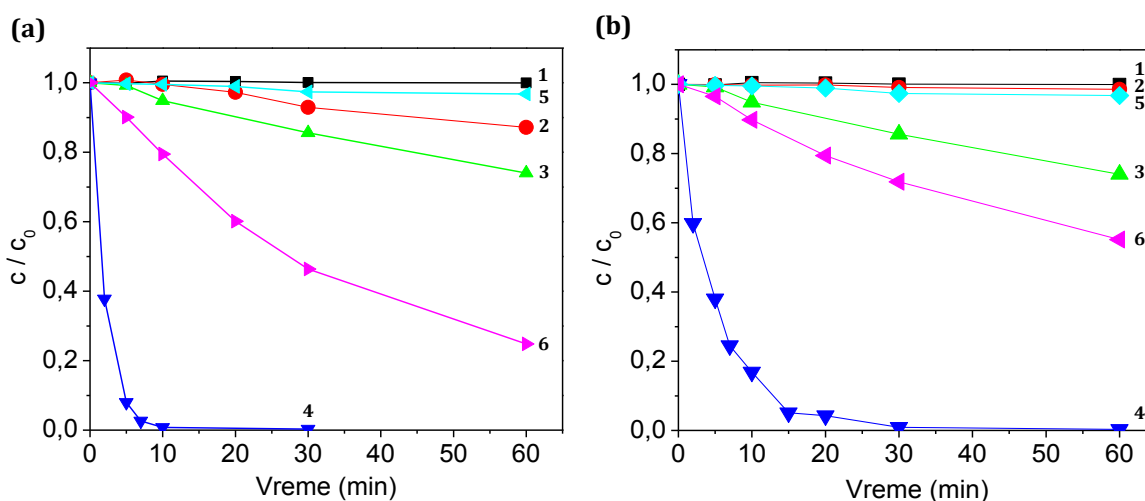


Slika 4.7. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) primenom UV zračenja: direktna fotoliza, pH 5,7 (1); ZnO, pH ≈ 7 (2); i P25, pH 5,6 (3). Kada je prisutan, sadržaj fotokatalizatora je 1,0 mg/cm³

Pored uticaja vrste fotokatalizatora, ispitan je i uticaj vrste zračenja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP (slika 4.8). Kao što se može videti, u procesu direktne fotolize primenom Vis zračenja (slika 4.8, kriva 1) nije došlo do razgradnje

ALP, dok je u prisustvu ZnO (slika 4.8a, kriva 2), ALP uklonjen u relativno maloj meri (12,8% nakon 60 min ozračivanja). Pri ispitivanju efikasnosti fotorazgradnje ALP primenom SSZ nađeno je da je nakon 60 min ozračivanja samo 3,2% ALP razgrađeno direktnom fotolizom (slika 4.8a, kriva 5), dok se primenom ZnO razgradilo 75,2% ALP (slika 4.8a, kriva 6).

U slučaju P25, primenom Vis zračenja nije došlo do razgradnje ALP (slika 4.8b, kriva 2). Međutim, rezultati dobijeni primenom SSZ pokazuju da se nakon 60 min ozračivanja razgradilo 44,9% ALP (slika 4.8b, kriva 6).



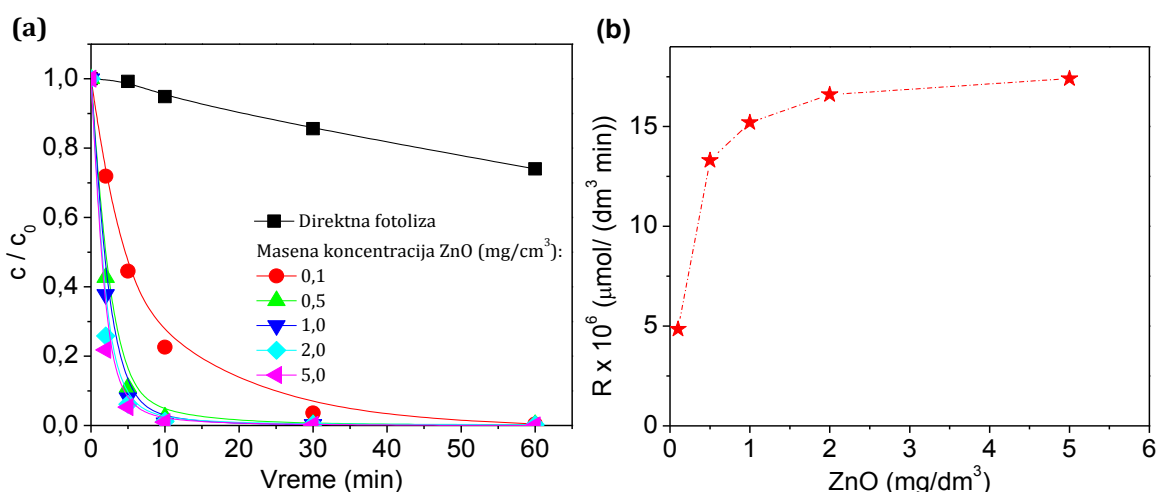
Slika 4.8. Uticaj vrste zračenja na efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom ZnO (a) i P25 (b). Fotoliza, Vis (1); fotokataliza, Vis (2); fotoliza, UV (3); fotokataliza, UV (4); fotoliza, SSZ (5); i fotokataliza, SSZ (6). Kada je prisutan, sadržaj fotokatalizatora je $1,0 \text{ mg/cm}^3$

Dobijeni rezultati ukazuju da je ZnO efikasniji fotokatalizator od P25 u razgradnji ALP nezavisno od vrste zračenja, kao i da je efikasnost veća primenom UV zračenja, mada je značajan procenat razgradnje postignut i primenom SSZ, posebno u slučaju ZnO.

Na osnovu SEM analize i merenja N_2 fizisorpcije nađeno je da čestice ispitivanog ZnO imaju oko dva puta veću veličinu čestica i oko osam puta manju specifičnu površinu od P25. Moglo bi se očekivati da čestice sa manjom specifičnom površinom imaju manju fotokatalitičku aktivnost. Međutim, bez obzira na takvu specifičnu površinu, one mogu da poseduju značajnu fotokatalitičku aktivnost (Kandiel i dr., 2010; Abramović i dr., 2011). Objašnjenje za ovakvo ponašanje može se pronaći u optičkim osobinama nanoprahova, kao i u malom rasejanju zračenja koje

igra značajnu ulogu (Vione i dr., 2005). Odlična fotokatalitička aktivnost nano ZnO posledica je specifičnih strukturnih, električnih i optičkih svojstava ZnO. Nanočestice ZnO mogu efikasnije da apsorbuju upadno UV zračenje u odnosu na P25, kao posledica aktivnijih elektronskih prelaza na površini ZnO. Slične rezultate su dobili Han i dr. (2012). Kao što je već rečeno u *Eksperimentalnom delu*, svi difrakcioni pikovi ukazuju na heksagonalnu vurcitu strukturu ispitivanog ZnO. U ovakvoj kristalnoj rešetki, atomi Zn zauzimaju polovinu tetraedarskih mesta, dok su sva oktaedarska mesta prazna i to za posledicu ima mogućnost nastanka velikog broja unutrašnjih defekata. Poznato je da jonski defekti mogu da budu hvatači nosilaca naelektrisanja i stoga se smanjuje mogućnost rekombinacije parova elektrona i šupljina, što vodi ka većoj fotokatalitičkoj aktivnosti (Han i dr., 2012). U slučaju anatas- i rutil-faze P25, nastanak pomenutih defekata zahteva bombardovanje elektronima ili jonima, katodno raspršivanje ili kalcinaciju nanoprahova na visokim temperaturama (Thompson i Yates, 2005).

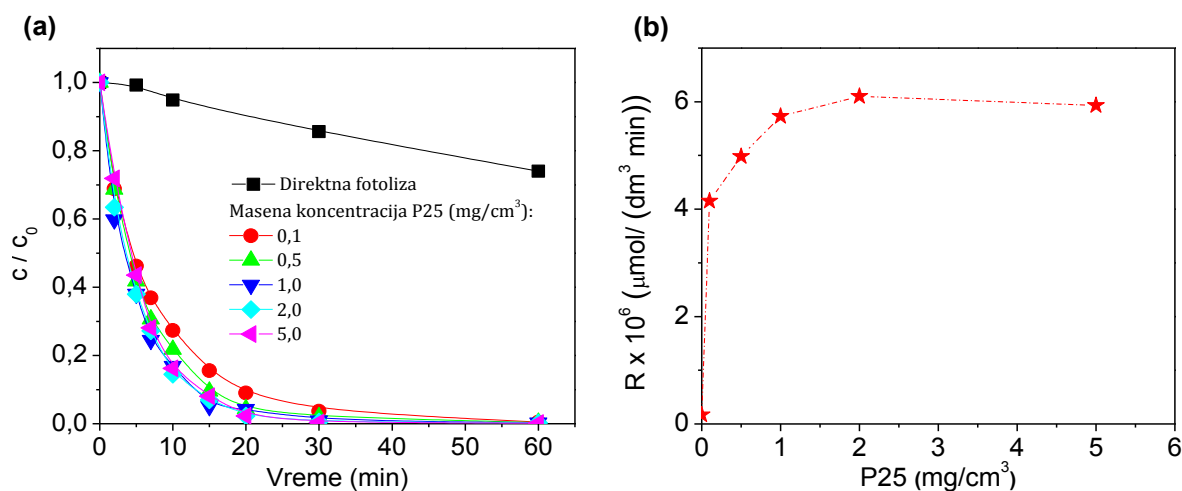
Uticaj masene koncentracije fotokatalizatora. Uticaj masene koncentracije ZnO i P25 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ispitana je u opsegu 0,1 do 5,0 mg/cm³ (Slike 4.9 i 4.10). Izračunate su konstante brzine fotorazgradnje, k' , i dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 4.1.



Slika 4.9. Uticaj masene koncentracije ZnO na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) primenom UV zračenja (a) i zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje ALP od masene koncentracije ZnO izračunate za prvih 5 min ozračivanja (b)

Kao što se na slici 4.9a i b može videti, sa povećanjem masene koncentracije ZnO povećava se efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP u celom ispitivanom opsegu, pri čemu je povećanje brzine razgradnje najviše izraženo do 1,0 mg/cm³.

U slučaju P25 (slika 4.10a i b) efikasnost fotokatalitičke razgradnje se povećava sa povećanjem masene koncentracije fotokatalizatora do 2,0 mg/cm³, nakon čega blago opada.



Slika 4.10. Uticaj masene koncentracije P25 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) primenom UV zračenja (a) i zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje ALP od masene koncentracije P25 izračunate za prvih 10 min ozračivanja (b)

Mnogi autori su ispitivali uticaj masene koncentracije fotokatalizatora pri različitim eksperimentalnim uslovima (Abramović i Šojić, 2010). Naime, sa povećanjem masene koncentracije fotokatalizatora, raste broj aktivnih mesta na fotokatalizatoru, što za posledicu ima povećanje broja hidroksilnih radikala i superoksidnih radikal-anjona (Sakthivel i dr., 2003). Međutim, istovremeno se povećava i zamućenost rastvora, što smanjuje mogućnost prodiranja zračenja, kao posledica efekta odbijanja zračenja od suspendovanih čestica fotokatalizatora (Daneshvar i dr., 2004). Gogate i Pandit (2004) su naveli da optimalna masena koncentracija fotokatalizatora može u velikoj meri da zavisi od vrste i koncentracije polutanta, kao i od uslova rada reaktora, a od čega, opet, zavisi brzina nastajanja slobodnih radikala. Iz rezultata prikazanih na slikama 4.9 i 4.10 se može zaključiti da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP veća primenom ZnO, u celom opsegu ispitivanih masenih koncentracija, osim u slučaju 0,1 mg/cm³ kada oba fotokatalizatora, i ZnO i P25, imaju sličnu fotokatalitičku efikasnost. Pri masenoj

koncentraciji od 1,0 mg/cm³, konstanta brzine primenom ZnO iznosi 0,507 min⁻¹, a u slučaju P25 0,177 min⁻¹ (tabela 4.1), što ukazuje na razliku u brzini fotokatalitičke razgradnje od 2,9 puta.

Tabela 4.1. Uticaj masene koncentracije fotokatalizatora na konstantu brzine (k') fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³)

Masena koncentracija (mg/cm ³)	ZnO		P25	
	k' (1/min) ^a	r^b	k' (1/min) ^a	r^b
0	-	-	0,005	0,925
0,1	0,162	0,999	0,128	0,993
0,5	0,444	0,999	0,154	0,996
1,0	0,507	0,999	0,177	0,994
2,0	0,552	0,995	0,188	0,999
5,0	0,579	0,991	0,183	0,999

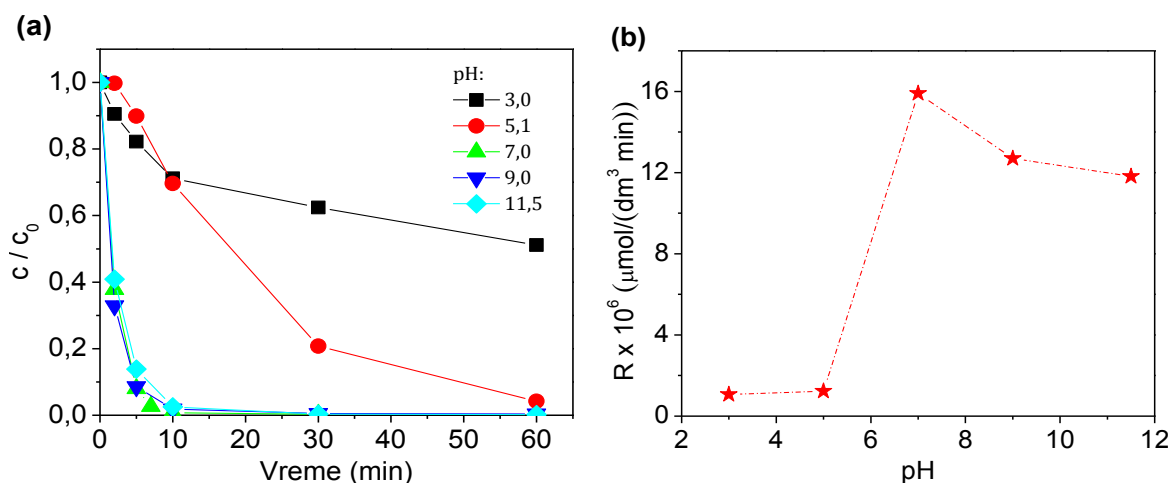
^aKonstanta brzine reakcije (k') određena za prvih 5 min ozračivanja u slučaju ZnO i za prvih 10 min u slučaju P25.

^b Koeficijent korelacije.

Uticaj pH-vrednosti. Početno pH ima veoma složen uticaj na brzinu procesa fotokatalitičke razgradnje i pomenuti uticaj zavisi od vrste polutanta, kao i od izoelektrične tačke fotokatalizatora upotrebljenog u procesu razgradnje. Interpretacija uticaja pH može biti veoma težak zadatak zbog mnogobrojnih elektrostatičkih interakcija između površine fotokatalizatora, molekula rastvarača, supstrata, kao i naelektrisanih radikala nastalih u procesu razgradnje (Despotović i dr., 2012). Veliki broj studija je pokazao da je uticaj pH na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje veoma značajan.

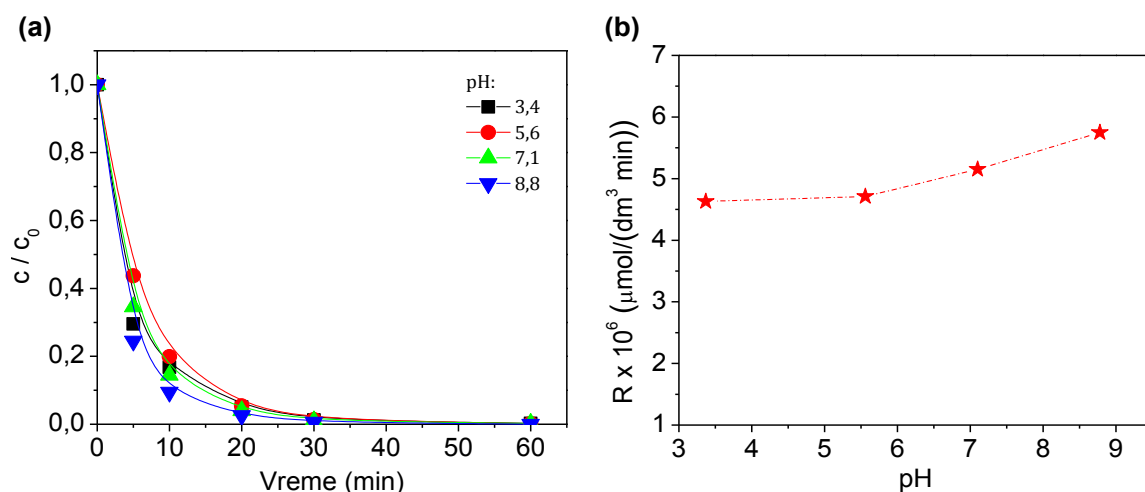
Kao što je i rečeno u *Teorijskom delu*, pH_{PZC} P25 iznosi 6,25, a za ZnO iznosi 9,3. Pri pH-vrednostima manjim od pH_{PZC} površina fotokatalizatora je pozitivno, dok je pri pH većim od pH_{PZC} površina negativno naelektrisana. Pored toga, pK_a vrednosti za ALP iznose 1,5 (diprotonovani oblik) i 2,4 (monoprotonovani oblik) (Loftsson i dr., 2001). Eksperimenti u vodenoj suspenziji ZnO su izvođeni u opsegu pH-vrednosti od 3 do 11,5 i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.11a i b i u tabeli 4.2. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je pri nižem pH, u opsegu od 3–5, efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP najmanja, što je verovatno posledica činjenice da se ZnO rastvara u kiseljoj sredini (Daneshvar i dr., 2004). Povećanje pH od 5 do 7 dovodi do značajnog povećanja brzine fotokatalitičke razgradnje ALP, što je u dobroj saglasnosti sa ranije dobijenim rezultatima (Pardeshi i Patil, 2008). Dalje povećanje

pH vodi ka smanjenju brzine fotokatalitičke razgradnje ALP, iako se povećava količina $\bullet\text{OH}$ -radikala. Ovo smanjenje brzine razgradnje ALP može biti posledica toga da je ALP, pri višim pH-vrednostima neutralan i kao posledica toga adsorpcija ALP na površini ZnO je smanjena.



Slika 4.11. Uticaj pH na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) primenom UV zračenja u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$) (a) i uticaj pH na brzinu fotokatalitičke razgradnje izračunate za prvih 10 min ozračivanja (b)

Eksperimenti u vodenoj suspenziji P25 su izvođeni u opsegu pH od 3,4 do 8,8 (slika 4.12a i b i tabela 4.2). Dobijeni rezultati ukazuju da brzina fotokatalitičke razgradnje primenom P25 kao fotokatalizatora raste u celom ispitivanom opsegu pH. U početku, pri nižem pH, brzina razgradnje raste u maloj meri, ali sa daljim povećanjem pH raste koncentracija OH^- i kao posledica toga raste količina $\bullet\text{OH}$ -radikala, što povećava efikasnost razgradnje ALP u većoj meri. Prednost sistema UV/ZnO u odnosu na UV/P25 ogleda se u primenljivosti UV/ZnO sistema pri neutralnom pH, što je veoma značajno sa tačke gledišta zaštite životne sredine. Međutim, pri pH nižim od 5 prečišćavanje voda bi se moglo izvoditi primenom sistema sa P25 kao fotokatalizatorom, imajući u vidu rastvaranje ZnO pri pomenutim pH-vrednostima.



Slika 4.12. Uticaj pH na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) primenom UV zračenja u prisustvu P25 ($1,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$) (a) i uticaj pH na brzinu fotokatalitičke razgradnje izračunate za prvih 10 min ozračivanja (b)

Tabela 4.2. Uticaj pH na konstantu brzine fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$)

pH	ZnO		pH	P25	
	k' (1/min) ^a	r^b		k' (1/min) ^a	r^b
3,0	0,033	0,994	3,4	0,143	0,983
5,1	0,038	0,971	5,6	0,145	0,998
7,0	0,491	0,999	7,1	0,159	0,992
9,0	0,392	0,991	8,8	0,178	0,982
11,5	0,365	0,999	–	–	–

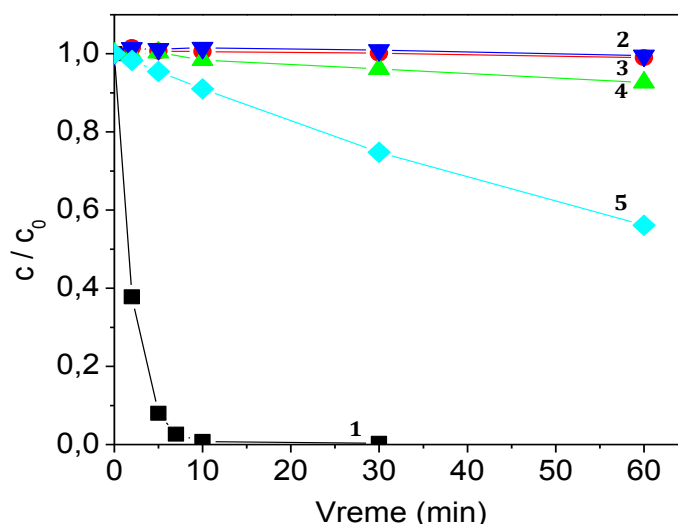
^aKonstanta brzine reakcije (k') određena za prvih 10 min ozračivanja u slučaju ZnO i za prvih 20 min u slučaju P25.

^bKoeficijent korelacije.

Uticaj prisustva hvatača šupljina i radikala. U cilju ispitivanja da li se proces fotokatalitičke razgradnje odvija putem reakcije sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima ili direktnim transferom elektrona između supstrata i šupljina, hvatači radikala se dodaju u reakcionu smesu. Iako su $\bullet\text{OH}$ -radikali (adsorbovani ili slobodni u rastvoru) najvećim delom uključeni u proces razgradnje, postavlja se pitanje da li je i u kolikoj meri zastupljena direktna oksidacija šupljinama (Chen i dr., 2005). Alkoholi, kao što su etanol, metanol, 2-metilpropan-2-ol se uglavnom upotrebljavaju kao hvatači $\bullet\text{OH}$ -radikala. Dodatak alkohola u reakcionu smesu može izazvati u većoj ili manjoj meri smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje (Daneshvar i dr., 2004; Šojić i dr., 2009; Xiaoju i dr., 2012).

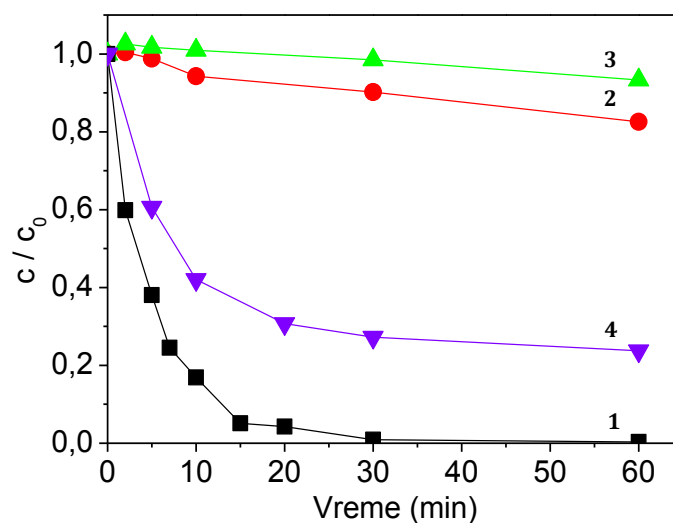
U cilju ispitivanja mehanizma razgradnje ALP primenom ZnO kao fotokatalizatora, u reakcionu smesu je dodavano 3 i $300 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ etanola ili

metanola. Kao što se može videti na slici 4.13, kriva 2, prisustvo etanola u koncentraciji koja je 10000 puta veća od koncentracije ALP rezultovalo je potpunom inhibicijom razgradnje ALP. U slučaju niže koncentracije (slika 4.13, kriva 4), koja je bila 100 puta veća od koncentracije ALP, može se zapaziti mali procenat razgradnje ALP i nakon 60 min ozračivanja uklonjeno je samo 7,4% ALP. Slično, dodatkom metanola u koncentraciji koja je 10000 puta veća od koncentracije ALP (slika 4.13, kriva 3), razgradnja supstrata je potpuno inhibirana. Pored toga, u prisustvu niže koncentracije metanola (slika 4.13, kriva 5), odvija se razgradnja ALP, ali znatno sporije u poređenju sa sistemom bez dodatka hvatača (slika 4.13, kriva 1) i nakon 60 min ozračivanja razgradilo se 43,9% supstrata. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da se razgradnja odvija putem reakcije sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima. Etanol je pokazao veći inhibitorski uticaj, što može biti posledica razlike u konstantama brzine reakcije između $\bullet\text{OH}$ -radikala i alkohola. Naime, za etanol pomenuta konstanta brzine iznosi $1,9 \times 10^9 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$ (Khodja i dr., 2001), dok je vrednost konstante za reakciju između $\bullet\text{OH}$ -radikala i metanola skoro dva puta manja i iznosi $1,0 \times 10^9 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$ (Chen i dr., 2005). Takođe, Gao i dr. (2013) su ispitali uticaj četiri alkohola na razgradnju sulfametazina. Nađeno je da inhibitorski uticaj prati redosled 2-metilpropan-2-ol > propan-2-ol > etanol > metanol, što je u skladu sa dobijenim rezultatima.



Slika 4.13. Uticaj etanola/metanola na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja: bez etanola/metanola (1); 300 mmol/dm^3 etanola (2); 300 mmol/dm^3 metanola (3); $3,0 \text{ mmol/dm}^3$ etanola (4); i $3,0 \text{ mmol/dm}^3$ metanola (5)

Pored toga, ispitan je i uticaj metanola i etanola na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP u prisustvu P25 i primenom UV zračenja, pri čemu je koncentracija alkohola bila 300 mmol/dm^3 (slika 4.14). Rezultati su pokazali da se u prisustvu etanola (slika 4.14, kriva 2) razgradnja ALP odvija u maloj meri, pri čemu je za 60 min razgrađeno 17,4% ALP, dok se dodatkom metanola (slika 4.14, kriva 3) smanjuje efikasnost razgradnje u većoj meri i 6,7% ALP je uklonjeno iz reakcione smese za isto vreme ozračivanja.

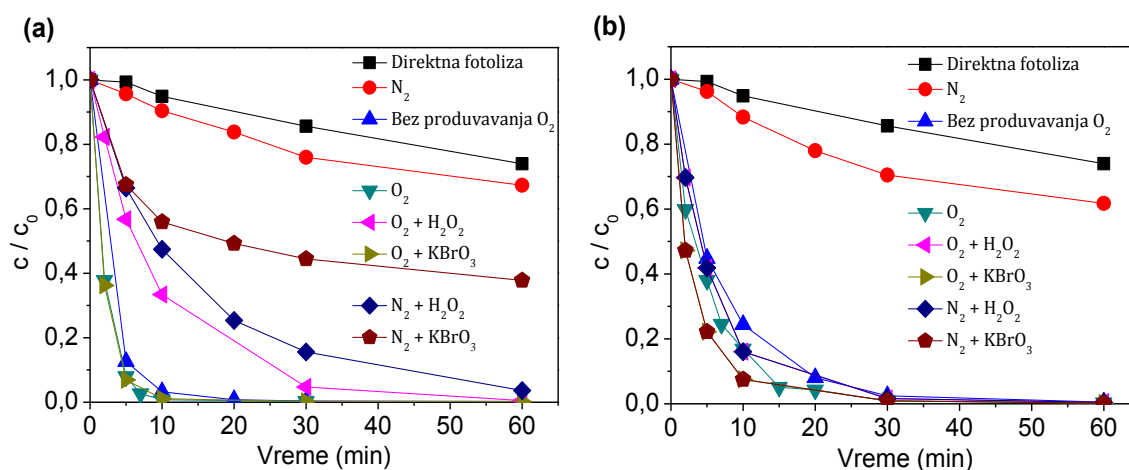


Slika 4.14. Identifikacija aktivnih vrsta u fotokatalitičkoj razgradnji ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i različitih hvatača, primenom UV zračenja: bez hvatača (1); 300 mmol/dm^3 etanola (2); 300 mmol/dm^3 metanola (3); i $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ EDTA (4)

Ova pojava može se objasniti činjenicom da metanol može da posluži kao hvatač i $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljina (Kim i dr., 2015), dok je etanol hvatač samo za $\bullet\text{OH}$ -radikale. Na osnovu dobijenih rezultata zaključak je da u sistemu sa P25 kao fotokatalizatorom, pored $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljine, u nekoj meri, imaju ulogu u procesu razgradnje ALP. Da bi se potvrdila ova pretpostavka, u reakcionu smesu je dodavan $1,0 \text{ mmol/dm}^3$ EDTA. EDTA se upotrebljava kao hvatač šupljina (Benalioua i dr., 2015) i kao što se može videti (slika 4.14, kriva 4) dodatkom EDTA smanjuje se efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP i nakon 60 min ozračivanja uklonjeno je 76,3% supstrata. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da pored $\bullet\text{OH}$ -radikala i šupljine imaju značajnu ulogu u procesu fotokatalitičke razgradnje ALP primenom P25 kao fotokatalizatora. Xiaoju i dr. (2012) su ispitali uticaj 2-metilpropan-2-ol i metanola na fotokatalitičku razgradnju huminskih kiselina u kiseloj (pH 5,5) i baznoj (pH 10,2) sredini. Nađeno je da je inhibicija u prisustvu oba

alkohola veoma izražena u baznoj sredini, što ukazuje na to da šupljine ne mogu direktno da učestvuju u procesu fotokatalitičke razgradnje i samim tim $\cdot\text{OH}$ -radikali igraju važnu ulogu u baznoj sredini. S druge strane, u kiseloj sredini, pored $\cdot\text{OH}$ -radikala i neke druge reaktivne vrste imaju udeo u fotokatalitičkoj razgradnji huminskih kiselina, kao što su npr. šupljine i kao posledica toga, ispitivani alkoholi ne mogu u potpunosti da inhibiraju reakciju, što je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima.

Uticao prisustva elektron-akceptora. Pojava rekombinacije parova e^-h^+ , predstavlja jedan od najvećih problema pri upotrebi fotokatalizatora, jer uzrokuje potencijalno smanjenje efikasnosti fotokatalitičkog procesa i veoma je izražena u odsustvu elektron-akceptora. Dodatkom odgovarajućeg elektron-akceptora povećava se mogućnost nastajanja $\cdot\text{OH}$ -radikala, a istovremeno se smanjuje mogućnost rekombinacije e^-h^+ . Pored O_2 , najčešće upotrebljavani elektron-akceptori su H_2O_2 , KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Qamar i dr., 2006). U ovom radu je, pored uticaja O_2 , ispitan i uticaj prisustva H_2O_2 i KBrO_3 , na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP u prisustvu ZnO (slika 4.15a) i P25 (slika 4.15b).



Slika 4.15. Efikasnost direktne fotolize i fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja u prisustvu elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$), pri protoku O_2 ili N_2 ($3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$). Kada je prisutan, sadržaj ZnO (a) i P25 (b) je $1,0 \text{ mg/cm}^3$

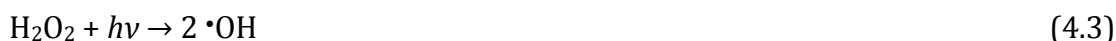
H_2O_2 je veoma snažno oksidaciono sredstvo i elektron-akceptor i kao takav ima dve važne funkcije u procesima fotokatalitičke razgradnje. Prvo, on služi kao hvatač e^- (reakcija 4.1) iz provodne zone fotokatalizatora i na taj način povećava razdvajanje naelektrisanja:



Drugo, H_2O_2 u reakciji sa superoksidnim anjonom gradi dodatnu količinu $\cdot\text{OH}$ -radikala, prema reakciji 4.2 (Kaniou i dr., 2005):



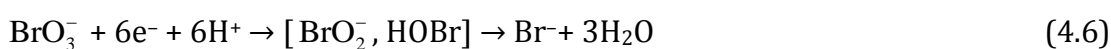
Takođe, H_2O_2 se pod uticajem UV zračenja razlaže, pri čemu nastaje dodatna količina $\cdot\text{OH}$ -radikala, prema reakciji 4.3 (Shafaei i dr., 2010):



Pored navedenih pozitivnih osobina prisustva H_2O_2 , pri koncentracijama H_2O_2 višim od optimalne, može da deluje i kao hvatač $\cdot\text{OH}$ -radikala, pri čemu nastaju manje reaktivni hidroperoksidni radikali, prema reakciji 4.4 (Abramović i dr., 2010):



Pored H_2O_2 , upotreba KBrO_3 kao elektron-akceptora može da dovede do povećanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje, a kao posledica reakcije između BrO_3^- i elektrona iz provodne zone fotokatalizatora (reakcije 4.5 i 4.6). Pomenute reakcije vode ka smanjenju rekombinacije fotogenerisanih parova e^- - h^+ (Muneer i Bahnemann, 2002).

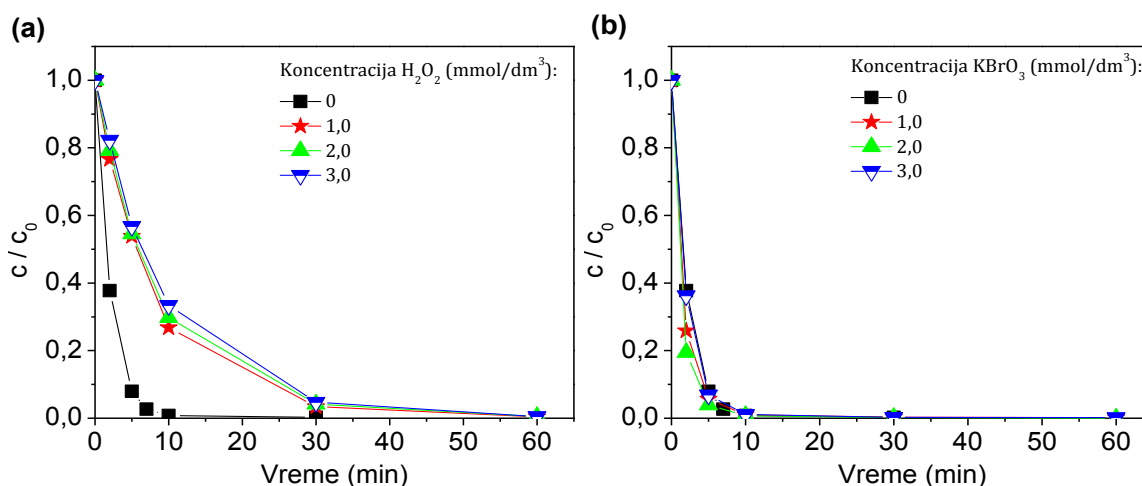


Kao što je već rečeno, O_2 se najčešće upotrebljava kao elektron-akceptor, ali uloga kiseonika ne ogleda se samo u „hvatanju” elektrona, nego je O_2 uključen i u reakcije u kojima nastaju i druge reaktivne vrste (superoksidni radikal-anjon, vodonik-peroksid, $\cdot\text{OH}$ -radikali) (Malato i dr., 2009). U cilju ispitivanja uticaja O_2 na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje ALP primenom ZnO i P25 ,

fotorazgradnja ALP primenom UV zračenja je izvođena sa i bez uvođenja O_2 u reakcionu smesu. Da bi se O_2 potpuno uklonio iz sistema, u suspenziju je uvođen N_2 . Kao što se može videti na slici 4.15a kada je ZnO upotrebljen kao fotokatalizator, nakon 30 min ozračivanja u prisustvu O_2 uklonjeno je 99,7% ALP, dok je u slučaju kada je N_2 uvođen u sistem, uklonjeno svega 32,7% ALP. U slučaju primene P25 (slika 4.15b), u prisustvu O_2 , uklonjeno je 99,7% ALP, a u prisustvu N_2 , samo 38,2% ALP. S obzirom da se O_2 nalazi i rastvoren u vodi, ispitan je uticaj rastvorenog O_2 u vodi. Na osnovu dobijenih rezultata (slika 4.15a i b) može se zaključiti da postoji mala razlika u efikasnosti procesa razgradnje ALP kada je O_2 dodatno uvođen u sistem. Naime, u sistemu sa ZnO i rastvorenim O_2 , razgradilo se 99,7% ALP, dok je u slučaju sistema sa P25 uklonjeno 99,5% ALP. Pored toga, ispitan je uticaj H_2O_2 i to tako da je u sisteme UV/ZnO/ O_2 i UV/P25/ O_2 dodavan H_2O_2 (3,0 mmol/dm³). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se u prisustvu H_2O_2 efikasnost razgradnje smanjuje, pri čemu je negativan uticaj H_2O_2 izraženiji u sistemu UV/ZnO/ O_2 . Moguće objašnjenje za ovu razliku između dva pomenuta sistema može se pronaći u različitoj adsorpciji H_2O_2 na površini fotokatalizatora. Naime, količina adsorbovanog H_2O_2 na površini ZnO je zanemarljivo mala u odnosu na adsorbovanu količinu H_2O_2 na površini P25, što vodi ka tome da u slučaju P25 fotogenerisani elektroni mogu lakše da redukuju H_2O_2 , pri čemu se smanjuje rekombinacija parova e^-h^+ , a time je i efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP veća za sistem sa P25 u odnosu na sistem sa ZnO (Kaniou i dr., 2005). Uopšteno, smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u prisustvu H_2O_2 u slučaju oba ispitana sistema može biti i posledica nastanka perokso-kompleksa koji dovode do smanjenja efikasnosti procesa fotorazgradnje (Poulios i dr., 1998). Pri ispitivanju uticaja $KBrO_3$ (3,0 mmol/dm³) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP nađeno je da prisustvo $KBrO_3$ nema značajan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP. Naime, efikasnost sistema sa ili bez dodatka $KBrO_3$ je praktično ista u slučaju primene ZnO, dok je u slučaju primene P25 zapaženo malo povećanje efikasnosti procesa razgradnje ALP na samom početku reakcije. Ovaj uticaj se može pripisati mogućoj promeni u mehanizmu fotokatalitičke razgradnje ALP, s obzirom da redukcija bromatnih jona u reakciji sa elektronima ne vodi direktnom nastanku $\bullet OH$ -radikala, nego nastanku drugih reaktivnih vrsta, kao što su BrO_2^- i HOBr (Saqib i dr., 2008). Da bi ispitali uticaj prisustva H_2O_2 , odnosno $KBrO_3$ kao elektron-akceptora (u odsustvu O_2), ispitani sistem je prođuvavan azotom. U slučaju

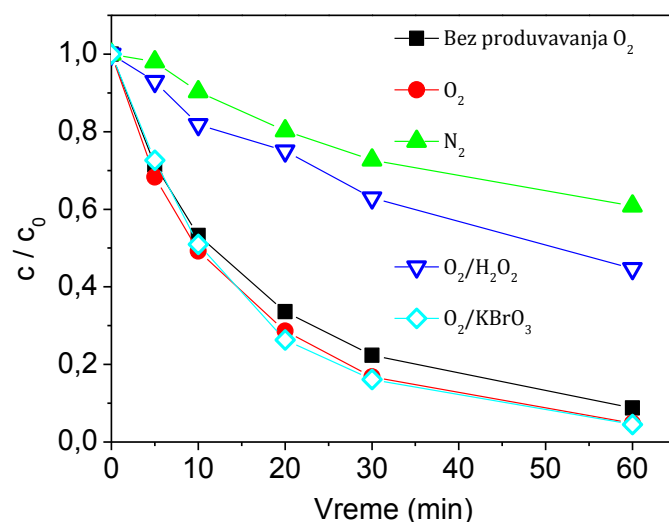
fotokatalitičke razgradnje primenom ZnO (slika 4.15a) nađeno je da je u prisustvu H₂O₂ efikasnost razgradnje ALP manja u odnosu na sistem u koji je uveden O₂. Smanjenje efikasnosti razgradnje je još više izraženo za sistem sa KBrO₃. U slučaju fotokatalitičke razgradnje u prisustvu P25 (slika 4.15b) situacija je nešto drugačija. Naime, slično kao u sistemu UV/P25/O₂ sa H₂O₂ odnosno KBrO₃, dodatak H₂O₂, odnosno KBrO₃ u odsustvu O₂ nema značajnijeg uticaja na efikasnost procesa razgradnje ALP.

Da bi se ispitao uticaj koncentracije elektron-akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom ZnO kao fotokatalizatora, u reakcionu smesu su dodavane različite koncentracije H₂O₂ ili KBrO₃ u opsegu od 1,0 do 3,0 mmol/dm³. Kao što se može videti na slici 4.16a dodatak H₂O₂ smanjuje efikasnost razgradnje ALP, pri svim ispitanim koncentracijama, što može biti posledica nastajanja perokso-radikala, koji imaju manju aktivnost od •OH-radikala. S druge strane, dodatak KBrO₃ (slika 4.16b) u različitim koncentracijama nema značajnog uticaja na efikasnost razgradnje ALP i pri svim ispitanim koncentracijama dolazi do potpune razgradnje ALP praktično nakon 10 min ozračivanja.



Slika 4.16. Uticaj koncentracije H₂O₂ (a) i KBrO₃ (b) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora (1,0 mg/cm³) i primenom UV zračenja

U prethodnim eksperimentima procesi fotokatalitičke razgradnje su ispitani primenom UV zračenja. Međutim, u cilju smanjenja troškova fotorazgradnje potrebno je da se ispita uticaj elektron-akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom SSZ. Efikasnost razgradnje ALP primenom SSZ ispitana je za sistem sa ZnO kao fotokatalizatorom (slika 4.17).

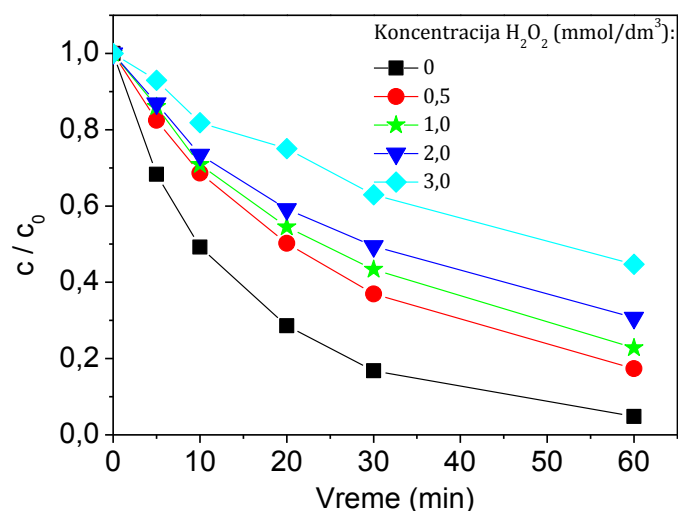


Slika 4.17. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom SSZ, kao i u odsustvu/prisustvu različitih elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$)

Nađeno je da najmanju fotokatalitičku aktivnost ima sistem u inertnoj atmosferi, pri produvanju N_2 , jer je u tom slučaju najveća verovatnoća rekombinacije e^-h^+ . Ako se uporedi efikasnost navedenog sistema sa efikasnošću fotokatalitičke razgradnje ALP u prisustvu O_2 , na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je u prisustvu O_2 nakon 60 min ozračivanja, izreagovalo 91,2% ALP, dok je u prisustvu N_2 izreagovalo samo 39,2% ALP. U cilju ispitivanja uticaja koncentracije rastvorenog O_2 , upoređene su kinetičke krive sa/bez produvanja O_2 tokom fotorazgradnje. Dobijeni rezultati su pokazali da i u ovom slučaju postoji mala razlika u efikasnosti razgradnje ALP. Isto tako, rezultati fotokatalitičke razgradnje u prisustvu/odsustvu H_2O_2 ukazuju na to da prisustvo H_2O_2 dovodi do smanjenja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje ALP, kao i primenom UV zračenja. Pored toga, poređenjem efikasnosti fotokatalitičke razgradnje u prisustvu/odsustvu KBrO_3 može se videti da prisustvo KBrO_3 praktično nema uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP.

S obzirom na prethodno prikazane rezultate pristupilo se određivanju optimalne koncentracije H_2O_2 i KBrO_3 kako bi se postigao maksimalan pozitivan efekat na fotorazgradnju ALP. Pri ispitivanju uticaja koncentracije H_2O_2 (slika 4.18) nađeno je da se sa povećanjem koncentracije H_2O_2 smanjuje brzina fotokatalitičke razgradnje ALP u ispitivanom opsegu koncentracija, što ukazuje na to da i pri koncentraciji od $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ prisustvo H_2O_2 usporava fotokatalitičku razgradnju, verovatno zbog već pomenutog nastajanja perokso-kompleksa (Poulios i dr., 1998). U

tabeli 4.3 su prikazane vrednosti za konstantu brzine razgradnje, brzinu razgradnje i odgovarajuće koeficijente korelacije.



Slika 4.18. Uticaj koncentracije H_2O_2 na kinetiku fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

Tabela 4.3. Uticaj koncentracije H_2O_2 na kinetiku fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

H_2O_2 (mmol/dm^3)	$k^a \times 10^2$ ($1/\text{min}$)	$R^b \times 10^6$ ($\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$)	r^c
0	6,189	2,01	0,997
0,5	3,427	1,11	0,999
1,0	3,064	0,99	0,997
2,0	2,631	0,85	0,996
3,0	1,468	0,48	0,976

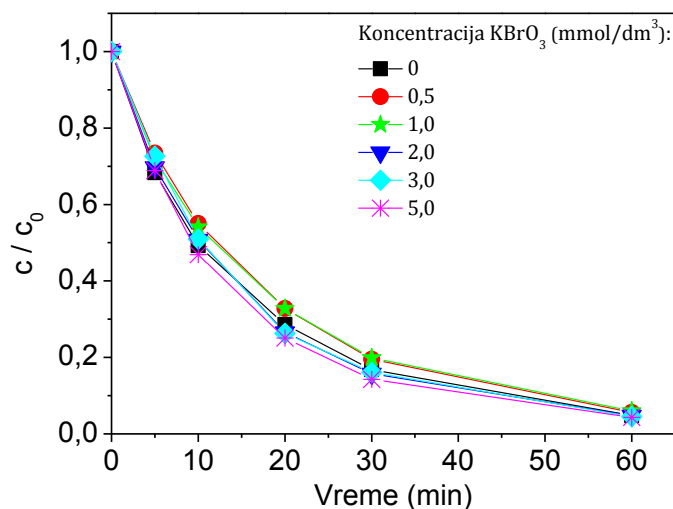
^a Konstanta brzine reakcije (k') određena za prvih 20 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^c Koeficijent korelacije.

Pri ispitivanju uticaja koncentracije KBrO_3 na kinetiku razgradnje ALP u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora (slika 4.19, tabela 4.4) nađeno je da ovaj uticaj nije od većeg značaja. Naime, pri nižim koncentracijama KBrO_3 efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP se smanjuje u maloj meri u odnosu na sistem bez KBrO_3 , dok se mali porast efikasnosti razgradnje vidi pri višim koncentracijama ($2,0\text{--}5,0 \text{ mmol/dm}^3$). Ovo malo povećanje efikasnosti razgradnje u prisustvu KBrO_3 može biti posledica pojave da BrO_3^- reaguju sa elektronima provodne zone fotokatalizatora, što smanjuje

mogućnost rekombinacije e^-h^+ i produžava životni vek nastalih šupljina u valentnoj zoni (Despotović i dr., 2012).



Slika 4.19. Uticaj koncentracije $KBrO_3$ na kinetiku fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

Tabela 4.4. Uticaj koncentracije $KBrO_3$ na kinetiku fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

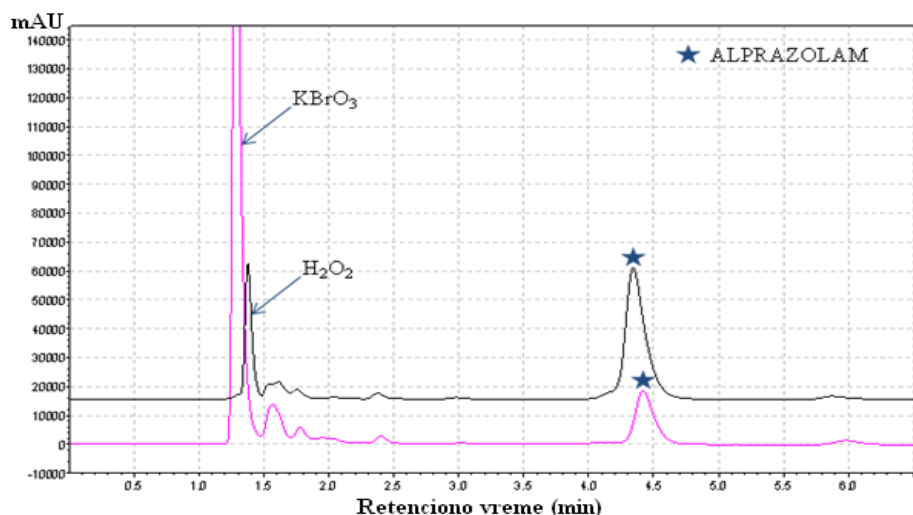
$KBrO_3$ (mmol/dm^3)	$k^a \times 10^2$ ($1/\text{min}$)	$R^b \times 10^6$ ($\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$)	r^c
0	6,189	2,01	0,997
0,5	5,543	1,80	0,999
1,0	5,521	1,79	0,998
2,0	6,589	2,13	0,999
3,0	6,701	2,17	0,999
5,0	6,905	2,24	0,999

^a Konstanta brzine reakcije (k) određena za 20 prvih min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

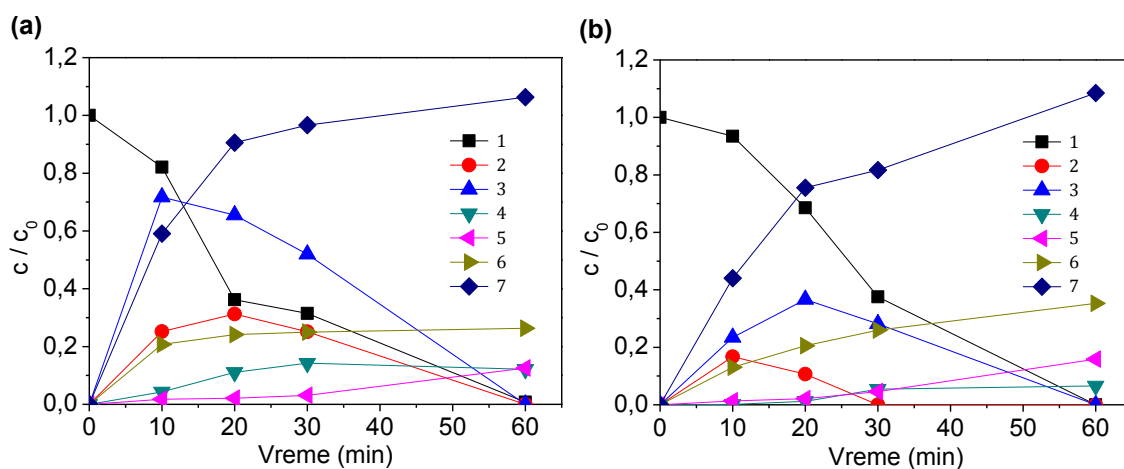
^c Koeficijent korelacije.

Da bi se ustanovilo da li se u prisustvu različitih elektron-akceptora, H_2O_2 i $KBrO_3$, menja mehanizam fotokatalitičke razgradnje ALP, upoređeni su hromatogrami fotorazgradnje u prisustvu ZnO i primenom SSZ (slika 4.20). Dobijeni hromatogrami su vrlo slični u oba slučaja što ukazuje na to da najverovatnije nema razlike u nastalim intermedijerima, pa se može pretpostaviti da se obe reakcije odvijaju istim mehanizmom.



Slika 4.20. Hromatogrami dobijeni nakon 20 min fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i u prisustvu elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$), $\lambda_{\text{det}} = 222 \text{ nm}$

Procena stepena mineralizacije. Na osnovu strukture ALP (slika 2.27), može se očekivati da se pri mineralizaciji pored CO_2 i H_2O , izdvajaju i neorganski joni, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- i Cl^- , što je, svakako, indikator mineralizacije ALP. Proces mineralizacije ALP je izučavan praćenjem ukupnog organskog ugljenika, kao i praćenjem nastanka pomenutih neorganskih jona, kao i acetata i formijata, primenom jonske hromatografije (slika 4.21). Kao što se može videti, brzina mineralizacije ALP, primenom ZnO je nešto veća u početnom periodu (slika 4.21a, kriva 1) u odnosu na rezultate mineralizacije dobijene primenom P25 (slika 4.21b, kriva 1). Međutim, potpuna mineralizacija u oba slučaja je postignuta nakon 60 min ozračivanja.



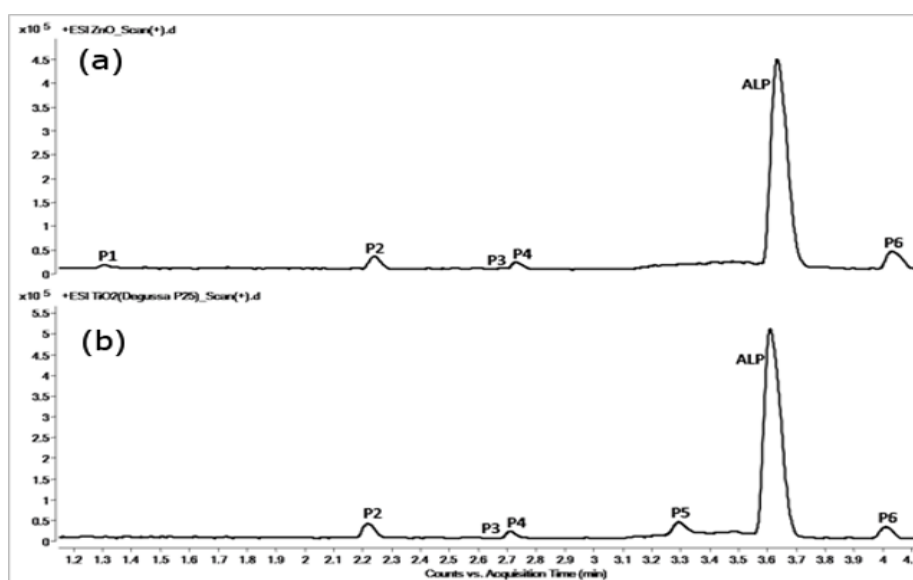
Slika 4.21. Mineralizacija ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) (1) i izdvajanje jonskih proizvoda razgradnje: acetati (2); formijati (3); NO_2^- (4); NO_3^- (5); Cl^- (6); i NH_4^+ (7) u prisustvu ZnO (a) i P25 (b) ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja

Kao što je i očekivano, izdvajanje jona je bilo sporije u odnosu na uklanjanje ALP primenom oba ispitana fotokatalizatora. Koncentracija NH_4^+ (slika 4.21, krive 7) i NO_3^- (slika 4.21, krive 5) se povećavala sa povećanjem vremena ozračivanja, dok se koncentracija NO_2^- (slika 4.21, krive 4) povećavala do 30 min ozračivanja i nakon toga ostala nepromenjena. Pored toga, praćeno je i izdvajanje Cl^- (slika 4.21, krive 6), čija je koncentracija uz primenu ZnO rasla do 30 min ozračivanja i nakon toga ostala konstantna, dok se pri primeni P25 koncentracija pomenutih jona povećavala sa povećanjem vremena ozračivanja. Zatim, pored navedenih jona, primenom jonske hromatografije praćeno je izdvajanje acetata i formijata. Naime, pri primeni ZnO, koncentracija acetata (slika 4.21a, kriva 2) se povećavala do 20 min ozračivanja i nakon toga je počinjala da opada, a koncentracija formijata (slika 4.21a, kriva 3) je rasla do 10 min ozračivanja i nakon toga opadala. Njihova potpuna mineralizacija ustanovljena je nakon 60 min ozračivanja. U slučaju P25 situacija je bila obrnuta, koncentracija acetata (slika 4.21b, kriva 2) je rasla do 10 min ozračivanja, a koncentracija formijata (slika 4.21b, kriva 3) do 20 min ozračivanja, nakon čega su počele da se smanjuju. Uz primenu P25 potpuna mineralizacija acetata i formijata ustanovljena je nakon 30, odnosno 60 min ozračivanja.

LC-ESI-MS/MS identifikacija proizvoda fotokatalitičke razgradnje ALP. LC-ESI-MS/MS je opisana kao posebno pogodna tehnika za određivanje proizvoda hidrolize ALP (Gallardo Cabrera i dr., 2005), direktne fotolize (Nudelman i Gallardo Cabrera, 2002a; Gallardo Cabrera i dr., 2005; Calisto i dr., 2011), kao i za određivanje metabolita ALP u kosi (Krostrand i dr., 2002), dlaci pacova i plazmi (Toyo'oka i dr., 2003). Primenom pomenute analitičke tehnike, detektovano je ukupno 6 pikova (označenih sa P1 do P6) intermedijera nastalih pri fotokatalitičkoj razgradnji ALP primenom ZnO i P25 (slika 4.22 i tabela 4.5). Takođe, kinetičke krive nestajanja ALP i nastajanja, odnosno nestajanja intermedijera fotokatalitičke razgradnje primenom ZnO prikazane su na slici 4.23a, a primenom P25 na slici 4.23b.

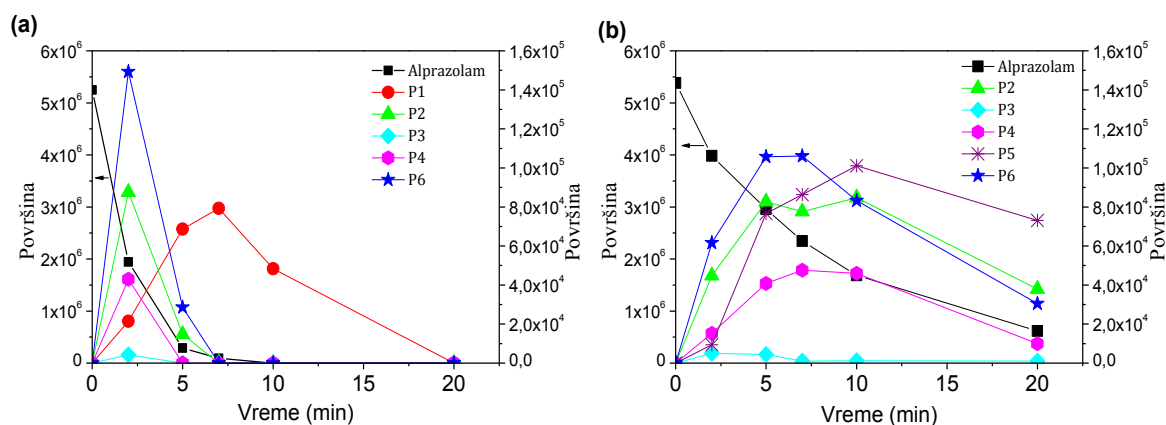
U prethodnim istraživanjima su identifikovani proizvodi razgradnje nastali reverzibilnom reakcijom otvaranja prstena ALP, što se smatra najčešćim putem razgradnje ALP. Poznato je da je diazepinski sedmočlani prsten benzodiazepina veoma osetljiv na proces hidrolize i u kiseloj i u baznoj sredini i kao posledica toga

moгу da se formiraju različiti proizvodi razgradnje (Nudelman i Gallardo Cabrera, 2002a; Nudelman i Gallardo Cabrera, 2002b; Gallardo Cabrera i dr., 2005). Takođe, nađeno je da zbog zaštitnog uticaja aromatičnog triazolnog prstena, proizvodi razgradnje mogu nastati kao posledica otvaranja sedmočlanog prstena, koje je praćeno oksidacijom do ketona ili alkohola (Calisto i dr., 2011).



Slika 4.22. Hromatogrami dobijeni LC-ESI-MS/MS analizom uzoraka nakon procesa fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu: ZnO (a) i P25 (b) ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zraćenja, u pozitivnom modu jonizacije

Do sada su identifikovani različiti proizvodi razgradnje, kao što su triazolaminokinolein monoizotopske mase (M_{mi}) od 308 g/mol , 5-hlor-[5-metil-4*H*-1,2,4-triazol-4-il]benzofenon ($M_{mi} = 297$), 1-metil-6-fenil-4*H*-s-triazo-[4,3- α][1,4]-benzodiazepinon ($M_{mi} = 274$), 2-metilamino-5-hlorbenzofenon ($M_{mi} = 326$) i 7-hlor-5-fenil-3,3a,4,5-tetrahidro[1,2,4]triazolo[4,3- α]kinolin-ol ($M_{mi} = 299$) (Nudelman i Gallardo Cabrera, 2002a; Nudelman i Gallardo Cabrera, 2002b; Gallardo Cabrera i dr., 2005; Calisto i dr., 2011). Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.5 može se zaključiti da nijedan od ranije identifikovanih intermedijera nije detektovan u procesu fotokatalitičke razgradnje ALP primenom ZnO i P25, što verovatno ukazuje na drugačiji mehanizam razgradnje.



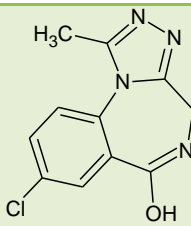
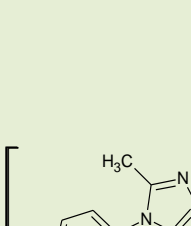
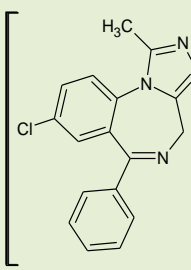
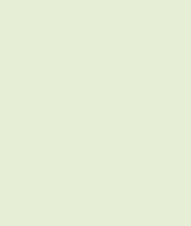
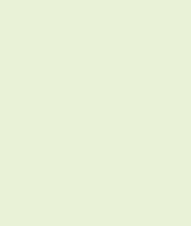
Slika 4.23. Kinetika nestajanja ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i nastajanja/nestajanja intermedijera nastalih u procesu fotokatalitičke razgradnje u prisustvu ZnO (a) i P25 (b) ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja

Primenom ZnO i P25 u procesu razgradnje ALP, kao što je rečeno, identifikovano je šest novih intermedijera, četiri (P2, P3, P4 i P6) imaju $M_{mi} = 324$, jedan (P1) sa $M_{mi} = 248$ (u prisustvu ZnO) i jedan (P5) sa $M_{mi} = 277$ (u prisustvu P25). Pretpostavljene molekulske formule i moguće strukture intermedijera su određene i identifikovane na osnovu analize fragmentacija dobijenih iz ESI PI MS² spektara.

Većina identifikovanih intermedijera sadrži jedan atom hlora u svojoj strukturi, što je zaključeno na osnovu prisustva specifičnog izotopskog pika u ESI-MS spektru – prisustvo izotopa ³⁷Cl je oko 24,23% (relativno prisustvo oko 32%). Međutim, gubitak radikala hlora (–35 Da) ili molekula HCl (–36 Da) nije zapaženo u odgovarajućim ESI-MS² spektrima. Proces oksidacije do alkohola je moguć tokom nastanka proizvoda razgradnje, s obzirom na prisustvo ESI-MS² pika koji odgovara gubitku CO grupe (–28 Da) (Calisto i dr., 2011). Ovo, kao i činjenica da pikovi P2, P3, P4 i P6 odgovaraju jedinjenjima sa $M_{mi} = 324$, što je za 16 jedinica mase više od mase ALP ($M_{mi} = 308$), ukazuje na postojanje hidroksilne grupe u njihovim strukturama.

Pik P1 predstavlja jedinjenje sa $M_{mi} = 248$, ukazujući na moguć gubitak celog benzenovog prstena, koji je zamenjen jednom hidroksilnom grupom. Izotopska raspodela dobijena iz ESI-MS spektra ukazuje na prisustvo jona hlora u strukturi. Fragmentacija ovog molekula započinje sukcesivnim gubitkom 29 i 41 m/z jedinice, ukazujući na uzastopne gubitke dva atoma azota iz metil-triazolijumovog dela, verovatno u obliku metenimina, odnosno etenimina. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je ovo jedinjenje detektovano samo u prisustvu ZnO, 8-hlor-6-hidroksi-1-metil-4*H*-[1,2,4]triazolo[4,3- α][1,4]benzodiazepin-5-ium.

Tabela 4.5. Predložene strukture intermedijera nastalih pri fotokatalitičkoj razgradnji ALP (0,03 mmol/dm³) primenom UV zračenja i u prisustvu ZnO ili P25 (1,0 mg/cm³)

Oznaka pika	t_R (min)	M_{mi} (g/mol)	Struktura	V_{col} (V)	Produkt joni m/z (rel. zastupljenost)
P1 ^a	1,30	248		10	249(100)
				20	249(100), 220(27), 179(6), 139(4)
				30	249(31), 220(53), 179(100), 139(25), 124(52), 111(16)
				40	220(10), 179(32), 152(8), 139(5), 124(100), 111(28)
P2	2,24	324		10	325(100), 297(4), 270(1)
				20	325(100), 297(70), 290(13), 271(15), 257(7)
				30	325(19), 297(100), 290(13), 271(26), 255(6), 221(26), 138(5)
				40	297(37), 290(13), 271(38), 255(9), 235(9), 221(100), 177(15), 138(10)
P3	2,67	324		10	325(100), 297(7)
				20	325(100), 297(28), 221(6)
				30	297(100), 271(50), 267(10), 221(13), 181(15)
				40	297(50), 271(32), 221(100), 192(15), 154(12)
P4	2,74	324		10	325(100)
				20	325(100), 297(46)
				30	325(33), 297(100), 271(9), 267(11), 261(9), 243(6), 221(18), 214(9)
				40	297(26), 256(6), 239(6), 221(100), 207(10), 204(8), 193(7), 165(13), 138(9)
P6	4,03	324		10	325(100), 271(6)
				20	325(100), 297(28), 290(6), 271(43)
				30	325(14), 297(18), 290(20), 271(100), 242(38), 203(12), 178(7), 152(6), 132(6)
				40	296(11), 271(100), 261(10), 242(30), 235(21), 221(23), 203(10), 191(9), 177(64), 152(40), 136(16)
P5 ^b	3,30	277	-	10	278(100), 233(25), 191(4), 117(10), 105(7), 91(10)
				20	278(37), 233(86), 218(26), 205(10), 191(57), 117(69), 105(68), 91(100), 84(10)
				30	218(57), 204(34), 191(66), 179(33), 117(68), 115(17), 105(58), 91(100), 79(12), 58(16)
				40	217(22), 205(36), 203(92), 191(52), 165(21), 129(24), 117(92), 115(37), 105(64), 103(14), 91(100), 77(12)

^a Jedinjenje P1 nastalo samo u prisustvu ZnO.

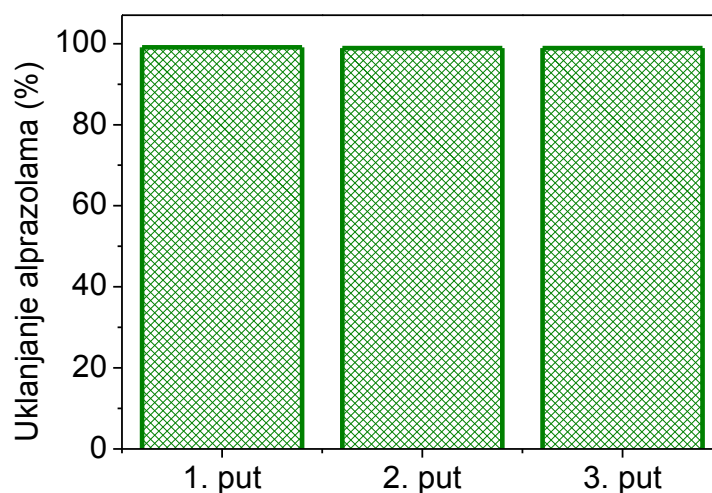
^b Jedinjenje P5 nastalo samo u prisustvu P25.

Četiri pika, P2, P3, P4 i P6 odgovaraju jedinjenjima sa masom $M_{mi} = 324$. Monoizotopska masa, koja je za 16 jedinica veća od mase polaznog jedinjenja ukazuje na uvođenje jedne hidroksilne grupe u strukturu molekula. Putevi fragmentacije navedenih jedinjenja su veoma slični i stoga ih je bilo veoma teško razlikovati, tj. identifikovati poziciju na kojoj se nalazi hidroksilna grupa samo na osnovu njihovih ESI-MS² spektara. Fragmentacija počinje gubitkom 28 jedinica (CO), praćena je gubitkom 26 jedinica (acetilen), dajući fragmente 297 (C₁₆H₁₄ClN₄) i 271 (C₁₄H₁₂ClN₄). Pored toga, uočen je i gubitak od 76 jedinica, dajući fragment 221 (C₁₀H₁₀ClN₄) nakon gubitka CO. Prethodne studije su pokazale da se pri fragmentaciji može otkočiti i benzenov prsten (78 Da) (Calisto i dr., 2011), što je moguća posledica gubitka benzina (cikloheksa-1,3-dien-5-in) iz fragmenta 297. Ovo podržava pretpostavku da se hidroksilna grupa nalazi u strukturi svakog od jedinjenja, ali na različitoj poziciji na aromatičnom prstenu. Dakle, ova četiri jedinjenja verovatno predstavljaju hidroksi-alprazolam, tj. hidroksi-8-hlor-1-metil-6-fenil-4*H*-[1,2,4]triazol[4,3- α]benzodiazepin-5-ium.

Pik P5 predstavlja jedinjenje sa $M_{mi} = 277$, što je za 31 m/z jedinicu manje od ALP. Ovaj intermedijer je identifikovan samo pri fotokatalitičkoj razgradnji ALP primenom P25. Izotopska raspodela dobijena iz ESI-MS spektra ukazuje na odsustvo hlora u strukturi. Hlor je najverovatnije supstituisan jednom hidroksilnom grupom, pri čemu je verovatno uvedena i jedna karbonilna grupa u otvoren diazepinski prsten. Ova pretpostavka je potvrđena specifičnim fragmentima u ESI-MS² spektru jedinjenja. Fragment 105 najverovatnije odgovara strukturi okso(fenil)metilijum-jona, a fragment 91 predstavlja fenilmetilijum-jon. Međutim, s obzirom da ostali fragmenti nisu mogli biti određeni, ovo je samo gruba pretpostavka i uočeni obrazac fragmentacije najverovatnije ne odgovara u potpunosti predloženoj hemijskoj strukturi ovog jedinjenja.

Ponovno korišćenje ZnO. Ponovno korišćenje ZnO kao fotokatalizatora u fotokatalitičkoj razgradnji ALP primenom UV zračenja ispitano je u tri sukcesivna procesa razgradnje, prilikom čega su eksperimentalni uslovi održavani nepromenjenim. Dobijeni rezultati, prikazani na slici 4.24, pokazuju da nema smanjenja fotokatalitičke efikasnosti ZnO i utvrđena je veoma stabilna aktivnost ZnO nakon tri sukcesivna procesa. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP nakon 10 min

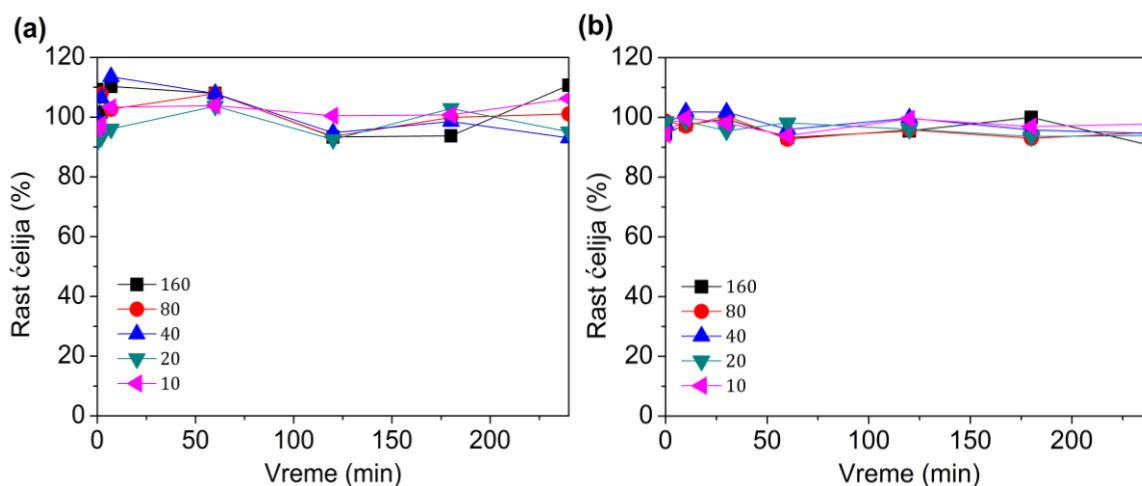
ozračivanja u svakom procesu je nepromenjena, iznosi 99% uklonjenog ALP i ostaje ista nakon tri završena procesa.



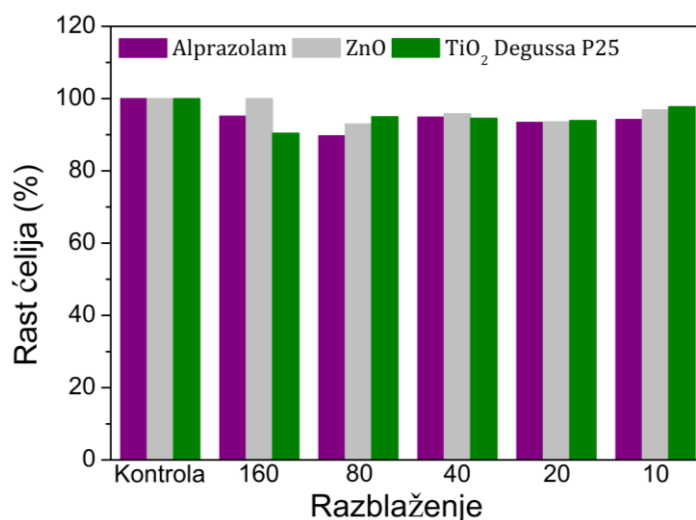
Slika 4.24. Ponovno korišćenje ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) u fotokatalitičkoj razgradnji ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja

Procena toksičnosti ALP i intermedijera razgradnje. Intermedijeri koji nastaju u procesu fotokatalitičke razgradnje su od veoma velike važnosti, upravo zbog činjenice da mogu da budu i toksičniji od polazne komponente (Dong i dr., 2015). U cilju procene citotoksičnosti ALP, kao i intermedijera nastalih u toku procesa fotokatalitičke razgradnje primenom ZnO i P25 kao fotokatalizatora, ispitan je *in vitro* rast ćelija dve ćelijske linije, Neuro-2a (slike 4.25 i 4.26) i MRC-5 (slike 4.27 i 4.28), pri razblaženjima 10–160. Na osnovu dobijenih rezultata može se reći da je u zavisnosti od vrste ćelijske linije, koncentracije polaznog jedinjenja i nastalih intermedijera fotokatalitičke razgradnje, kao i od vremena ozračivanja i tipa fotokatalizatora, zavisio rast odabranih ćelijskih linija.

Razlika u inhibiciji rasta odabranih ćelijskih linija (slike 4.25 i 4.27) može biti posledica nastanka različitog intermedijera razgradnje, pored intermedijera koji su zajednički za oba ispitana fotokatalizatora (slika 4.22). Naime, u sistemu sa P25 nađen je intermedijer P5, dok je u sistemu sa ZnO prisutan intermedijer P1. Pored toga, razlici u citotoksičnom efektu svakako može doprineti i ustanovljena razlika u kinetici nastajanja/nestajanja intermedijera (slika 4.23). Isto tako, nađeno je da ni u jednom slučaju efekat inhibicije nije bio veći od 10%.



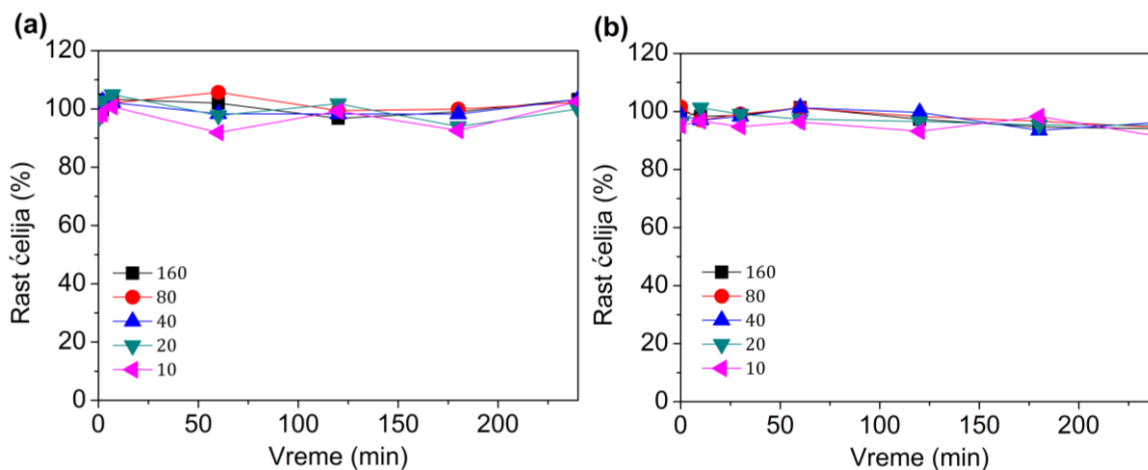
Slika 4.25. Citotoksična aktivnost ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja u prisustvu ZnO (a) i P25 (b) ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na Neuro-2a ćelijsku liniju pri različitim razblaženjima



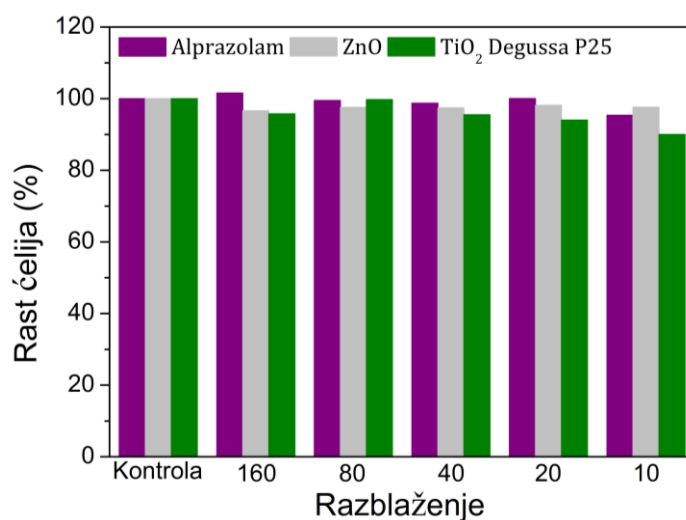
Slika 4.26. Citotoksična aktivnost ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i slepih proba u slučaju ZnO i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na Neuro-2a ćelijsku liniju

Čist rastvor ALP inhibira rast ćelija Neuro-2a ćelijske linije (slika 4.26), pri svim razblaženjima u opsegu od 4,9 do 10,3%. U slučaju ćelijske linije MRC-5 (slika 4.28) nađena je malo drugačija situacija, tako da je inhibicija rasta od 4,65% ustanovljena samo pri najmanjem razblaženju (uzorak razblažen 10 puta), dok je pri ostalim razblaženjima inhibicija rasta u opsegu od 0,52 do 1,27%. Isto tako, zabeležena je i stimulacija rasta ćelija ćelijske linije MRC-5u opsegu od 0,03 do 1,56%. Pored toga, rezultati slepih proba (vodena suspenzija fotokatalizatora bez ALP) pokazuju inhibiciju rasta ćelija na obe ćelijske linije pri svim ispitanim razblaženjima. Naime, nađena je inhibicija rasta ćelija Neuro-2a ćelijske linije (slika 4.26) u opsegu 0,01–7,03% u slučaju ZnO i u opsegu 2,21–9,57% u slučaju P25, što ukazuje na to da

je veća inhibicija ustanovljena za rezultate dobijene primenom P25. Isto tako, veća inhibicija rasta ćelija primenom P25 nađena je i za ćelijsku liniju MRC-5 (slika 4.28), u opsegu 0,25–10,0%, dok je slučaju ZnO inhibicija bila od 1,87 do 3,37%.



Slika 4.27. Citotoksična aktivnost ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja u prisustvu ZnO (a) i P25 (b) ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na MRC-5 ćelijsku liniju pri različitim razblaženjima

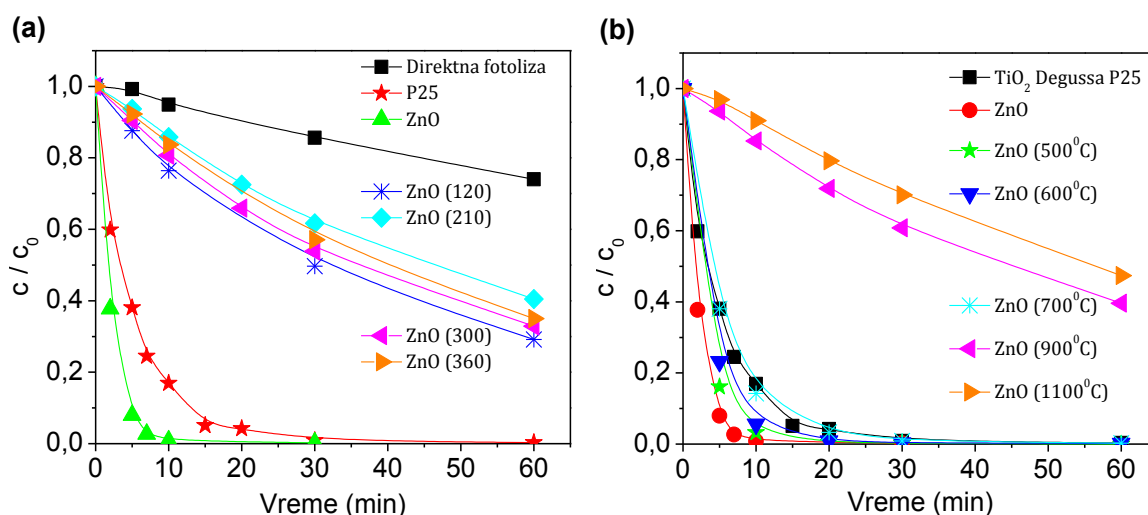


Slika 4.28. Citotoksična aktivnost ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i slepih proba u slučaju ZnO i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na MRC-5 ćelijsku liniju

4.1.4. Efikasnost ZnO nanoprahova modifikovanih mlevenjem i kalcinacijom u fotokatalitičkoj razgradnji

U cilju postizanja što bolje efikasnosti ZnO kao fotokatalizatora u fotokatalitičkim procesima, komercijalno dostupan ZnO je modifikovan mlevenjem u različitim vremenskim intervalima (120–360 min) i kalcinisan na temperaturama u

opsegu od 500 do 1100 °C. Prva modifikacija se sastojala u različitim dužinama trajanja mlevenja nanopraha ZnO (120, 210, 300 i 360 min) i ispitan je uticaj tako modifikovanih nanoprahova na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom UV zračenja (slika 4.29a). Vidi se da je razgradnja primenom modifikovanih fotokatalizatora veća u odnosu na efikasnost razgradnje procesom direktne fotolize, što svakako ukazuje na pozitivan uticaj prisustva fotokatalizatora u fotorazgradnji ALP. Međutim, ovakva modifikacija nema pozitivan uticaj na katalitičku aktivnost ZnO. Isto tako, efekat različite dužine trajanja tretmana mlevenja ZnO ne pokazuje značajnije razlike u aktivnosti ZnO kao fotokatalizatora, osim što se može videti da ZnO sa najkraćim vremenom trajanja tretmana mlevenja ima najveću fotokatalitičku aktivnost.

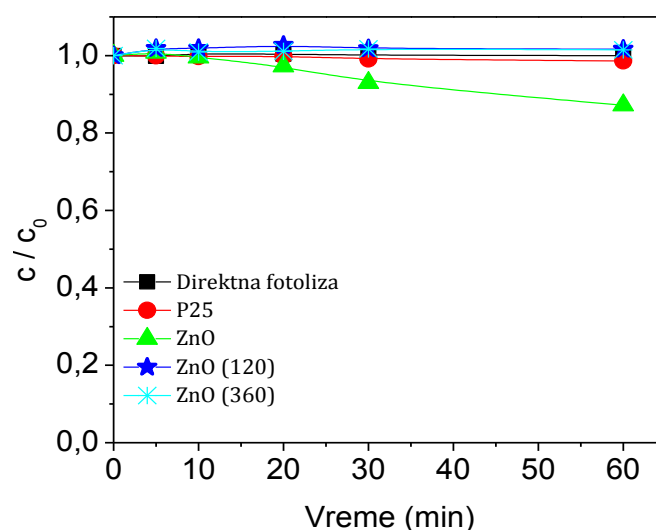


Slika 4.29. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) u prisustvu P25, komercijalnog ZnO i modifikovanih ZnO sa različitim dužinama trajanja mlevenja (a), kao i modifikovanih ZnO pri različitim temperaturama kalcinacije (b) primenom UV zračenja. Kada je prisutan, sadržaj fotokatalizatora je 1,0 mg/cm³

S obzirom da modifikacija mlevenjem nije imala pozitivan uticaj na katalitičku aktivnost u odnosu na nemođifikovani ZnO, ispitan je i uticaj različitih temperatura kalcinacije na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom UV zračenja (slika 4.29b). Dobijeni rezultati pokazuju da se fotokatalitička aktivnost ZnO smanjuje sa povećanjem temperature kalcinacije. Uticaj temperature kacinacije nije izražen u velikoj meri do 700 °C, pri čemu je efikasnost jednaka ili bolja od P25. Međutim, pri temperaturama ≥ 900 °C dolazi do opadanja fotokatalitičke efikasnosti. Ovakav uticaj temperature može biti posledica promene teksturalnih osobina ZnO što je posebno

izraženo pri višim temperaturama, odnosno verovatno dolazi do smanjenja specifične površine.

Imajući u vidu da ZnO može da apsorbuje i iskoristi veći deo spektra sunčevog zračenja (Sakhivel i dr., 1999), proučavana je i fotokatalitička aktivnost ZnO fotokatalizatora modifikovanih mlevenjem (120 i 360 min) primenom Vis zračenja. Kao što se na slici 4.30 može videti, ZnO fotokatalizatori modifikovani mlevenjem u prisustvu Vis zračenja su pokazali manju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na nemodifikovani ZnO.



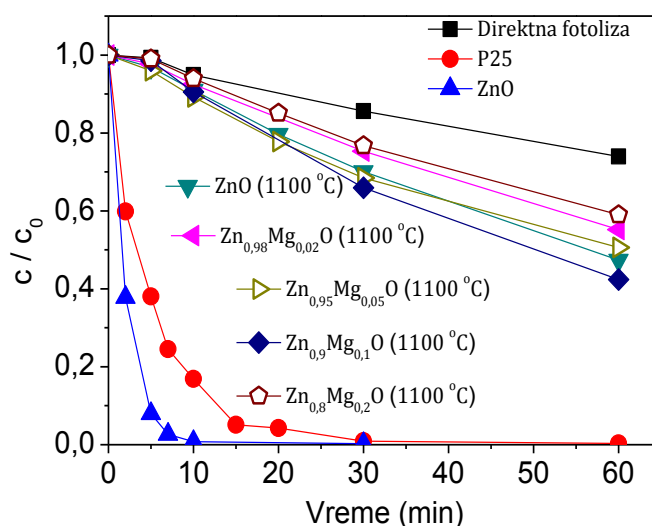
Slika 4.30. Efikasnost fotorazgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu/odsustvu fotokatalizatora i primenom Vis zračenja. Kada je prisutan, sadržaj fotokatalizatora je $1,0 \text{ mg/cm}^3$

4.1.5. Efikasnost ZnO nanoprahova dopiranih Mg(II)-jonima u fotokatalitičkoj razgradnji (Ivetić i dr., 2014)

ZnO dopiran Mg(II)-jonima je potencijalno veoma atraktivan materijal za optoelektrične i nanoelektrične uređaje (Etacheri i dr., 2012), kao i za primenu u fotokatalitičkim reakcijama (Lu i dr., 2011). Sličan jonski radijus Zn(II)-jona ($0,60 \text{ \AA}$) i Mg(II)-jona ($0,57 \text{ \AA}$) omogućava ugradnju jona Mg(II) u strukturu ZnO bez obzira na neslaganje u kristalnoj rešetki između ZnO (heksagonalna vurcicitna $a = 3,25 \text{ \AA}$ i $c = 5,20 \text{ \AA}$) i MgO (kubična $a = 4,24$) (Etacheri i dr., 2012).

Ispitan je uticaj dopiranja ZnO sa Mg(II)-jonima na fotokatalitičku aktivnost u razgradnji ALP primenom UV zračenja (slika 4.31). Dobijeni rezultati ukazuju na to da

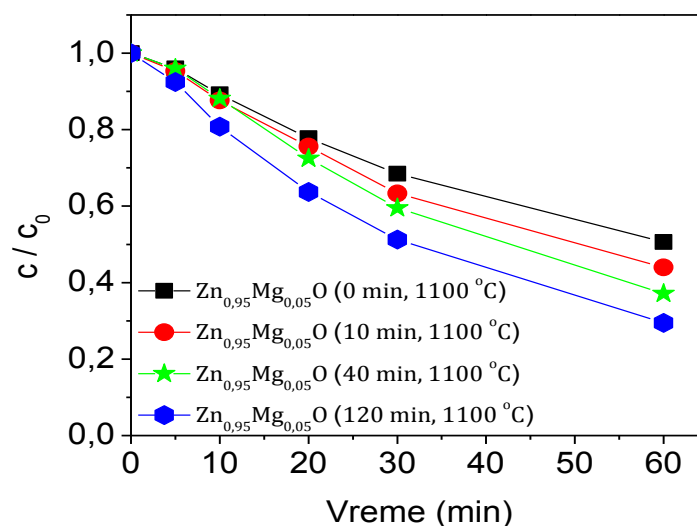
prisustvo Mg(II)-jona nema značajniji uticaj na katalitičku aktivnost ZnO, u odnosu na ZnO koji je kalcinisan na istoj temperaturi (1100 °C). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da dominantan efekat na katalitičku aktivnost ima temperatura kalcinacije. Ipak, pri sadržaju Mg(II) od 10% ($\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}$) u manjoj meri dolazi do povećanja katalitičke aktivnosti dopiranog ZnO.



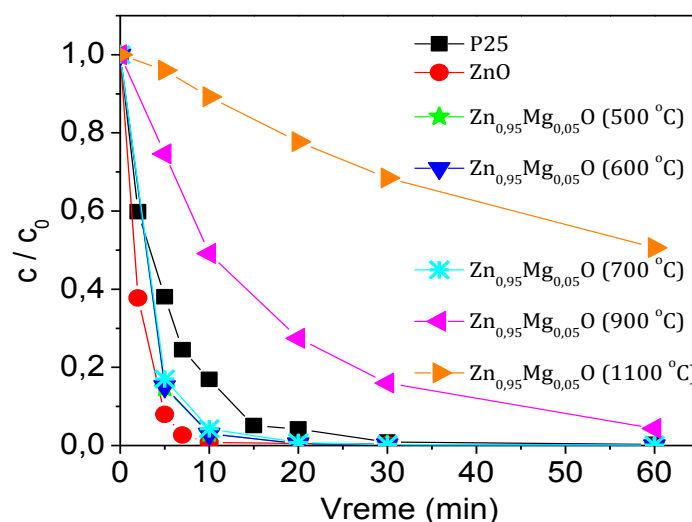
Slika 4.31. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu P25, komercijalnog ZnO, ZnO kalcinisanog na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ i modifikovanih ZnO sa različitim sadržajem Mg(II)-jona primenom UV zračenja. Kada je prisutan, sadržaj fotokatalizatora je $1,0 \text{ mg/cm}^3$

Zatim, ispitan je i uticaj različitih dužina trajanja tretmana mlevenja na fotokatalitičku aktivnost ZnO, koji je dopiran sa jonima Mg(II) u masenom odnosu 0,95 : 0,05 i kalcinisan na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (slika 4.32). Dobijeni rezultati pokazuju pozitivan uticaj modifikacije mlevenjem na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP i to sa povećanjem dužine trajanja mlevenja povećava se aktivnost fotokatalizatora u ispitivanom opsegu.

Pored svega navedenog, ispitan je i uticaj temperature kalcinacije na efikasnost dopiranog ZnO sa Mg(II)-jonima (slika 4.33) u fotokatalitičkoj razgradnji ALP, pri čemu je proučavan isti opseg temperatura kalcinacije kao i kod ZnO (slika 4.29b).



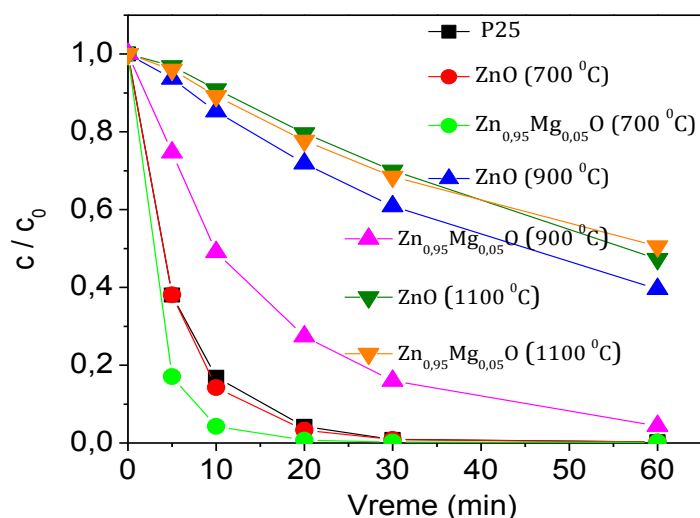
Slika 4.32. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{Zn}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}$ sa različitim dužinama trajanja tretmana mlevenja ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja



Slika 4.33. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu P25, komercijalnog ZnO i $\text{Zn}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}$ sa različitim temperaturama kalcinacije ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja

Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da, za razliku od uticaja koji ima na čist ZnO (slika 4.29b), povećanje temperature kalcinacije u intervalu od 500 do 700 °C nema uticaja na katalitičku aktivnost ZnO dopiranog sa Mg(II)-jonima (slika 4.33). Međutim, na temperaturi od 900 °C (slika 4.33) dolazi do smanjenja katalitičke aktivnosti ZnO dopiranog sa Mg(II)-jonima. Ovo smanjenje je znatno manje nego u slučaju ZnO (slika 4.29b), što ukazuje na pozitivan uticaj prisustva jona Mg(II). Daljim povećanjem temperature kalcinacije na 1100 °C eliminiše se pozitivan uticaj prisustva jona Mg(II).

Radi lakšeg uvida u uticaj temperature kalcinacije na slici 4.34 upoređene su kinetičke krive dobijene pri fotokatalitičkoj razgradnji ALP u prisustvu $\text{Zn}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}$ i ZnO , kalciniranih na tri temperature (700, 900 i 1100 °C), kao i u prisustvu P25 primenom UV zračenja. Uobičajeno je da aktivnost fotokatalizatora u fotokatalitičkim procesima zavisi od veličine njegovih čestica, morfologije i karakteristika površine (Qiu i dr., 2008), s obzirom da se fotokatalitičke reakcije uglavnom odvijaju na površini fotokatalizatora (Etacheri i dr., 2012). U ovom slučaju, efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP se smanjuje sa povećanjem temperature kalcinacije, a kao posledica pogoršanja teksturalnih osobina, pri čemu je pomenuti negativan uticaj smanjen dopiranjem sa jonima Mg(II), posebno na temperaturama ≤ 900 °C, s obzirom da je specifična površina veća (tabela 3.14).

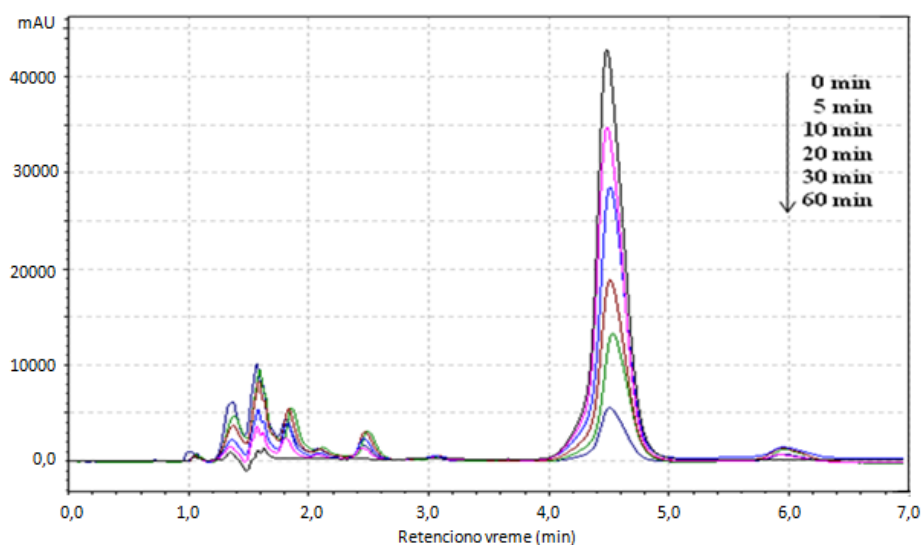


Slika 4.34. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu $\text{Zn}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}$, čistog ZnO kalcinisanog na različitim temperaturama i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom UV zračenja

Pored procesa fotokatalitičke razgradnje ALP izvođenih primenom UV zračenja, ispitana je i efikasnost ZnO dopiranog sa različitim sadržajem jona Mg(II) u fotokatalitičkoj razgradnji ALP u Vis oblasti, međutim za 60 min ozračivanja praktično ne dolazi do razgradnje polaznog jedinjenja.

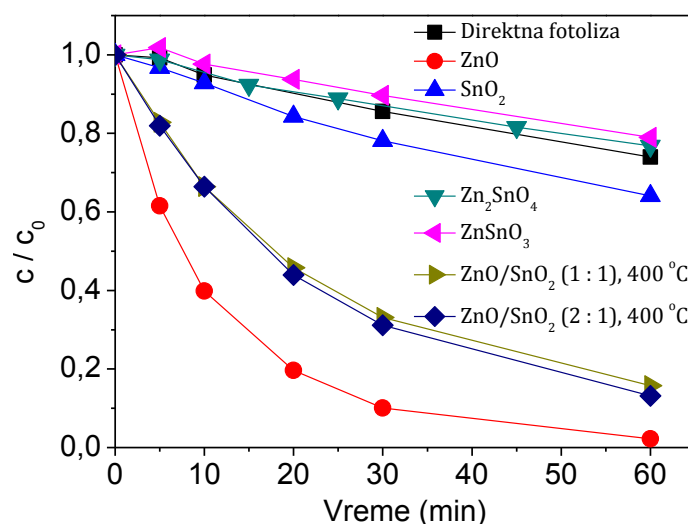
4.1.6. Ternarni i mešani binarni cink-kalaj-oksidi nanoprahovi u fotokatalitičkoj razgradnji (Ivetić i dr., 2015)

Uticaj promene u strukturi i morfologiji ternarnih (Zn_2SnO_4 i ZnSnO_3) i mešanih binarnih (ZnO/SnO_2 (1 : 1), 400 °C i ZnO/SnO_2 (2 : 1), 400 °C) cink-kalaj-oksida ispitan je u fotokatalitičkoj razgradnji ALP primenom UV zračenja. Binarni poluprovodnički oksidi kao što su ZnO i SnO_2 imaju veoma rasprostranjenu primenu u fotokatalitičkim procesima, solarnim ćelijama i kao gasni senzori (Wu i dr., 2011; Al-Hinai i dr., 2014; Hou i dr., 2014). Ternarni oblik ovih oksida je značajan zbog fleksibilnosti u dizajnu ovih materijala za različite primene, kao i to da se njihove fizičke i hemijske osobine mogu lakše menjati u odnosu na binarne sisteme (Al-Hinai i dr., 2014). Hromatogrami razgradnje ALP u prisustvu ZnO/SnO_2 (2 : 1), 400 °C i primenom UV zračenja su prikazani na slici 4.35. Pik ALP se nalazi na retencionom vremenu od oko 4,5 min i kao što se može videti, nakon 60 min ozračivanja skoro 90% ALP je uklonjeno iz reakcione smese. Takođe, nastalo je nekoliko reakcionih intermedijera na kraćim retencionim vremenima i jedan intermedijer na dužem retencionom vremenu. Slični hromatogrami su dobijeni upotrebom ostalih ispitivanih fotokatalizatora. Međutim, brzina razgradnje ALP, kao i brzina nastajanja/nestajanja intermedijera razgradnje je bila drugačija. Takođe, nađeno je da je adsorpcija ALP na površini ispitivanih nanoprahova bila $\leq 3\%$.



Slika 4.35. Hromatogrami fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) u prisustvu ZnO/SnO_2 (2 : 1), 400 °C ($1,0 \text{ mg}/\text{cm}^3$) i primenom UV zračenja, $\lambda = 222 \text{ nm}$

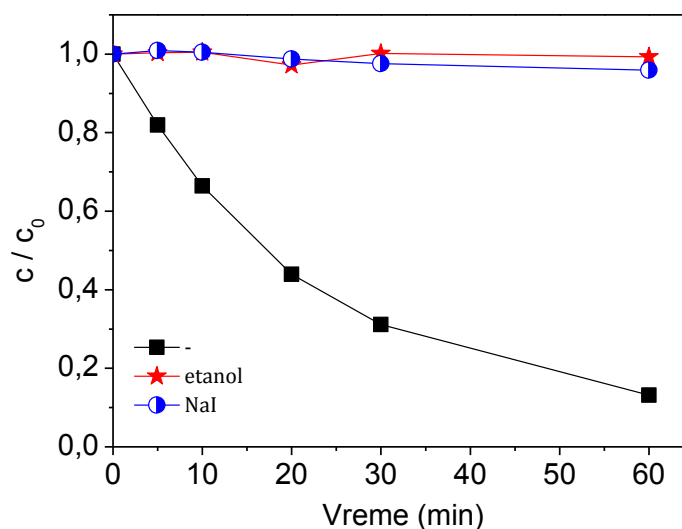
Kinetičke krive fotokatalitičke razgradnje ALP u prisustvu ternarnih i mešanih binarnih ZnO nanoprahova i primenom UV zračenja su prikazane na slici 4.36. Kao što se može videti, aktivnost ternarnih fotokatalizatora je znatno manja u odnosu na aktivnost koju su pokazali mešani binarni fotokatalizatori. Naime, efikasnost ternarnih fotokatalizatora u fotokatalitičkoj razgradnji ALP je manja od efikasnosti procesa direktne fotolize ALP. Iako su mešani binarni fotokatalizatori pokazali veću efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji ALP u poređenju sa ternarnim fotokatalizatorima, kao i primenom čistog SnO₂, oni su ipak pokazali manju efikasnost od čistog ZnO, pri istim uslovima. Razlika u efikasnosti ZnO i SnO₂ u procesu fotokatalitičke razgradnje može se objasniti pomoću značajne razlike u vrednostima njihovih energija procepa prikazanih u tabeli 3.15.



Slika 4.36. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) u prisustvu ternarnih i mešanih binarnih fotokatalizatora, kao i čistog ZnO i SnO₂ primenom UV zračenja. Kada je prisutan, sadržaj fotokatalizatora je 1,0 mg/cm³

S obzirom da je ZnO/SnO₂ (2 : 1), 400 °C pokazao veću efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji ALP u poređenju sa ostalim sintetisanim fotokatalizatorima, primenjen je u svim sledećim eksperimentima. U cilju ispitivanja mogućeg mehanizma fotokatalitičke razgradnje ALP, tj. koje reaktivne vrste su dominantno zastupljene u procesu fotokatalitičke razgradnje, u reakcionu smesu su dodavani etanol i NaI. Kao što je već ranije napomenuto, etanol se uobičajeno koristi kao hvatač •OH-radikala, dok je NaI poznat kao hvatač adsorbovanih •OH-radikala i šupljina (Chen i dr., 2005). Na osnovu dobijenih rezultata (slika 4.37) se može

zaključiti da dodatak etanola u potpunosti inhibira odigravanje procesa fotokatalitičke razgradnje ALP. Takođe, dodatak NaI je doveo do značajne inhibicije razgradnje ALP. Ovakvi rezultati ukazuju na to da su u procesu razgradnje dominantno zastupljeni adsorbovani $\bullet\text{OH}$ -radikali. Mala razlika u inhibiciji fotokatalitičke razgradnje ALP može se objasniti činjenicom da su i slobodni $\bullet\text{OH}$ -radikali najverovatnije u maloj meri uključeni u proces razgradnje.

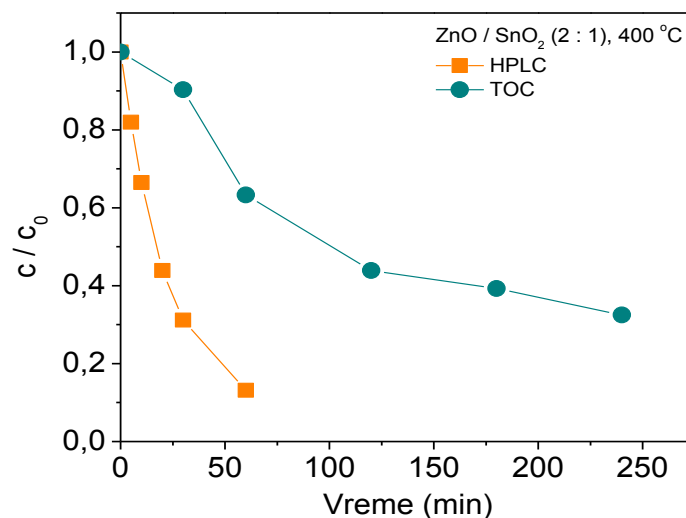


Slika 4.37. Uticaj etanola i NaI ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO/SnO₂ (2 : 1), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja

Visoka fotokatalitička aktivnost u procesima fotokatalitičke razgradnje ALP primenom mešanih binarnih ZnO fotokatalizatora uglavnom potiče od prisustva kiseoničnih šupljina na/u blizini površine fotokatalizatora, s obzirom da se na taj način povećava adsorpcija molekula vode i kao posledica toga povećava količina $\bullet\text{OH}$ -radikala na površini fotokatalizatora (Abazović i dr., 2009). Stoga je ispitano prisustvo kiseoničnih šupljina u mešanim ZnO fotokatalizatorima primenom fotoluminescentne spektroskopije, a u cilju otkrivanja razloga manje efikasnosti mešanih ZnO fotokatalizatora u poređenju sa čistim ZnO. Nađeno je da se kiseonične šupljine uglavnom nalaze u unutrašnjosti mešanih fotokatalizatora, što vodi do toga da je adsorpcija molekula vode i samim tim nastanak $\bullet\text{OH}$ -radikala manje favorizovan proces, što posledično smanjuje efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP.

U cilju dobijanja informacije o stepenu mineralizacije ALP u prisustvu ZnO/SnO₂ (2 : 1), $400 \text{ }^\circ\text{C}$ i primenom UV zračenja, urađena su TOC merenja. Dobijeni

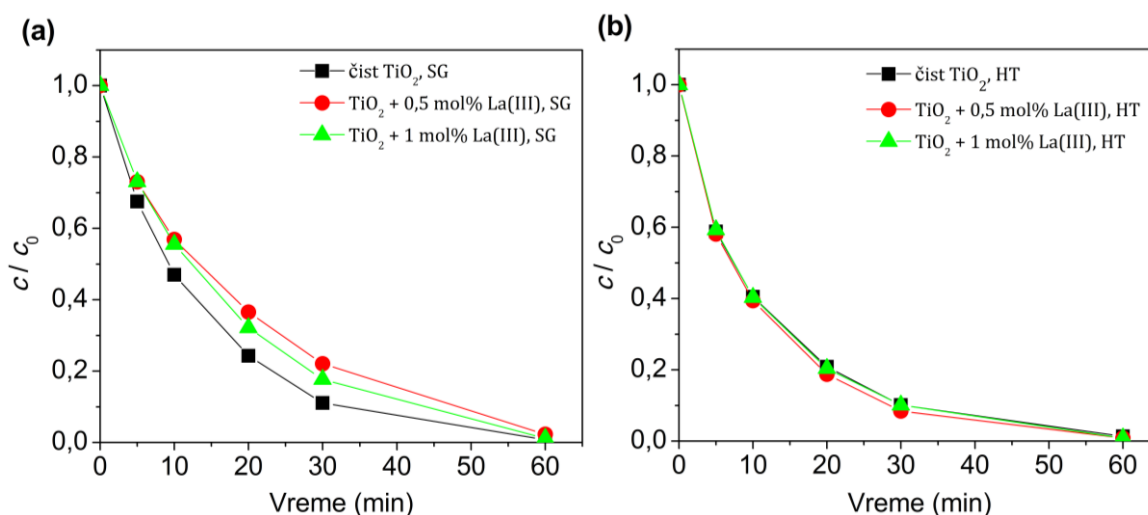
rezultati prikazani na slici 4.38 pokazuju da je mineralizacija znatno manja od brzine razgradnje ALP i nakon 240 min ozračivanja mineralizovalo se 67,5% ALP.



Slika 4.38. Stepen mineralizacije ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih u procesu fotokatalitičke razgradnje u prisustvu ZnO/SnO₂ (2 : 1), 400 °C ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) kao fotokatalizatora i primenom UV zračenja

4.1.7. Efikasnost anatas TiO₂ nanoprahova (nedopiranih i dopiranih La(III)-jonima) sintetisanih sol-gel i hidrotermalnom metodom u fotokatalitičkoj razgradnji (Golubović i dr., 2014)

Kao što je rečeno u *Teorijskom delu*, TiO₂ se može sintetisati primenom različitih metoda, a među najčešće upotrebljavane metode ubrajaju se „mokre“ metode sinteze, kao što su SG i HT metoda. U ovom radu ispitan je uticaj metode sinteze, kao i uticaj koncentracije dopirajućeg jona, La(III), na efikasnost sintetisanih TiO₂ nanoprahova sa dominantnom anatas-fazom u procesu razgradnje ALP primenom UV zračenja (slika 4.39). Kao što se može videti (slika 4.39a i tabela 4.6), prisustvo La(III)-jona ima negativan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP u slučaju nanoprahova sintetisanih SG metodom. Međutim, u slučaju nanoprahova sintetisanih HT metodom, prisustvo jona La(III) ima mali pozitivan uticaj na efikasnost pomenutih nanoprahova (slika 4.39b i tabela 4.6).



Slika 4.39. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja u prisustvu fotokatalizatora ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) sintetisanih SG (a) i HT (b) metodom

Tabela 4.6. Uticaj vrste fotokatalizatora ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na konstantu brzine (k') i brzinu (R) fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$)

Vrsta fotokatalizatora	$k'^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^6$ ($\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$)	r^c
čist TiO_2 , SG	7,04	2,28	0,999
$\text{TiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% La (III)}$, SG	4,97	1,61	0,997
$\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol\% La (III)}$, SG	5,63	1,82	0,999
čist TiO_2 , HT	7,68	2,49	0,994
$\text{TiO}_2 + 0,5 \text{ mol\% La (III)}$, HT	8,22	2,66	0,996
$\text{TiO}_2 + 1 \text{ mol\% La (III)}$, HT	7,80	2,53	0,995

^a Konstanta brzine reakcije (k') određena za prvih 20 min ozračivanja.

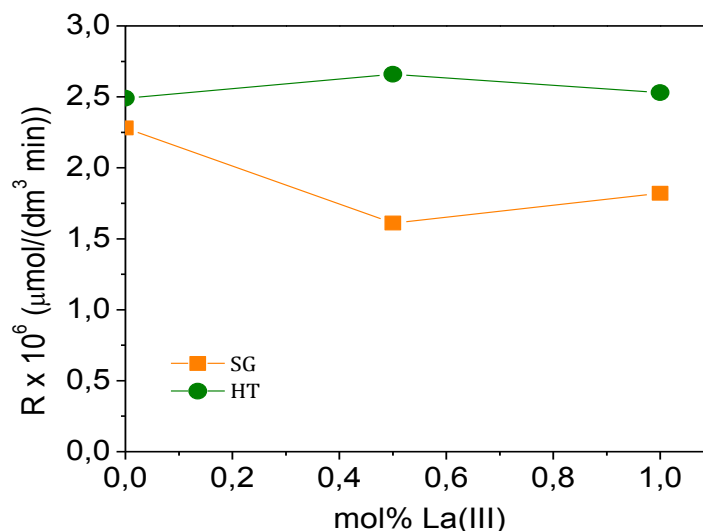
^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^c Koeficijent korelacije.

Kada se uporedi efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP sa aspekta primenjene metode sinteze, može se zaključiti da je brzina razgradnje veća u slučaju nanoprahova sintetisanih HT metodom (slika 4.40).

Ovakvi rezultati mogu biti posledica razlike u veličini kristalita ispitivanih nanoprahova, pri čemu su kristaliti nanoprahova sintetisanih HT metodom u malo meri veći od kristalita nanoprahova sintetisanih SG metodom (tabela 3.2), dok je specifična površina manja u slučaju nanoprahova sintetisanih HT metodom (tabela 3.3). Pored toga, nanoprahovi sintetisani HT metodom imaju veći srednji prečnik pora (tabela 3.3) u odnosu na fotokatalizatore sintetisane SG metodom. Ovakvi rezultati pokazuju koliko je značajna uloga same veličine pora u cilju dobijanja što efikasnijeg procesa fotokatalitičke razgradnje ALP, koji je relativno veliki molekul i najverovatnije je to i razlog nešto veće efikasnosti razgradnje primenom nanoprahova

sintetisanih HT metodom. Slični rezultati su dobijeni i prilikom ispitivanja fotokatalitičke razgradnje metoprolol-tartarata primenom mezoporoznih anatas nanoprahova (Golubović i dr., 2013).



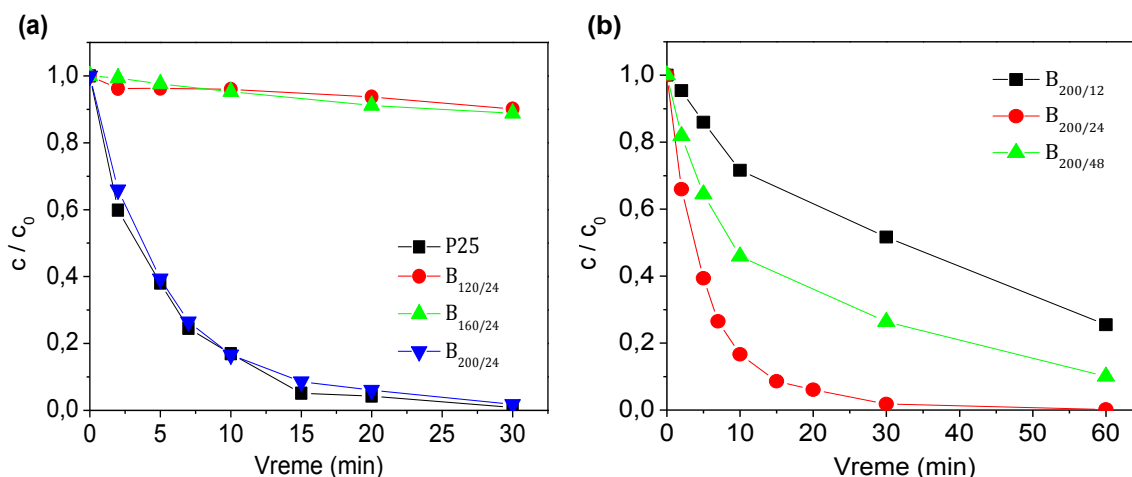
Slika 4.40. Brzina fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) u zavisnosti od koncentracije La(III)-jona i primenjene metode sinteze

4.1.8. Efikasnost brukitnih TiO₂ nanoprahova sintetisanih kombinovanom sol-gel-hidrotermalnom metodom u fotokatalitičkoj razgradnji (Tomić i dr., 2015)

Kao što je rečeno u *Teorijskom delu*, TiO₂ se u prirodi javlja u tri kristalne modifikacije: anatas, rutil i brukit i među njima brukitna faza je najređa faza TiO₂. Brukitna faza se, uglavnom, javlja kao sporedni proizvod pri sintezi anatas- ili rutil-faze i stoga su podaci o njegovim osobinama i primeni malobrojni. HT metoda se pokazala kao efikasna metoda za sintezu brukitne faze TiO₂ (Xie i dr., 2009).

Dve serije brukitnih nanoprahova su sintetisane upotrebom kombinovane SG-HT metode sa TiCl₄ kao prekursorom i variranjem HT temperature i reakcionog vremena. Uticaj HT temperature i dužine trajanja procesa sinteze na efikasnost brukitnih nanoprahova je ispitan u procesu fotokatalitičke razgradnje ALP primenom UV zračenja. Uticaj HT temperature (120, 160 i 200 °C) na efikasnost brukitnih nanoprahova sintetisanih tokom 24 h u fotorazgradnji ALP je prikazan na slici 4.41a. Kao što se može videti, nanoprahovi sintetisani na 120 i 160 °C, a koji sadrže Na-

titanatnu fazu su pokazali veoma malu efikasnost u procesu fotokatalitičke razgradnje ALP, dok je nanoprah sintetisan na 200 °C pokazao znatno veću. Rezultati dobijeni za sintetisane fotokatalizatore su upoređeni sa rezultatima dobijenim za fotokatalitičku razgradnju ALP primenom P25 i kao što se može videti, nanoprah B_{200/24} je pokazao praktično istu efikasnost kao i pomenuti komercijalni fotokatalizator. Naime, više od 98% ALP je uklonjeno za prvih 30 min ozračivanja u prisustvu fotokatalizatora B_{200/24}. Pored toga, kao što je i rečeno, ispitan je i uticaj reakcionog vremena (12, 24 i 48 h) na fotokatalitičku efikasnost nanoprahova sintetisanih na 200 °C i kinetičke krive fotokatalitičke razgradnje ALP su prikazane na slici 4.41b. Nanoprahovi B_{200/12} i B_{200/48}, koji sadrže i brukitnu i anatas-fazu su pokazali manju fotokatalitičku efikasnost i u njihovom prisustvu je uklonjeno ~75, odnosno 90% ALP za 60 min ozračivanja. Kao što se sa slike može videti, kao najefikasniji pokazao se nanoprah B_{200/24}.



Slika 4.41. Uticaj uslova sinteze na fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanoprahova pri fotokatalitičkoj razgradnji ALP (0,03 mmol/dm³) primenom UV zračenja: uticaj HT temperature (120, 160 i 200 °C) (a) i uticaj dužine trajanja HT procesa (12, 24 i 48 h) (b)

Koristeći kinetičke krive prikazane na slici 4.41b izračunati su kinetički parametri fotokatalitičke razgradnje ALP (tabela 4.7). Na osnovu dobijenih rezultata može se reći da je najmanju efikasnost u razgradnji ALP pokazao nanoprah B_{200/12}, dok je nanoprah B_{200/24} pokazao najveću efikasnost u procesu fotokatalitičke razgradnje ALP. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da su uzorci koji sadrže i brukitnu i anatas-fazu TiO₂ (tabela 3.7) pokazali veću efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji ALP sa povećanjem sadržaja brukitne faze TiO₂. Među

uzorcima u kojima je nađena brukitna faza, uzorak čistog brukita je pokazao najveću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji ALP.

Tabela 4.7. Kinetički parametri fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu sintetisanih nanoprahova ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja

Vrsta fotokatalizatora	$k^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^6$ ($\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$)	r^c
B _{200/12}	3,39	1,02	0,998
B _{200/24}	17,9	5,38	0,999
B _{200/48}	7,68	2,30	0,997

^a Konstanta brzine reakcije (k) određena za prvih 10 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 10 min ozračivanja.

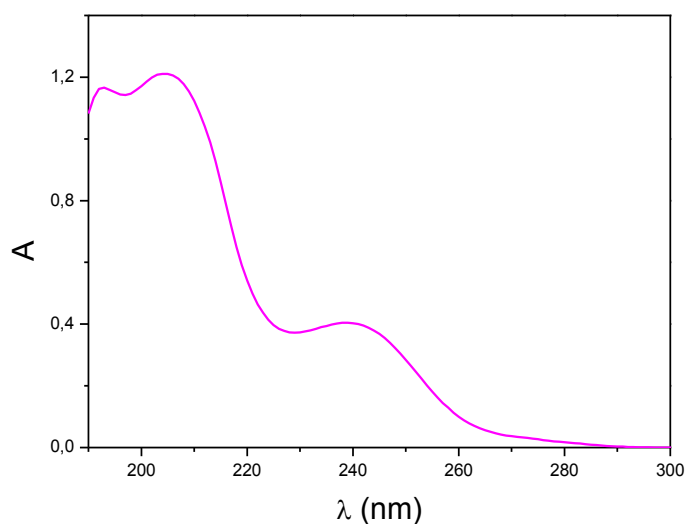
^c Koeficijent korelacije.

Pomenuta visoka efikasnost brukitnog TiO_2 se ne može objasniti osobinama koje najčešće najznačajnije utiču na efikasnost određenog nanopraha, a to su veličina čestica i/ili specifična površina. Naime, u slučaju B_{200/24} specifična površina nije najveća (tabela 3.8), niti su kristaliti brukita najsitniji (tabela 3.6). Odlučujući faktor koji je uticao na efikasnost nanoprahova je najverovatnije sadržaj brukitne faze i to tako da se uzorak od čistog brukita pokazao kao efikasniji u fotorazgradnji ALP u odnosu na nanoprahove koji sadrže smesu brukitne i anatas-faze, što je u ranijim istraživanjima primećeno i objašnjeno pomoću katodnog pomeranja provodne zone brukitne faze u poređenju sa anatas-fazom (Ismail i dr., 2010; Kandiel i dr., 2010). Navedeno pomeranje može da ubrza transfer elektrona do molekuskog kiseonika i samim tim poveća efikasnost fotokatalitičke razgradnje (Kandiel i dr., 2010; Kandiel i dr., 2013). Imajući ovo u vidu, energija prelaza koja je registrovana u slučaju brukitne faze TiO_2 je viša u poređenju sa sistemom smese brukitne i anatas-faze TiO_2 , što vodi ka većoj efikasnosti u procesima fotokatalitičke razgradnje. Pored toga, veća efikasnost u razgradnji relativno velikog molekula ALP (veličina molekula $1,27 \times 1,13 \times 0,85 \text{ nm}$) može biti posledica malog povećanja prečnika pora sa povećanjem sastava brukitne faze u ispitivanim uzorcima.

4.2. Fotorazgradnja amitriptilin-hidrohlorida

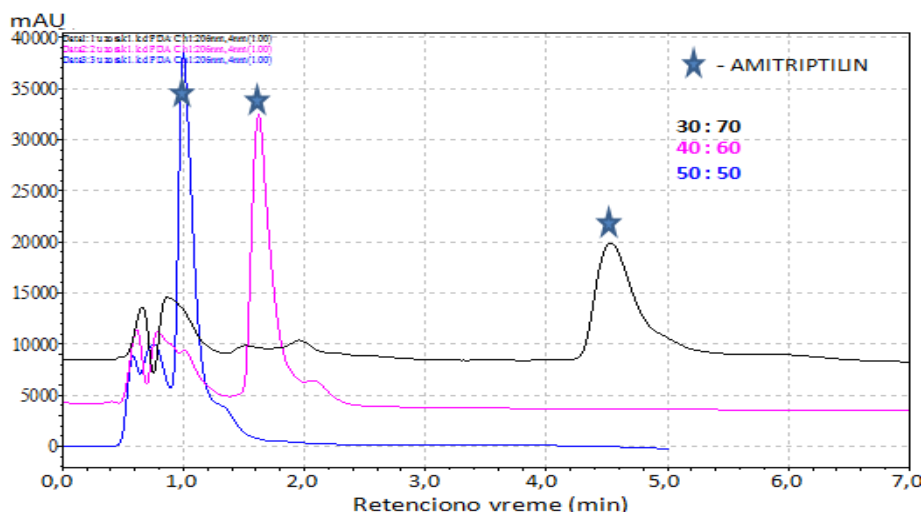
4.2.1. Optimalni uslovi rada pri praćenju kinetike fotorazgradnje tečnom hromatografijom

Optimizacija tečno-hromatografskog razdvajanja analita od intermedijera nastalih u procesu fotokatalitičke razgradnje je bio prvi korak u proučavanju AMI. Na osnovu apsorpcionog spektra vodenog rastvora AMI prikazanog na slici 4.42 se može videti da je maksimum apsorpcije AMI na 206 nm i zbog toga je kinetika fotorazgradnje pomenutog jedinjenja praćena na toj talasnoj dužini.



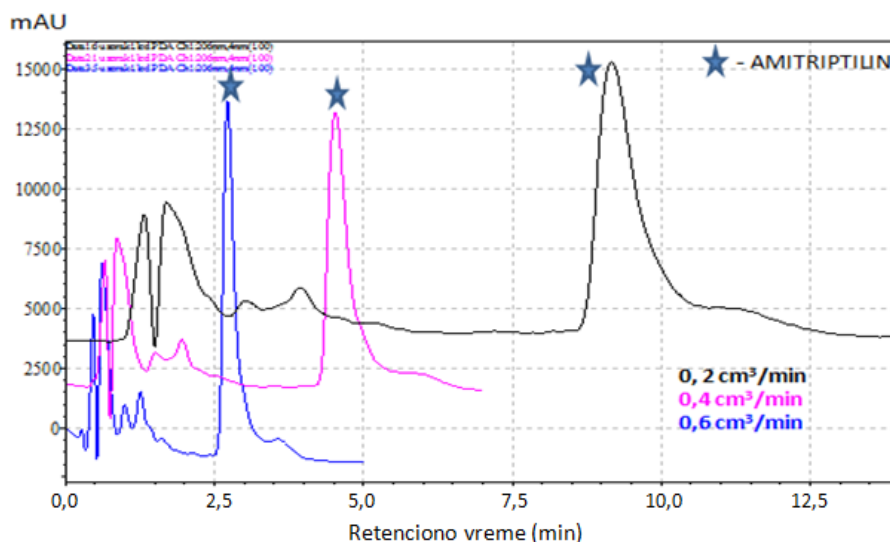
Slika 4.42. Apsorpcioni spektar standardnog vodenog rastvora AMI (0,03 mmol/dm³)

Zatim je ispitan uticaj sastava mobilne faze na izgled hromatograma. Naime, ispitivana je efikasnost razdvajanja pika AMI od pikova nastalih intermedijera nakon 10 min fotokatalitičke razgradnje u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora i primenom SSZ (slika 4.43). Kao što se može videti, primenom mobilne faze ACN : voda = 30 : 70 (v/v) dobija se dobro razdvojen pik AMI, a i pikovi intermedijera nastalih tokom fotokatalitičke razgradnje su zadovoljavajuće razdvojeni. Isto tako, vreme trajanja same analize je zadovoljavajuće.



Slika 4.43. Uticaj sastava mobilne faze ACN : voda (v/v) na izgled hromatograma AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih nakon 10 min ozračivanja u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja, protok $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$ i $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$

Zatim je ispitan i uticaj protoka mobilne faze na efikasnost razdvajanja pika AMI i pikova intermedijera nastalih tokom pomenutog procesa fotokatalitičke razgradnje (slika 4.44). Protok od $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$ je odabran kao optimalan, jer je postignuto zadovoljavajuće razdvajanje pikova, kao i vreme trajanja analize.

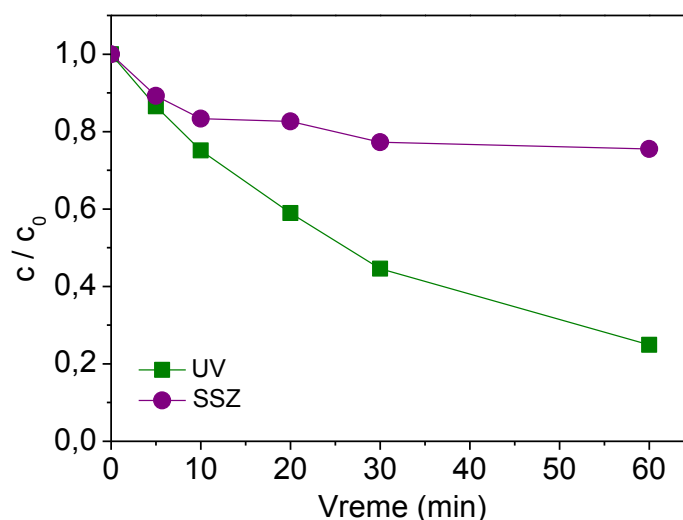


Slika 4.44. Uticaj protoka mobilne faze ACN : voda = 30 : 70 (v/v) na izgled hromatograma AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih nakon 10 min ozračivanja u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja; $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$

Sva dalja merenja AMI su izvođena pri odnosu mobilnih faza ACN : voda = 30 : 70 (v/v) i pri protoku od $0,4 \text{ cm}^3/\text{min}$, a kinetika fotorazgradnje AMI je praćena na 206 nm .

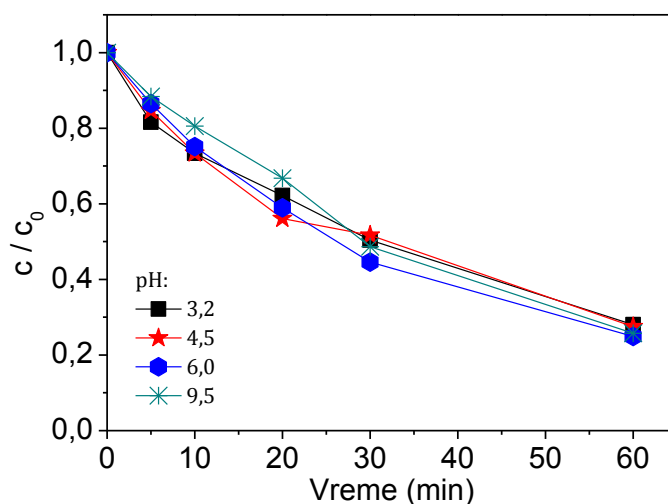
4.2.2. Direktna i indirektna fotoliza

Praćena je stabilnost vodenog rastvora AMI u mraku, kao i u procesima direktne i indirektna fotolize primenom UV i SSZ. Ispitana je efikasnost procesa direktne fotolize AMI pod dejstvom dve vrste zračenja, UV i SSZ i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.45. Kao što se može videti, nakon 60 min ozračivanja razgradilo se 79,5% AMI primenom UV zračenja, dok se primenom SSZ razgradilo znatno manje, svega 24,5% AMI. Pored toga, utvrđeno je da je vodeni rastvor AMI stabilan u mraku u vremenskom periodu dužem od 850 dana, što isključuje njegovu hidrolizu, kao jednu od metoda razgradnje perzistentnih organskih polutanata



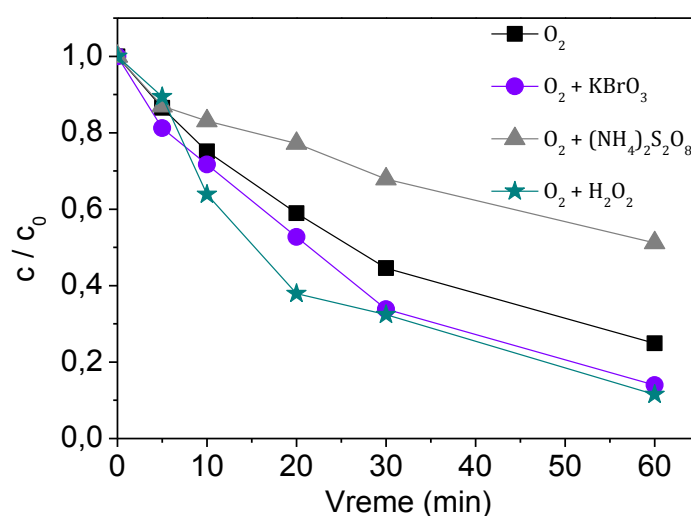
Slika 4.45. Efikasnost direktne fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV i SSZ

Takođe, ispitan je uticaj pH u opsegu od 3,2 do 9,5 na efikasnost direktne fotolize AMI primenom UV zračenja (slika 4.46). Dobijeni rezultati ukazuju na to da promena pH ne utiče značajno na efikasnost procesa direktne fotolize AMI koja je približno ista pri svim ispitivanim pH i iznosi od 72,1 do 75,1%. Ovi rezultati su veoma značajni sa aspekta primene ovog procesa u uklanjanju AMI, kako iz prirodnih voda, tako i iz otpadnih voda koje mogu imati različite pH-vrednosti.



Slika 4.46. Uticaj pH na efikasnost direktne fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja

Ispitana je i efikasnost indirektna fotolize u prisustvu KBrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i H_2O_2 primenom UV i SSZ, a u cilju povećanja efikasnosti fotorazgradnje AMI. Na slici 4.47 upoređena je efikasnost procesa direktne i indirektna fotolize AMI primenom UV zračenja.



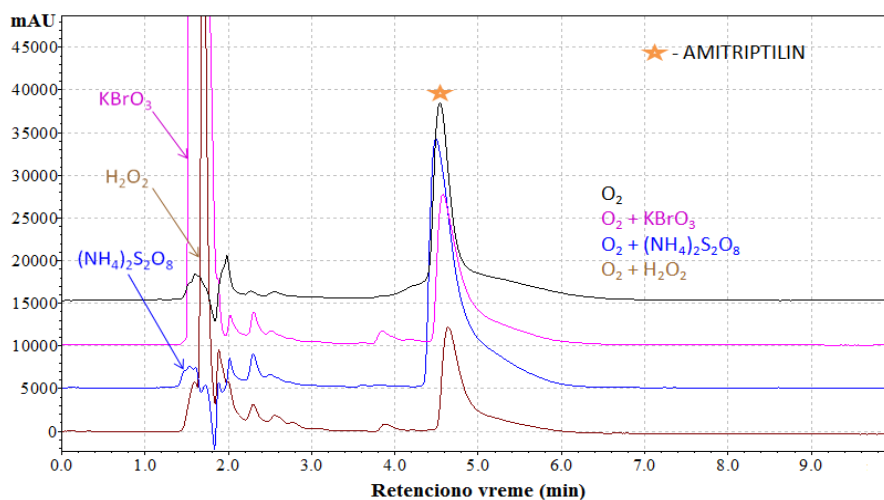
Slika 4.47. Efikasnost direktne i indirektna fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja. Kada su prisutni, koncentracija KBrO_3 , H_2O_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ je $3,0 \text{ mmol/dm}^3$

Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se efikasnost fotorazgradnje AMI u prisustvu KBrO_3 i H_2O_2 povećava u maloj meri, dok se u prisustvu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ efikasnost fotorazgradnje smanjuje. Povećanje efikasnosti procesa razgradnje u prisustvu H_2O_2 može biti posledica apsorpcije UV zračenja od strane H_2O_2 , pri čemu dolazi do nastanka većeg broja $\cdot\text{OH}$ -radikala usled njegove

disocijacije (reakcija 4.3), a nastali $\cdot\text{OH}$ -radikali mogu dalje da učestvuju u procesu razgradnje. Pozitivan uticaj prisustva H_2O_2 nađen je i pri indirektnoj fotolizi tiakloprida, pri čemu se sa povećanjem koncentracije H_2O_2 povećavala efikasnost razgradnje pomenutog jedinjenja (Abramović i dr., 2010). Pored toga, povećanje efikasnosti razgradnje u prisustvu KBrO_3 je u skladu sa rezultatima Mir i dr. (2014), gde je nađeno da se efikasnost indirektno fotolize dve azo boje povećala u odnosu na proces direktne fotolize. U prisustvu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ moglo bi se očekivati povećanje efikasnosti razgradnje AMI kao posledica fotohemijske aktivacije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, pri čemu nastaju sulfatni radikal-anjoni ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (reakcija 4.7) (Kamagate i dr., 2018). Dobijeni rezultati prikazani na slici 4.47 ukazuju na negativan uticaj prisustva $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, što može biti posledica primene veće koncentracije od optimalne, pri čemu dolazi do reakcije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i nastalih $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (reakcija 4.8) ili do rekombinacije $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikala (reakcija 4.9) (Kamagate i dr., 2018).

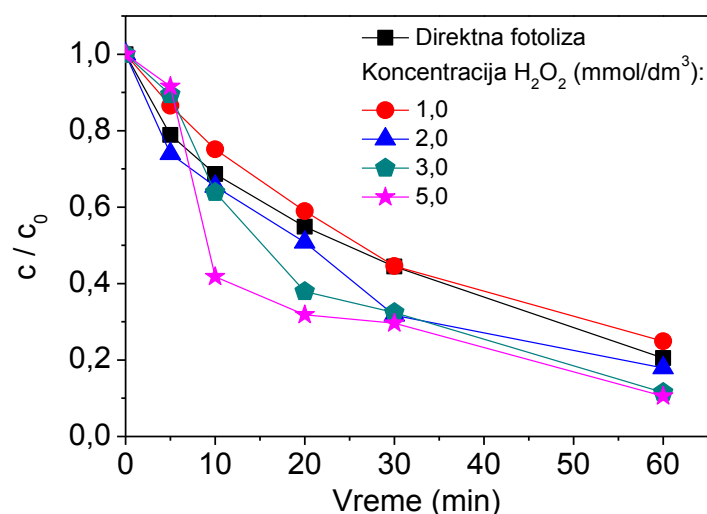


Na slici 4.48 su prikazani hromatogrami nakon 20 min procesa direktne i indirektno fotolize AMI. Kao što se može videti, nastanak različitih intermedijera može ukazivati na različit mehanizam kojim se odvijaju ispitivani procesi.



Slika 4.48. Hromatogrami direktne i indirektno fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom UV zračenja, dobijeni nakon 20 min ozračivanja, ACN : voda 30 : 70 (v/v), $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$, $t_R = 4,5 \text{ min}$

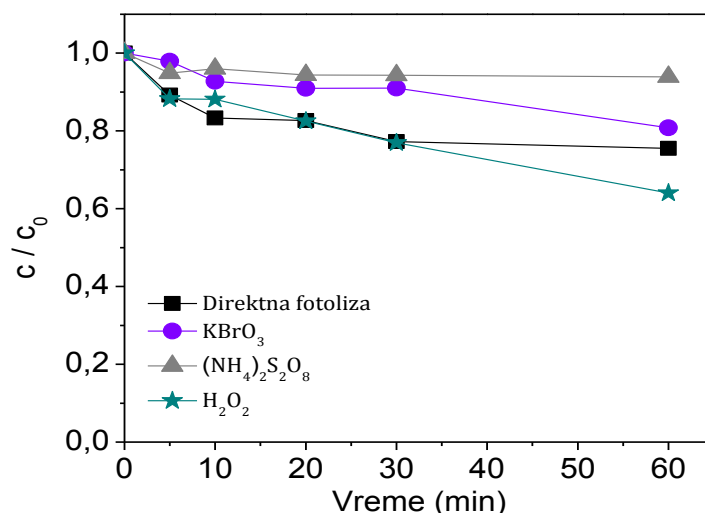
S obzirom da se efikasnost procesa indirektna fotolize u prisustvu H_2O_2 u maloj meri povećala, ispitan je uticaj koncentracije H_2O_2 u opsegu 1,0–5,0 mmol/dm^3 na fotorazgradnju AMI primenom UV zračenja (slika 4.49). Dobijeni rezultati pokazuju da se pri koncentraciji H_2O_2 od 1,0 mmol/dm^3 smanjuje brzina fotorazgradnje AMI u maloj meri u odnosu na proces direktne fotolize. Sa daljim povećanjem koncentracije H_2O_2 efikasnost procesa fotorazgradnje AMI se povećala. Najveća efikasnost razgradnje je postignuta u prisustvu 5,0 mmol/dm^3 H_2O_2 i pri ovim uslovima se razgradilo 89,5% AMI, nakon 60 min ozračivanja.



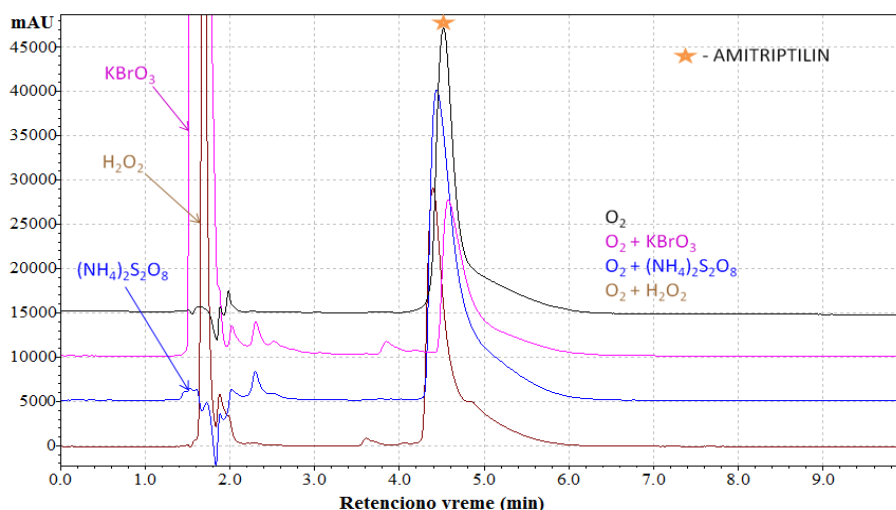
Slika 4.49. Uticaj koncentracije H_2O_2 na efikasnost indirektna fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol}/\text{dm}^3$) primenom UV zračenja

Nadalje, ispitan je i proces indirektna fotolize AMI primenom SSZ (slika 4.50). Kao što se može videti, u prisustvu KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ smanjuje se efikasnost fotorazgradnje AMI u odnosu na proces direktne fotolize. S druge strane, prisustvo H_2O_2 u početnom delu procesa fotorazgradnje nema veliki uticaj na efikasnost, dok se nakon 30 min razgradnje efikasnost razgradnje AMI povećala u određenoj meri.

Hromatogrami direktne i indirektna fotolize AMI primenom SSZ su prikazani na slici 4.51. Kao i u slučaju UV zračenja, vidi se da tokom ovih procesa nastaju različiti intermedijeri što, kako je već rečeno, može ukazivati na različit mehanizam fotorazgradnje ispitivanog jedinjenja.

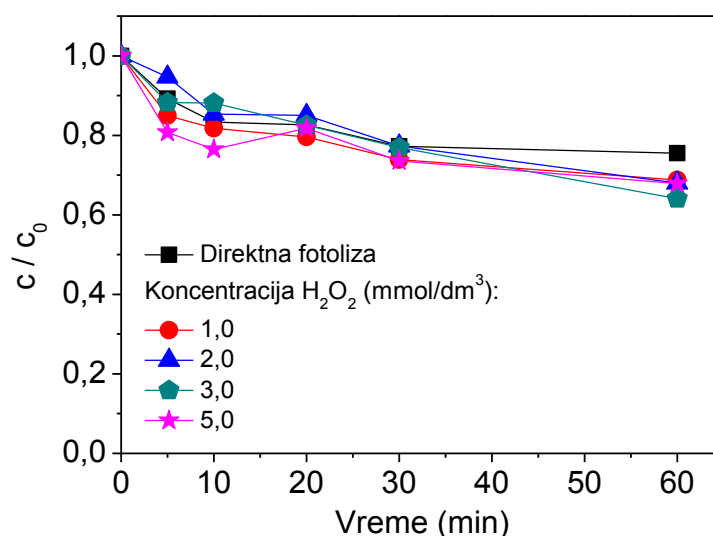


Slika 4.50. Efikasnost direktne i indirektna fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) uz primenu SSZ. Kada su prisutni, koncentracija KBrO_3 , H_2O_2 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ je $3,0 \text{ mmol/dm}^3$



Slika 4.51. Hromatogrami direktne i indirektna fotolize AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom SSZ, dobijeni nakon 20 min ozračivanja, ACN : voda 30 : 70 (v/v), $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$, $t_R = 4,5 \text{ min}$

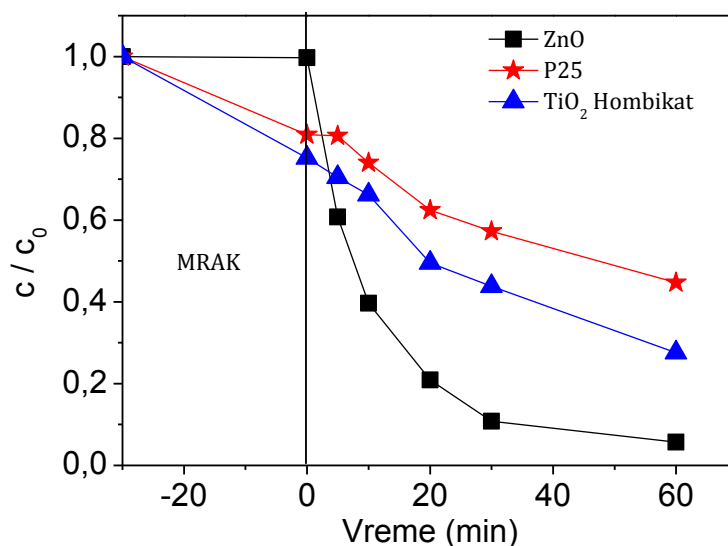
Sistem u prisustvu H_2O_2 se pokazao kao najefikasniji proces indirektna fotolize primenom SSZ (slika 4.50) i zato je ispitan i uticaj koncentracije H_2O_2 u opsegu $1,0\text{--}5,0 \text{ mmol/dm}^3$ na fotorazgradnju AMI (slika 4.52). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da povećanje koncentracije H_2O_2 ne utiče značajno na efikasnost procesa fotorazgradnje AMI. Ovakvi rezultati mogu biti posledica nedovoljne energije SSZ koja treba da dovede do nastanka $\cdot\text{OH}$ -radikala iz H_2O_2 i samim tim se efikasnost fotorazgradnje AMI ne menja u značajnijoj meri.



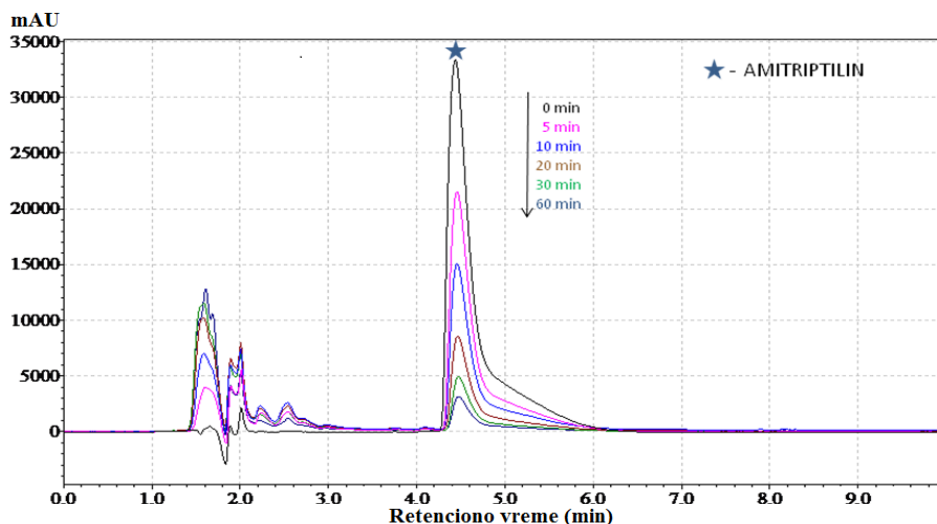
Slika 4.52. Uticaj koncentracije H₂O₂ na efikasnost indirektna fotolize AMI (0,03 mmol/dm³) uz primenu SSZ

4.2.3. Uticaj različitih faktora na fotokatalitičku razgradnju primenom ZnO kao katalizatora

Uticaj vrste fotokatalizatora i zračenja. Efikasnost komercijalno dostupnih nanoprahova ZnO, P25 i TiO₂ Hombikat ispitana je u fotokatalitičkoj razgradnji AMI primenom SSZ. Dobijeni rezultati prikazani na slici 4.53 pokazuju da se u prisustvu ZnO, fotokatalitička razgradnja AMI odvija znatno brže u odnosu na druga dva ispitana komercijalna fotokatalizatora, pri čemu se razgradilo 94,3% AMI nakon 60 min ozračivanja. S druge strane, efikasnost razgradnje AMI se razlikuje u manjoj meri u prisustvu P25 i TiO₂ Hombikat, pri čemu se sistem sa TiO₂ Hombikat pokazao kao nešto efikasniji od sistema sa P25. Naime, u prisustvu P25 i TiO₂ Hombikat razgradilo se 55,3%, odnosno 72,4% AMI nakon 60 min razgradnje. Takođe, na slici 4.53 se može videti pojava adsorpcije AMI, pri čemu je procenat adsorpcije zavisio od vrste primenjenog fotokatalizatora. Do najveće adsorpcije AMI dolazi primenom TiO₂ Hombikat i iznosi 24,8% nakon 30 min sonifikovanja u mraku, zatim 19,1% u slučaju P25, dok pri primeni ZnO adsorpcija nije ustanovljena. S obzirom da se ZnO pokazao kao najefikasniji fotokatalizator u procesu fotokatalitičke razgradnje AMI, upotrebljavan je kao fotokatalizator u daljim ispitivanjima. Hromatogrami fotokatalitičke razgradnje AMI sa ZnO kao fotokatalizatorom i uz primenu SSZ su prikazani na slici 4.54.



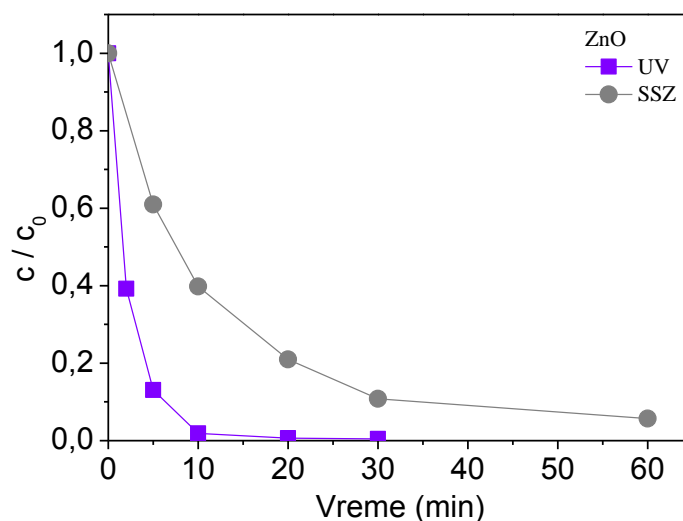
Slika 4.53. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu različitih vrsta fotokatalizatora ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ



Slika 4.54. Hromatogrami razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ, ACN : voda 30 : 70 (v/v), $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$, $t_R = 4,5 \text{ min}$

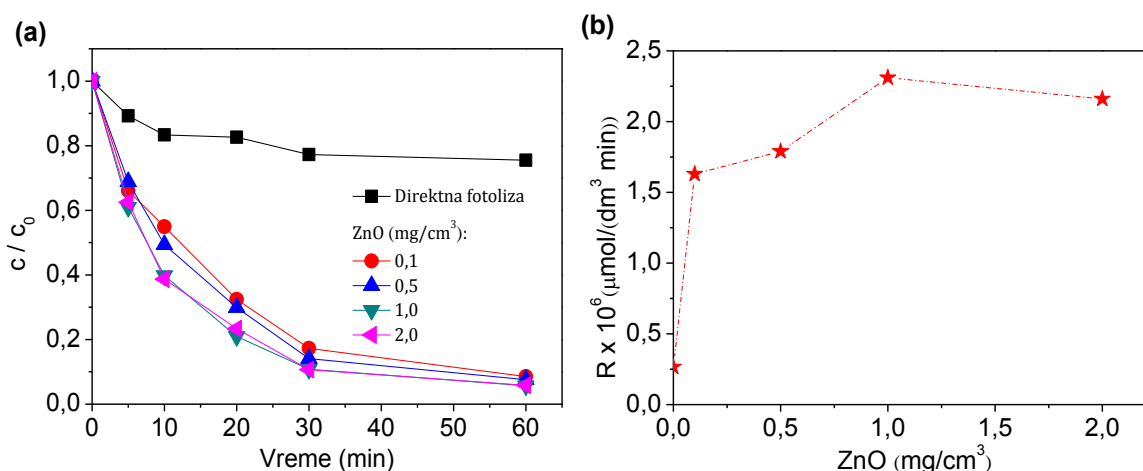
Vrsta zračenja predstavlja jedan od važnijih faktora koji može da utiče na efikasnost fotokatalitičke razgradnje. U cilju ispitivanja pomenutog faktora, vodena suspenzija AMI je ozračena sa UV i SSZ (slika 4.55). Do potpune razgradnje AMI za 30 min ozračivanja dolazi u slučaju UV zračenja, dok se ozračivanjem sa SSZ za 60 min razgradilo 94,3% AMI, što je svakako značajan procenat uklanjanja AMI. Ovakvi rezultati su i očekivani imajući u vidu da se u reakcionom sistemu u slučaju SSZ nalazi manji broj fotona iz UV dela spektra i samim tim dolazi do stvaranja manjeg broja visoko-reaktivnih čestica. Posledica toga je manja fotokatalitička aktivnost ZnO

primenom SSZ. Imajući u vidu da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI i u ovom slučaju dovoljno velika, sva dalja merenja su izvođena primenom SSZ.



Slika 4.55. Uticaj vrste zračenja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) kao fotokatalizatora

Uticaj masene koncentracije ZnO. Uticaj masene koncentracije ZnO na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ispitana je u opsegu od $0,1$ do $2,0 \text{ mg/cm}^3$ (slika 4.56a). Zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje AMI u funkciji masene koncentracije ZnO je prikazana na slici 4.56b, dok su u tabeli 4.8 prikazani kinetički parametri fotokatalitičke razgradnje AMI. Dobijeni rezultati ukazuju na to da brzina razgradnje raste sa porastom masene koncentracije do $1,0 \text{ mg/cm}^3$, da bi se pri masenoj koncentraciji ZnO od $2,0 \text{ mg/cm}^3$ brzina razgradnje AMI smanjila. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je optimalna masena koncentracija ZnO za fotokatalitičku razgradnju AMI $1,0 \text{ mg/cm}^3$.



Slika 4.56. Uticaj masene koncentracije ZnO na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI (0,03 mmol/dm³) (a) i zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje AMI od masene koncentracije ZnO izračunate za prvih 20 min ozračivanja (b) primenom SSZ

Tabela 4.8. Uticaj masene koncentracije ZnO na kinetiku fotokatalitičke razgradnje AMI (0,03 mmol/dm³) primenom SSZ

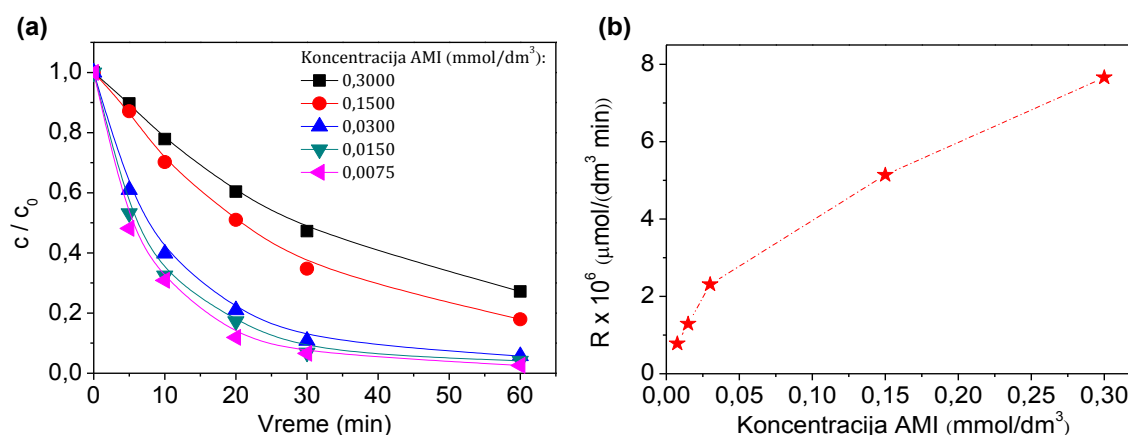
Masena koncentracija ZnO (mg/cm ³)	$k^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^2$ (µmol/(dm ³ min))	r^c
0	0,900	0,27	0,861
0,1	5,43	1,63	0,992
0,5	6,00	1,79	0,995
1,0	7,71	2,31	0,994
2,0	7,21	2,16	0,985

^a Konstanta brzine reakcije (k') određena za prvih 20 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^c Koeficijent korelacije.

Uticaj početne koncentracije supstrata. Uticaj početne koncentracije AMI na efikasnost fotokatalitičke razgradnje je ispitan u opsegu od 0,0075 do 0,3000 mmol/dm³ (slika 4.57a). Zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje AMI u funkciji koncentracije je prikazana na slici 4.57b. Dobijeni rezultati pokazuju da brzina fotokatalitičke razgradnje AMI raste sa porastom početne koncentracije, u ispitivanom opsegu koncentracija. Ovakva pojava je u skladu sa literaturnim podacima (Mir i dr., 2012) i može se objasniti time da pri nepromenjenom intenzitetu zračenja i koncentraciji fotokatalizatora, a sa povećanjem koncentracije AMI do optimalne koncentracije, raste broj zauzetih mesta na fotokatalizatoru, kao i povećanje iskorišćenosti zračenja, što za posledicu ima povećanje brzine fotokatalitičke razgradnje AMI. Na osnovu odgovarajućih konstanti brzine fotokatalitičke razgradnje AMI, prikazanih u tabeli 4.9, se može videti da porast brzine razgradnje ne zavisi linearno od povećanja koncentracije supstrata.



Slika 4.57. Uticaj početne koncentracije AMI na efikasnost fotokatalitičke razgradnje (a) i zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje od početne koncentracije AMI izračunate za prvih 20 min ozračivanja (b) u prisustvu ZnO (1,0 mg/cm³) i primenom SSZ

Tabela 4.9. Uticaj početne koncentracije AMI na efikasnost fotokatalitičke razgradnje u prisustvu ZnO (1,0 mg/cm³) i primenom SSZ

Koncentracija AMI (mmol/dm ³)	$k^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^6$ (μmol/(dm ³ min))	r^c
0,3000	2,60	7,66	0,999
0,1500	3,40	5,14	0,998
0,0300	7,70	2,31	0,994
0,0150	8,60	1,29	0,985
0,0075	10,4	0,778	0,994

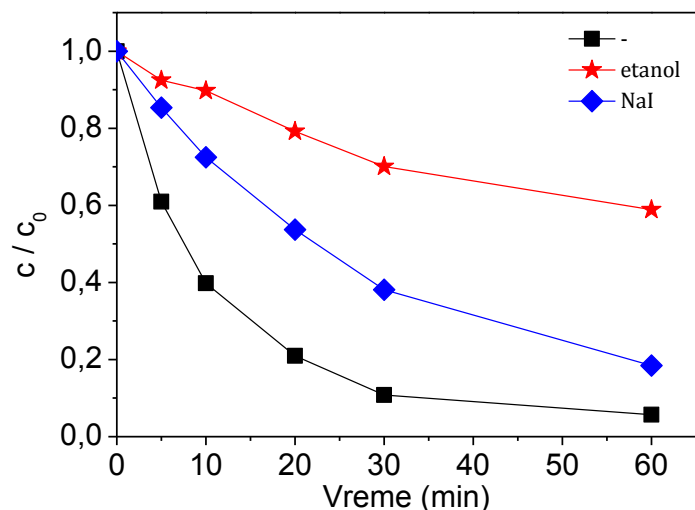
^a Konstanta brzine reakcije (k) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^c Koeficijent korelacije.

Uticaj prisustva hvatača radikala i šupljina. Da bi se ispitaio mogući mehanizam fotokatalitičke razgradnje AMI, odnosno da li se reakcija odvija između supstrata i •OH-radikala ili preko reakcije direktnog prenošenja naelektrisanja između supstrata i šupljina u valentnoj zoni, ispitan je uticaj aktivnih čestica (•OH-radikali i šupljine) na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje AMI. Eksperimenti su izvedeni tako što su u reakcionu smesu dodavani etanol i NaI. Kao što je već ranije rečeno, etanol se često upotrebljava kao hvatač •OH-radikala (Daneshvar i dr., 2004), dok se I⁻-jon upotrebljava kao hvatač adsorbovanih •OH-radikala i šupljina (Chen i dr., 2005). Dobijeni rezultati prikazani na slici 4.58 pokazuju da se efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI značajno smanjila sa dodatkom etanola u reakcionu smesu i u njegovom prisustvu razgradilo se 41,1% AMI nakon 60 min ozračivanja, dok se u odsustvu etanola razgradilo se 94,3% AMI. Isto tako, efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI se smanjila u prisustvu NaI i nakon 60 min ozračivanja se razgradilo 81,6% AMI. Na osnovu dobijenih rezultata izvlače se zaključci da se fotokatalitička

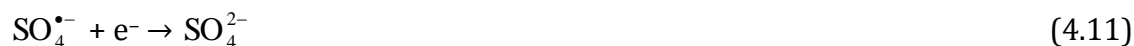
razgradnja AMI u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora uglavnom odvija preko reakcije sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima koji se nalaze slobodni u rastvoru. S druge strane, šupljine valentne zone i adsorbovani $\bullet\text{OH}$ -radikali imaju sekundarnu ulogu u procesu fotokatalitičke razgradnje AMI. Ovakvi rezultati su se i mogli očekivati na osnovu mnogobrojnih literaturnih podataka (Daneshvar i dr., 2004; Šojić i dr., 2009; Abramović i dr., 2011; Despotović i dr., 2012).



Slika 4.58. Uticaj etanola i NaI ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

Uticaj prisustva elektron-akceptora. Kao što je ranije rečeno, pojava rekombinacije parova e^- i h^+ je jedan od najvećih problema pri upotrebi fotokatalizatora. U odsustvu odgovarajućeg elektron-akceptora, pojava rekombinacije je veoma izražena. Pored O_2 , koji je uveden u svim slučajevima u sistem, ispitan je i uticaj prisustva H_2O_2 , KBrO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na kinetiku fotokatalitičke razgradnje AMI u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora i primenom SSZ (slika 4.59). U prisustvu H_2O_2 smanjuje se efikasnost razgradnje AMI u poređenju sa sistemom u koji je uveden samo O_2 , što može biti posledica nastajanja perokso-radikala, koji imaju manju aktivnost od $\bullet\text{OH}$ -radikala u procesu fotokatalitičke razgradnje (Behnajady i dr., 2006). Pored H_2O_2 , prisustvo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ takođe dovodi do smanjenja brzine fotokatalitičke razgradnje AMI. Međutim, ovo smanjenje efikasnosti procesa fotokatalitičke razgradnje AMI je izraženo samo u prvih 30 min ozračivanja, da bi nakon 60 min ozračivanja efikasnost fotokatalitičke razgradnje bila ista kao kod sistema sa O_2 . Povećanje fotokatalitičke razgradnje u prisustvu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ se može očekivati kao posledica smanjenja procesa rekombinacije parova elektrona i šupljina, a usled reakcije $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sa elektronima

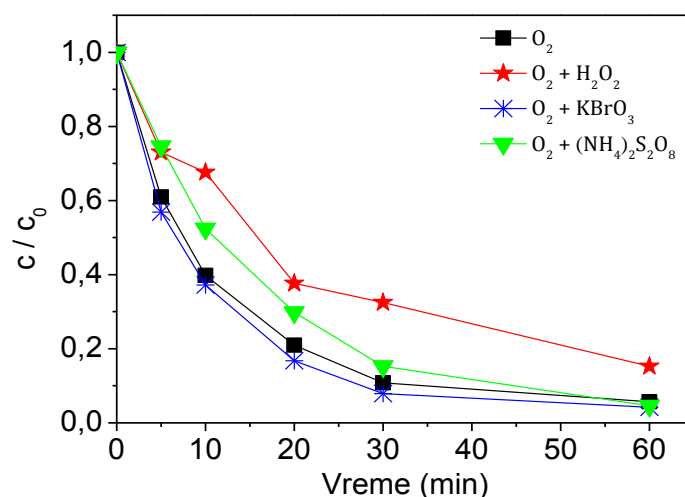
provodne zone, prema reakciji 4.10, pri čemu nastaje sulfatni radikal-anjon ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), a koji dalje može da reaguje sa fotogenerisanim elektronima i molekulima vode dajući novu količinu $\bullet\text{OH}$ -radikala (reakcije 4.11 i 4.12)



S druge strane, negativan uticaj prisustva $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI može biti posledica nastanka veće koncentracije jona SO_4^{2-} , koji mogu da reaguju sa fotogenerisanim h^+ ili $\bullet\text{OH}$ -radikalima, pri čemu nastaju manje reaktivni $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (reakcije 4.13 i 4.14)(Wei i dr., 2009).

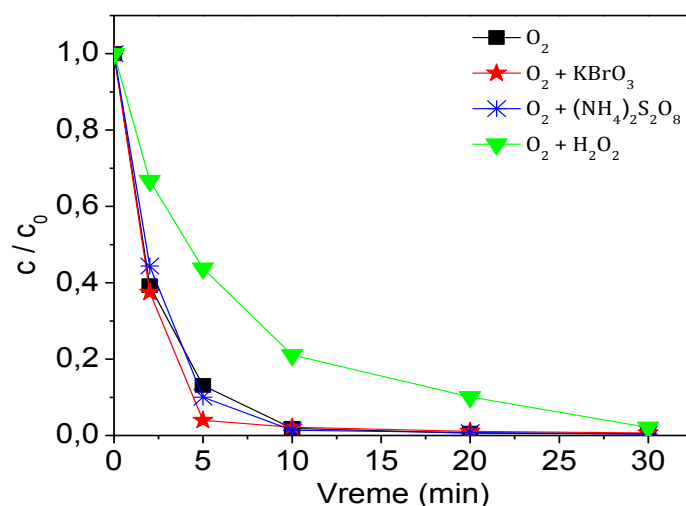


Pored navedenog, brzina fotokatalitičke razgradnje AMI se u maloj meri povećava u odnosu na sistem koji sadrži samo O_2 u prisustvu KBrO_3 i nakon 60 min ozračivanja razgradilo se 95,8% AMI. Dobijeni rezultati su verovatno posledica toga što BrO_3^- -joni reaguju sa elektronima provodne zone fotokatalizatora i na taj način se smanjuje mogućnost rekombinacije parova $e^- - h^+$ i samim tim produžava životni vek nastalih šupljina u valentnoj zoni (Despotović i dr., 2012). Postignuti rezultati dovode do zaključka da ispitivani elektron-akceptor ima različite efekte na proces fotokatalitičke razgradnje AMI primenom ZnO kao fotokatalizatora.



Slika 4.59. Uticaj prisustva elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

Isto tako, uticaj elektron-akceptora ispitan je i na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI u prisustvu ZnO kao fotokatalizatora primenom UV zračenja. Kao i u slučaju SSZ, pored O_2 , ispitan je uticaj H_2O_2 , $KBrO_3$ i $(NH_4)_2S_2O_8$. Dobijeni rezultati (slika 4.60) ukazuju na to da je nakon 30 min ozračivanja došlo do potpune razgradnje AMI u sistemu u kom je kao elektron-akceptor upotrebljen samo O_2 . Takođe, prema dobijenim rezultatima može se zaključiti da se u prisustvu $KBrO_3$ i $(NH_4)_2S_2O_8$ efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI povećala u odnosu na sistem gde je upotrebljen samo O_2 .



Slika 4.60. Uticaj prisustva elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV

Povećanje efikasnosti razgradnje u prisustvu KBrO_3 može biti posledica reakcije BrO_3^- -jona i fotogenerisanih e^- (reakcije 4.5 i 4.6) pri čemu se smanjuje rekombinacija parova e^- - h^+ i nastaju reaktivne vrste BrO_2^- i HOBr . Dakle alternativni elektron-akceptori kao što su BrO_3^- i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se dodaju da bi se povećala efikasnost procesa razgradnje, odnosno da se redukuje proces rekombinacije elektrona i šupljina. Reakcijom BrO_3^- i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sa elektronima nastaju, već pomenuti, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i BrO_2^{\bullet} -radikali, pri čemu se povećava kvantni prinos $\bullet\text{OH}$ -radikala, a i oni sami mogu da učestvuju u procesu razgradnje organskih jedinjenja čime se povećava efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Iako se u prisustvu H_2O_2 , kao što se može videti na slici 4.60, smanjuje brzina fotokatalitičke razgradnje AMI u početnom periodu razgradnje, i u ovom slučaju, do potpune razgradnje AMI je došlo nakon 30 min ozračivanja. Ovo smanjenje efikasnosti procesa fotokatalitičke razgradnje AMI u prisustvu H_2O_2 može biti posledica toga da pri većim koncentracijama H_2O_2 može da apsorbuje i smanji intenzitet upadnog UV zračenja čime se smanjuje efikasnost procesa u početnom periodu razgradnje (Wei i dr., 2009).

Kinetički parametri fotokatalitičke razgradnje AMI primenom UV zračenja i u prisustvu različitih elektron-akceptora su prikazani u tabeli 4.10, a na slici 4.61 su prikazani hromatogrami fotokatalitičke razgradnje AMI. Kao što se može videti na prikazanim hromatogramima, tokom fotokatalitičke razgradnje AMI nastaju različiti intermedijeri kao posledica primene različitih elektron-akceptora usled, verovatno, različitog mehanizma kojim se odvija proces razgradnje AMI.

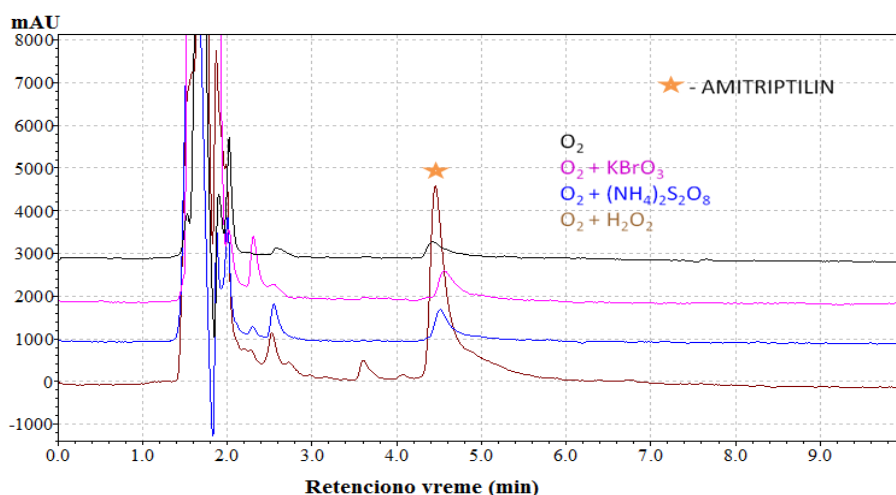
Tabela 4.10. Uticaj prisustva elektron-akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja

Vrsta elektron-akceptora	$k^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^6$ ($\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$)	r^c
O_2	40,3	12,1	0,998
$\text{O}_2 + \text{KBrO}_3$	65,4	19,6	0,994
$\text{O}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	46,3	13,9	0,999
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	16,3	4,89	0,995

^a Konstanta brzine reakcije (k) određena za prvih 5 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 5 min ozračivanja.

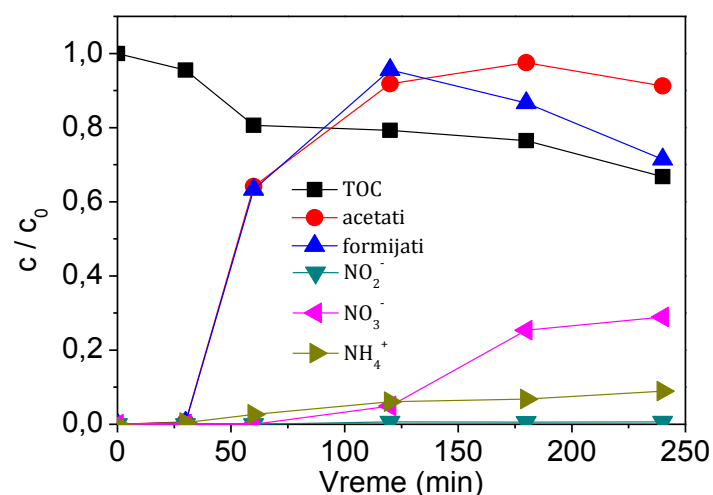
^c Koeficijent korelacije.



Slika 4.61. Hromatogrami fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i različitih elektron-akceptora ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) dobijeni nakon 20 min razgradnje, ACN : voda 30 : 70 (v/v), $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$, $t_{\text{R}} = 4,5 \text{ min}$

Procena stepena mineralizacije. U cilju određivanja stepena mineralizacije AMI tokom procesa fotokatalitičke razgradnje primenom ZnO/SSZ praćeno je smanjenje ukupnog organskog ugljenika. U slučaju niskih koncentracija polaznih jedinjenja, kao i organskih polutanata koji ne grade značajne količine intermedijera, potpuna mineralizacija i nestanak polaznog jedinjenja se odvija uglavnom istom brzinom, dok u slučaju viših koncentracija organskih polutanata gde nastaju veće količine različitih intermedijera, mineralizacija je vrlo često sporija od razgradnje polaznog jedinjenja (Konstantionou i Albanis, 2003). Takođe, praćenje nastanka hlorida, nitrata, nitrita, acetata i formijata uz pomoć jonske hromatografije je od velike važnosti sa aspekta dobijanja bitnih informacija o razgradnji polaznog jedinjenja, u ovom slučaju AMI. Stepenn mineralizacije, kao i nastanak različitih jona tokom fotokatalitičke razgradnje AMI je prikazan na slici 4.62. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se nakon 240 min ozračivanja mineralizovalo svega 33,2% AMI. Takođe, može se videti da su mineralizacija i nastanak jona znatno sporiji u odnosu na kinetiku nestajanja AMI primenom ZnO (slika 4.53). Naime, pored CO_2 i H_2O , a na osnovu strukturne formule AMI (slika 2.28), može se očekivati formiranje NH_4^+ , i/ili $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$, kao i acetata i formijata tokom procesa fotokatalitičke razgradnje. Molekuli koji u svojoj strukturi sadrže azot mogu se mineralizovati do NH_4^+ i uglavnom do NO_3^- , a nastali NH_4^+ su relativno stabilni i njihova koncentracija zavisi od početnog stepena oksidacije azota, kao i od vremena ozračivanja. Takođe, koncentracija NH_4^+ - i NO_3^- - jona se povećava

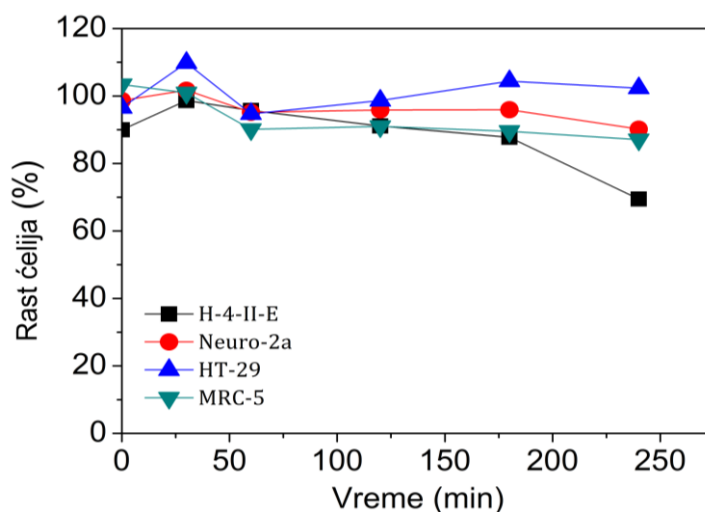
sa vremenom ozračivanja, dok je nastanak NO_2^- beznačajan. U slučaju acetata i formijata, koncentracija prvog raste do 180 min ozračivanja, nakon čega počinje da opada, a koncentracija formijata se povećava do 120 min i zatim se smanjuje.



Slika 4.62. Mineralizacija i izdvajanje jonskih proizvoda razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

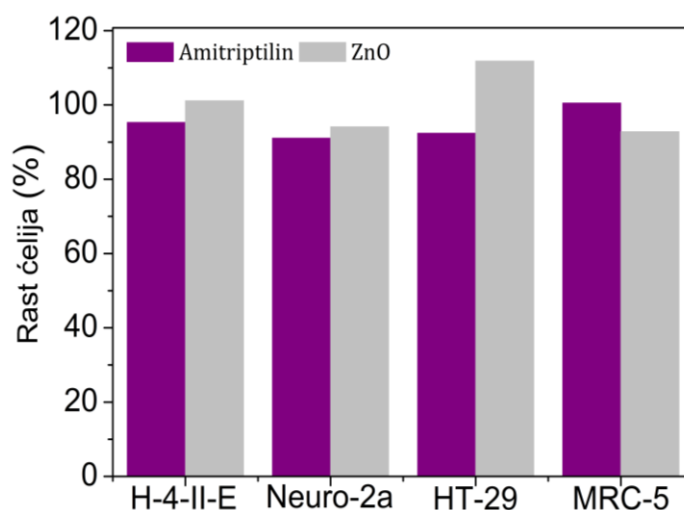
Procena toksičnosti AMI i intermedijera razgradnje. U cilju procene citotoksičnosti AMI, kao i intermedijera nastalih u toku procesa fotokatalitičke razgradnje primenom ZnO kao fotokatalizatora, ispitan je *in vitro* rast četiri ćelijske linije: H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5 pri jednom razblaženju koje je iznosilo 10. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na slici 4.63 može se reći da je rast odabranih ćelijskih linija zavisio od vrste ćelijske linije, vremena ozračivanja, kao i od intermedijera nastalih tokom fotokatalitičke razgradnje. Naime, poređenjem dobijenih rezultata može se izvesti zaključak da se kao najosetljivija ćelijska linija pokazala H-4-II-E, pri čemu inhibicija rasta pri svim vremenima ozračivanja iznosi od 1,34 do 30,6%. Takođe, značajna inhibicija rasta je nađena za ćelijsku liniju MRC-5, pri čemu se za 0 i 30 min ozračivanja može videti mala stimulacija rasta, dok je daljim ozračivanjem ustanovljena inhibicija rasta u opsegu od 9,0 do 12,9%, što je verovatno posledica nastanka toksičnih intermedijera razgradnje nakon 30 min ozračivanja. U slučaju ćelijske linije Neuro-2a dolazi do inhibicije rasta od 1,31 do 9,84% za uzorke sa različitim vremenima ozračivanja. S druge strane, za uzorak dobijen nakon 30 min ozračivanja ustanovljena je i mala stimulacija rasta (1,72%), što može biti posledica nastanka intermedijera koji uzrokuju ovu promenu. Nadalje, u slučaju HT-29 dolazi

do male inhibicije rasta u opsegu od 1,34 do 5,29%. Nasuprot tome, za 30 i 240 min ozračivanja uočena je stimulacija rasta od 9,83, odnosno 2,32%.



Slika 4.63. Citotoksična aktivnost AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje primenom SSZ u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na ispitane četiri ćelijske linije

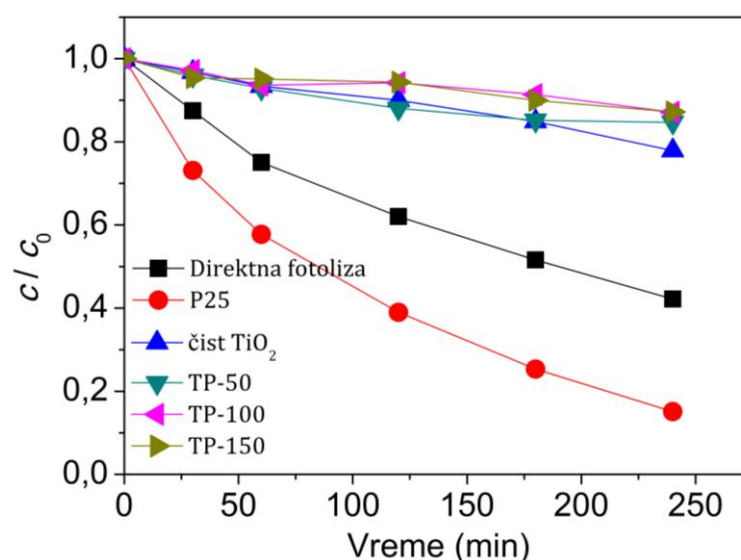
Pored toga, ispitan je uticaj čistog rastvora AMI i slepih proba na rast ćelijskih linija (slika 4.64). Nađeno je da AMI inhibira rast ćelijskih linija H-4-II-E, Neuro-2a i HT-29 od 4,66, 8,91, odnosno 7,60%, dok je u slučaju ćelijske linije MRC-5 ustanovljena stimulacija rasta od 0,53%. Pored toga, rezultati slepih proba (u prisustvu ZnO, a odsustvu AMI) pokazuju inhibiciju rasta na dve ćelijske linije, Neuro-2a i MRC-5 od 5,84, odnosno 7,20%, dok je stimulacija rasta nađena u slučaju preostale dve ćelijske linije, H-4-II-E i HT-29 i iznosi 1,14, odnosno 11,8%.



Slika 4.64. Citotoksična aktivnost AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i slepe probe u prisustvu ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na ispitane četiri ćelijske linije

4.2.4. Efikasnost TiO₂/polianilin nanokompozitnih prahova u fotokatalitičkoj razgradnji

Uticaj vrste fotokatalizatora i zračenja. Fotokatalitička razgradnja AMI primenom UV i SSZ ispitana je u prisustvu sintetisanih TiO₂/polianilin nanokompozitnih prahova. Dobijeni rezultati fotokatalitičke razgradnje AMI primenom SSZ su prikazani na slici 4.65 i kao što se može videti, sintetisani nanokompozitni prahovi inhibiraju razgradnju AMI u poređenju sa procesom direktne fotolize, što može biti posledica agregacije čestica fotokatalizatora. Naime, agregacija dovodi do povećanja disperzije zračenja od strane čestica fotokatalizatora, što za posledicu ima smanjenje efikasnosti razgradnje AMI. Isto tako, sintetisani nanokompozitni prahovi pokazali su znatno manju aktivnost u fotokatalitičkoj razgradnji AMI i u odnosu na P25.

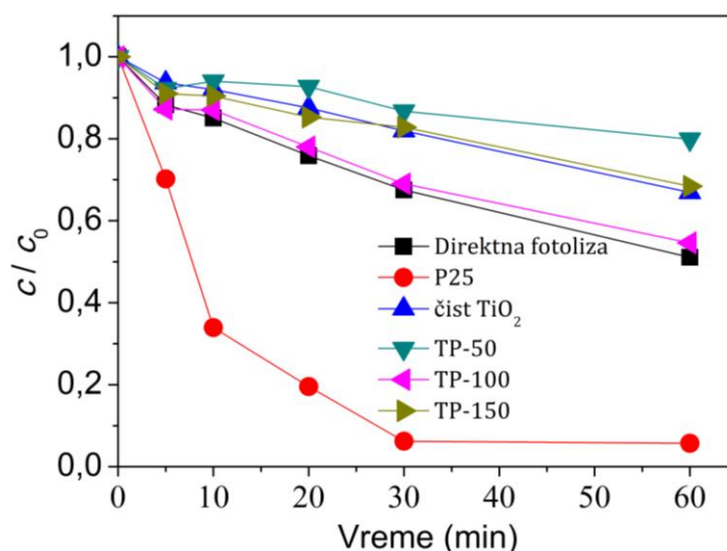


Slika 4.65. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje AMI (0,05 mmol/dm³) u prisustvu različitih fotokatalizatora (0,5 mg/cm³) i primenom SSZ

Od sintetisanih nanokompozitnih prahova kao najefikasniji se pokazao čist TiO₂ i nakon ozračivanja u trajanju od 240 min, razgradilo se 22,1% AMI, zatim sledi TP-50 u čijem prisustvu se razgradilo 15,3% AMI, dok su TP-100 i TP-150 pokazali praktično istu aktivnost, pri čemu se razgradilo 12,9, odnosno 12,8% AMI. Pored toga, primenom P25 kao fotokatalizatora se razgradilo 84,9% AMI za 240 min ozračivanja.

Efikasnost sintetisanih nanokompozitnih prahova u fotokatalitičkoj razgradnji AMI ispitana je i primenom UV zračenja i kao što se sa slike 4.66 može videti od sintetisanih nanokompozitnih prahova, TP-100 je pokazao najveću fotokatalitičku

aktivnost u razgradnji AMI u poređenju sa ostalim sintetisanim nanokompozitnim prahovima. Nakon 60 min ozračivanja, primenom TP-100 kao fotokatalizatora, razgradilo se 45% AMI, a čist TiO_2 i TP-150 su pokazali vrlo sličnu fotokatalitičku aktivnost, pri čemu se razgradilo oko 33, odnosno 32% AMI. Pored toga, primenom UV zračenja TP-50 je pokazao najmanju fotokatalitičku aktivnost, pri čemu se razgradilo oko 20% AMI za 60 min ozračivanja. S obzirom da fotokatalizator TP-100 u svojoj strukturi sadrži segmente PANI-emeraldin baze i PANI-emeraldin soli, mogao bi se očekivati nastanak elektrostatičkih interakcija i/ili nastanak vodoničnih veza između pozitivno naelektrisanih lanaca PANI-emeraldin soli sa delokalizovnim sistemom π -elektrona (na primer, NH^{*+}) i slobodnog para elektrona na azotovom atomu u strukturi molekula AMI, što bi moglo da objasni veću efikasnost fotokatalitičke razgradnje primenom TP-100 (Liu i dr., 2012).

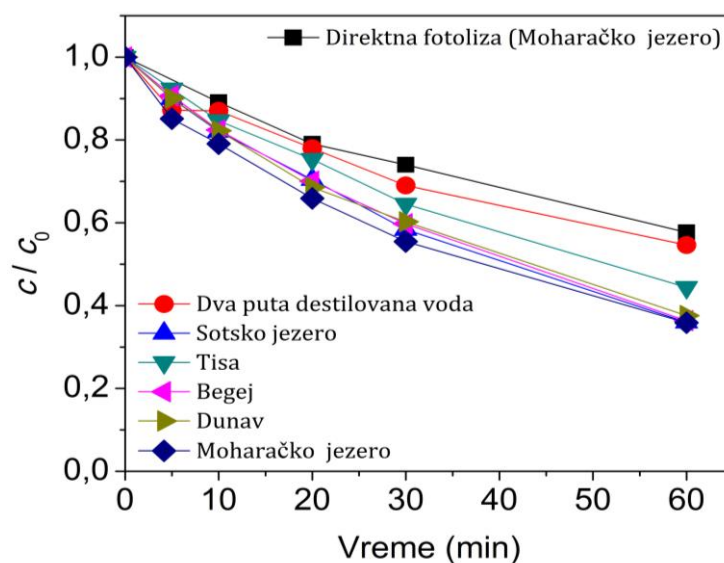


Slika 4.66. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu različitih fotokatalizatora ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja

Procena stepena mineralizacije. Praćena je mineralizacija AMI i eventualno nastalih intermedijera tokom fotokatalitičke razgradnje u prisustvu sintetisanih nanokompozitnih prahova. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da u prisustvu čistog TiO_2 , TP-50 i TP-150 praktično ne dolazi do mineralizacije primenom SSZ, kao ni primenom UV zračenja. Pored toga, u prisustvu TP-100 primenom UV zračenja mineralizovalo se svega 2% AMI (nakon 60 min ozračivanja), slično kao primenom SSZ (4,91% nakon 240 min ozračivanja). Može se zaključiti da je

mineralizacija znatno sporija od razgradnje polaznog jedinjenja, što ukazuje da se proces fotokatalitičke razgradnje odigrava preko organskih intermedijera.

Uticaj matriksa prirodnih voda. Sva dalja ispitivanja su izvođena u prisustvu TP-100, s obzirom da se u poređenju sa ostalim sintetisanim nanokompozitnim prahovima pokazao kao najefikasniji u fotokatalitičkoj razgradnji AMI primenom UV zračenja. Ispitan je uticaj matriksa prirodnih voda na efikasnost fotorazgradnje AMI (slika 4.67), pri čemu je fotokatalitička razgradnja AMI ispitana u tri rečne vode: Dunav, Tisa i Begej i dve jezerske: Sot i Moharač.



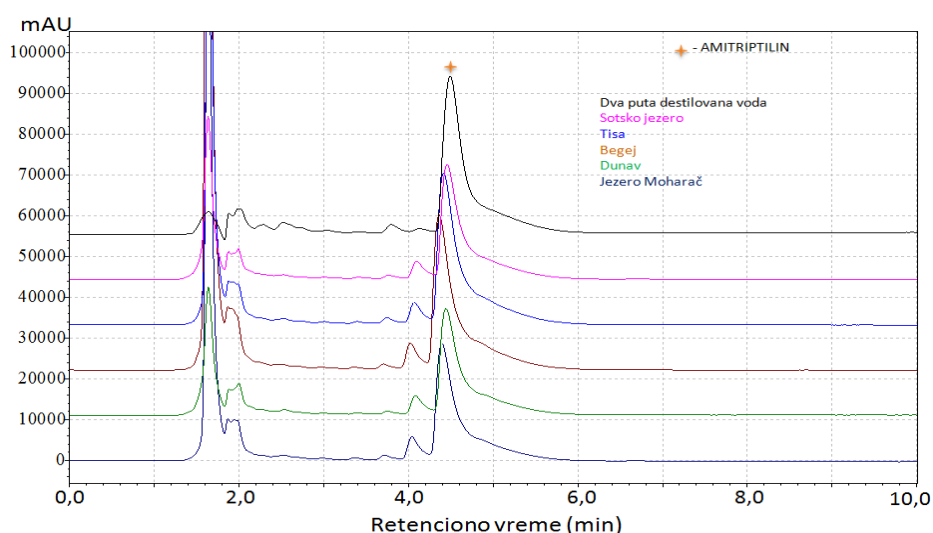
Slika 4.67. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TP-100 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) kao fotokatalizatora u različitim prirodnim vodama i primenom UV zračenja

Dobijeni rezultati prikazani na slici 4.67 pokazuju da se efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI povećava kada se razgradnja izvodi u prirodnim vodama. Naime, kada je fotokatalitička razgradnja rađena u rečnoj vodi Tise nakon 60 min ozračivanja, izreagovalo je 55,6% AMI, dok je u rečnoj vodi Dunava uklonjeno 62,4% AMI. U slučaju ostalih prirodnih voda: Sotskog jezera, Begeja i jezera Moharač, procenat izreagovalog AMI iznosio je 64,0, 63,6, odnosno 64,1%. Pored toga, ako se uporedi efikasnost fotokatalitičke razgradnje u vodi jezera Moharač sa rezultatom direktne fotolize u pomenutoj jezerskoj vodi, može se videti da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje veća, što ukazuje na pozitivan uticaj prisustva nanokompozitnog praha TP-100 na proces fotorazgradnje AMI.

Početna pH-vrednost AMI u dva puta destilovanoj vodi iznosi 3,5, dok je u prirodnim vodama pH znatno veće i kreće se u opsegu od 7,6 do 8,0. Kao što je već rečeno, tumačenje uticaja pH na efikasnost fotokatalitičke razgradnje je veoma složen zadatak zbog mnogobrojnih elektrostatičkih interakcija. Naime, pri $\text{pH} < \text{p}K_a$, amino grupa AMI je protonovana ($\text{p}K_a = 9,4$), dok pH_{PZC} sintetisanih prahova iznosi 5,2, što ukazuje na to da su pri $\text{pH} < 5,2$ i AMI i fotokatalizator pozitivno naelektrisani, što dovodi do elektrostatičkog odbijanja u dva puta destilovanoj vodi. S druge strane, pri $\text{p}K_a > \text{pH} > 5,2$, elektrostatičko privlačenje između negativno naelektrisane površine fotokatalizatora i protonovanog oblika AMI je favorizovano, što ima za posledicu povećanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje AMI u prirodnim vodama.

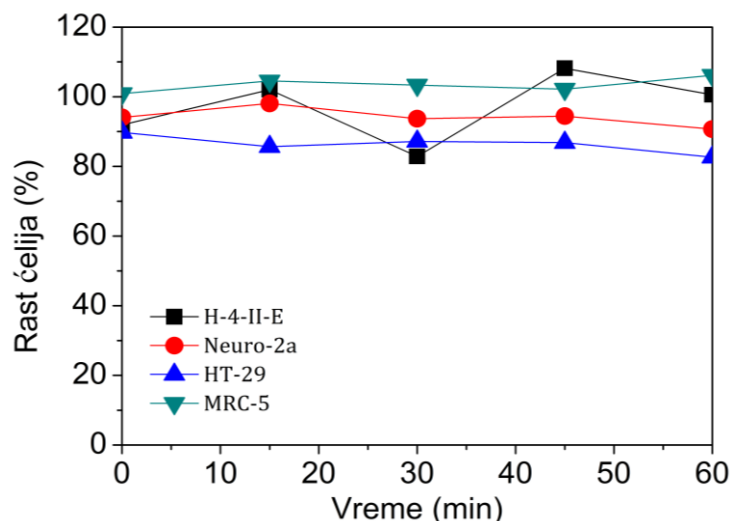
Takođe, prisustvo rastvorenih organskih materija i različitih vrsta neorganskih jona u prirodnim vodama može imati i pozitivan i negativan uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje (Calza i Pelizzetti, 2001; Wang i dr., 2012). Naime, povećanje efikasnosti razgradnje AMI u prirodnim vodama u odnosu na sistem sa dva puta destilovanom vodom moglo bi se objasniti prisustvom jona Mg(II) u prirodnim vodama, a koji mogu da povećaju efikasnost fotokatalitičke razgradnje (Selvam i dr., 2007). Kao što se može videti u tabeli 3.1, sadržaj Mg(II) -jona opada u sledećem nizu: jezero Moharač > Sotsko jezero > Begej > Dunav > Tisa, što je u skladu sa trendom koji je dobijen za efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI. Pored toga, joni Cu(II) i Fe(III) (tabela 3.1) mogu da povećaju brzinu fotokatalitičke razgradnje, s obzirom na to da mogu da budu hvatači fotogenerisanih e^- i na taj način se smanjuje rekombinacija parova $e^- - h^+$ (Litter, 1999). Takođe, povećanje efikasnosti procesa fotokatalitičke razgradnje AMI u prirodnim vodama može biti i prisustvo jona SO_4^{2-} . Joni SO_4^{2-} u reakciji sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima grade $\text{SO}_4^{\bullet-}$ koji mogu da reaguju sa organskim molekulima i samim tim ubrzaju fotokatalitičku razgradnju (Selvam i dr., 2007), ili u vodenoj sredini može da nastane dodatna količina $\bullet\text{OH}$ -radikala (Wang i dr., 2011). Takođe, Wang i dr. (2012) su ispitivali prisustvo jona NO_3^- na fotokatalitičku razgradnju bisfenola i nađeno je da prisustvo niskih koncentracija pomenutog jona dovodi do malog ubrzanja razgradnje bisfenola, kao posledica fotolize NO_3^- , pri čemu nastaju $\bullet\text{OH}$ -radikali. U prirodnim vodama čiji uticaj je ispitivan u ovim eksperimentima, koncentracija nitrata je bila u opsegu od 1,42 do 2,13 mg/dm^3 , što takođe može biti razlog povećanja efikasnosti razgradnje AMI u prirodnim vodama.

Hromatogrami razgradnje AMI u dva puta destilovanoj vodi, kao i u prirodnim vodama su prikazani na slici 4.68. Intermedijeri koji nastaju prilikom fotokatalitičke razgradnje u dva puta destilovanoj vodi razlikuju se u odnosu na intermedijere koji nastaju pri fotokatalitičkoj razgradnji u prirodnim vodama, što može biti posledica različitog mehanizma kojim se odvija proces fotokatalitičke razgradnje AMI.



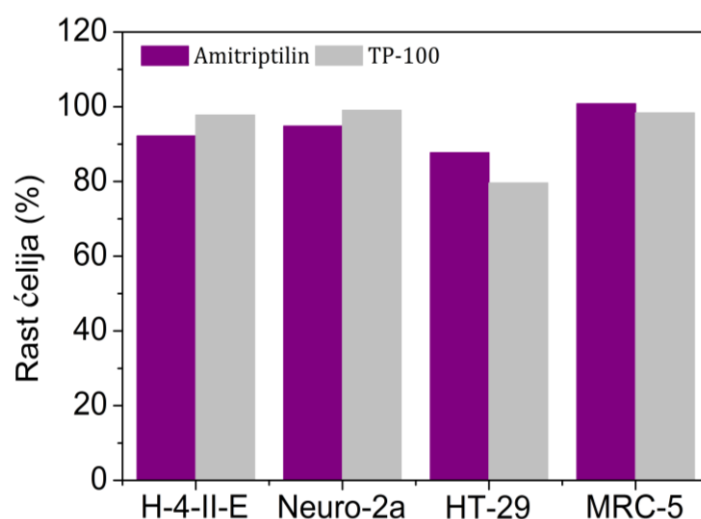
Slika 4.68. Uticaj matriksa prirodnih voda na izgled hromatograma AMI ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) dobijenih nakon 60 min ozračivanja u prisustvu TP-100 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) i primenom UV zračenja, ACN : voda 30 : 70 (v/v), $\lambda_{\text{det}} = 206 \text{ nm}$, $t_R = 4,5 \text{ min}$

Procena toksičnosti AMI i intermedijera razgradnje. Citotoksični efekat AMI i intermedijera nastalih u procesu fotokatalitičke razgradnje u prisustvu TP-100 kao fotokatalizatora i primenom UV zračenja je ispitan na *in vitro* rast četiri ćelijske linije: H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5 pri jednom razblaženju koje je iznosilo 10 (slika 4.69). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je uticaj smesa fotorazgradnje AMI zavisio od vremena ozračivanja, ali i od vrste ćelijske linije. Kao najosetljivija ćelijska linija pokazala se HT-29, pri čemu je inhibicija rasta iznosila od 10,2 do 17,4% i najveća citotoksičnost je nađena za uzorak nakon 60 min ozračivanja. U slučaju Neuro-2a ćelijske linije, citotoksičnost je bila u opsegu 1,90–9,29% i najviša je bila, takođe, nakon 60 min ozračivanja. Najznačajnija inhibicija rasta u slučaju H-4-II-E ćelijske linije je nađena nakon 30 min fotorazgradnje AMI (17,2%), dok je nakon 15, 45 i 60 min ozračivanja uočena stimulacija rasta, pri čemu je bila najizraženija nakon 45 min ozračivanja. Takođe, stimulacija rasta manja od 10% za sva vremena ozračivanja je nađena za ćelijsku liniju MRC-5.



Slika 4.69. Citotoksična aktivnost AMI ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja u prisustvu TP-100 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) na ispitane četiri ćelijske linije

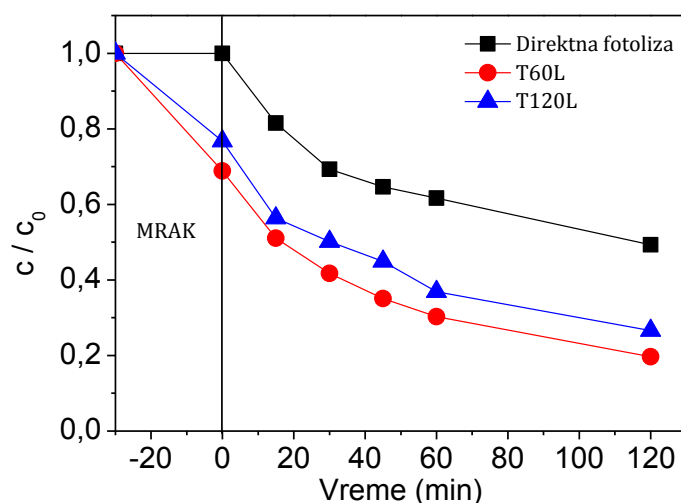
Pored toga, ispitana je i citotoksičnost čistog rastvora AMI i slepih proba (vodena suspenzija TP-100) na rast sve četiri ćelijske linije i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.70. Inhibitorni uticaj je bio manji od 10% u slučaju ćelijskih linija H-4-II-E i Neuro-2a. Zatim, ni AMI ni fotokatalizator TP-100 nisu imali značajan uticaj na rast ćelija MRC-5. Sa druge strane, inhibicija rasta ćelija ćelijske linije HT-29 je iznosila 12,3%, u slučaju čistog rastvora AMI i 20,4% za vodenu suspenziju TP-100.



Slika 4.70. Citotoksična aktivnost AMI ($0,05 \text{ mmol/dm}^3$) i slepih proba primenom TP-100 ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) na ispitane četiri ćelijske linije

4.2.5. Efikasnost prevlaka čistog TiO₂ i WO₃/TiO₂ u fotokatalitičkoj razgradnji

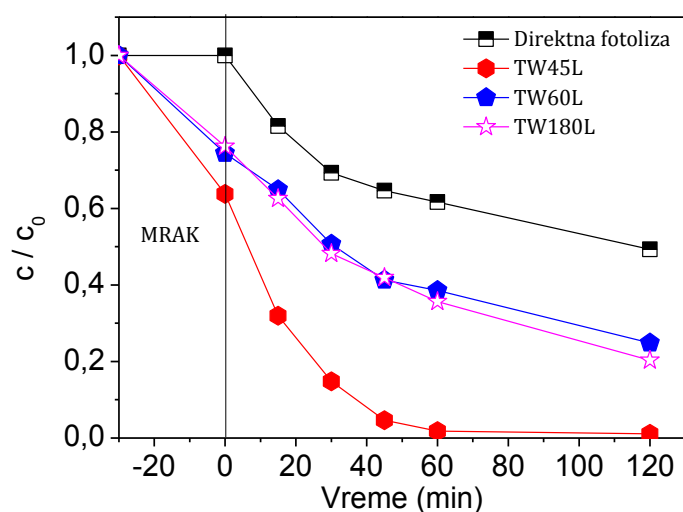
Uticao vrste fotokatalizatora. Efikasnost prevlaka čistog TiO₂ i WO₃/TiO₂ je ispitana u fotokatalitičkoj razgradnji AMI primenom UV zračenja. Na slici 4.71 su prikazani rezultati fotokatalitičke razgradnje AMI u prisustvu prevlaka čistog TiO₂. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je efikasnost fotorazgradnje AMI veća u prisustvu ispitivanih prevlaka u poređenju sa procesom direktne fotolize AMI primenom UV zračenja, što ukazuje na njihov pozitivan uticaj. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju na to, da se sa povećanjem dužine trajanja EOP procesa sa 60 na 120 s u maloj meri smanjuje efikasnost procesa razgradnje. Naime, primenom T60L nakon 120 min ozračivanja uklonjeno je 80,3% AMI, dok je primenom T120L uklonjeno 73,4%. Pored toga, na slici 4.71 se može videti prisustvo adsorpcije AMI na ispitanim prevlakama, a koja se takođe smanjuje sa produženjem EOP procesa.



Slika 4.71. Fotokatalitička razgradnja AMI (0,03 mmol/dm³) u prisustvu prevlaka od čistog TiO₂ i primenom UV zračenja

Rezultati fotokatalitičke razgradnje AMI primenom prevlaka WO₃/TiO₂ prikazani su na slici 4.72. Kao što se može videti, efikasnost fotorazgradnje AMI primenom prevlaka WO₃/TiO₂ je veća u odnosu na proces direktne fotolize AMI primenom UV zračenja, kao i u slučaju prevlaka od čistog TiO₂. Najveću fotokatalitičku aktivnost pokazala je prevlaka TW45L, pri čemu je nakon 120 min ozračivanja uklonjeno 98,9% AMI. Znatno manju efikasnost u razgradnji AMI

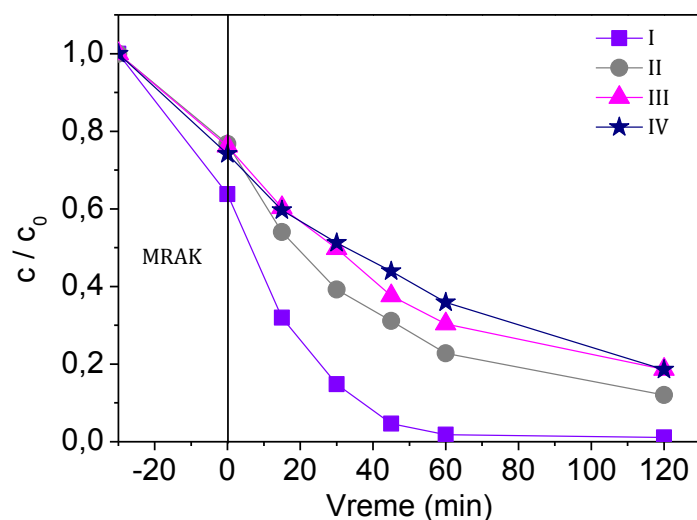
pokazale su prevlake sa dužim trajanjem EOP procesa, TW60L i TW180L, pri čemu je u njihovom prisustvu, za isto vreme ozračivanja, uklonjeno 75,1, odnosno 79,7% AMI. Takođe, i u slučaju prevlaka WO_3/TiO_2 dolazi do adsorpcije AMI, pri čemu je ona iznosila 36,2% u slučaju TW45L, 26,5% primenom TW60L i 23,8% u slučaju TW180L. Dohčević-Mitrović i dr. (2016) su ispitivali efikasnost WO_3/TiO_2 sintetisanih primenom EOP procesa u trajanju od 90 do 300 s u fotokatalitičkoj razgradnji boje Rodamin 6G primenom Vis zračenja. Na osnovu XRD merenja, navedeni autori su ustanovili da se sa povećanjem dužine trajanja EOP procesa povećava sadržaj WO_3 , što vodi ka smanjenju energije procepa i primenljivosti prevlaka pod dejstvom Vis zračenja. Međutim, najveću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji boje pokazale su prevlake WO_3/TiO_2 sa dužinom trajanja EOP procesa od 90 i 120 s, a sa daljim povećanjem EOP procesa na 300 s, fotokatalitička efikasnost razgradnje boje se smanjila, što je u skladu sa rezultatima fotokatalitičke razgradnje AMI dobijenim u ovom radu. Na osnovu postignutih rezultata moglo bi se zaključiti da dominantan uticaj na efikasnost ispitanih prevlaka WO_3/TiO_2 ima dužina trajanja EOP procesa.



Slika 4.72. Fotokatalitička razgradnja AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu prevlaka WO_3/TiO_2 i primenom UV zračenja

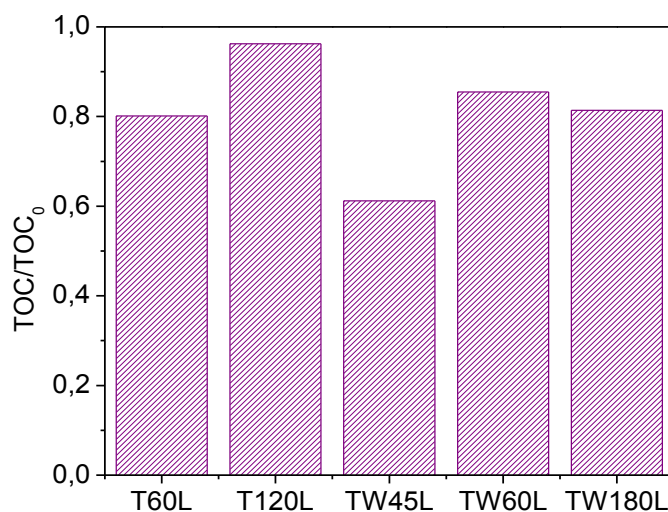
Ponovno korišćenje TW45L. Ponovno korišćenje prevlake TW45L u fotokatalitičkoj razgradnji AMI primenom UV zračenja ispitano je u četiri sukcesivna procesa razgradnje, prilikom čega su eksperimentalni uslovi održavani nepromenjenim. Dobijeni rezultati, prikazani na slici 4.73, pokazuju smanjenje fotokatalitičke efikasnosti TW45L nakon ponovnog korišćenja. Naime, u prvom procesu razgradnje,

kao što je već rečeno, uklonjeno je 98,9%, u drugom je efikasnost smanjena na 87,9%, a prilikom trećeg i četvrtog ponavljanja, nakon 120 min ozračivanja, efikasnost je bila praktično ista i iznosila je 81,4%, što može da bude posledica zasićenja površine fotokatalizatora, koja vodi smanjenju efikasnosti razgradnje.

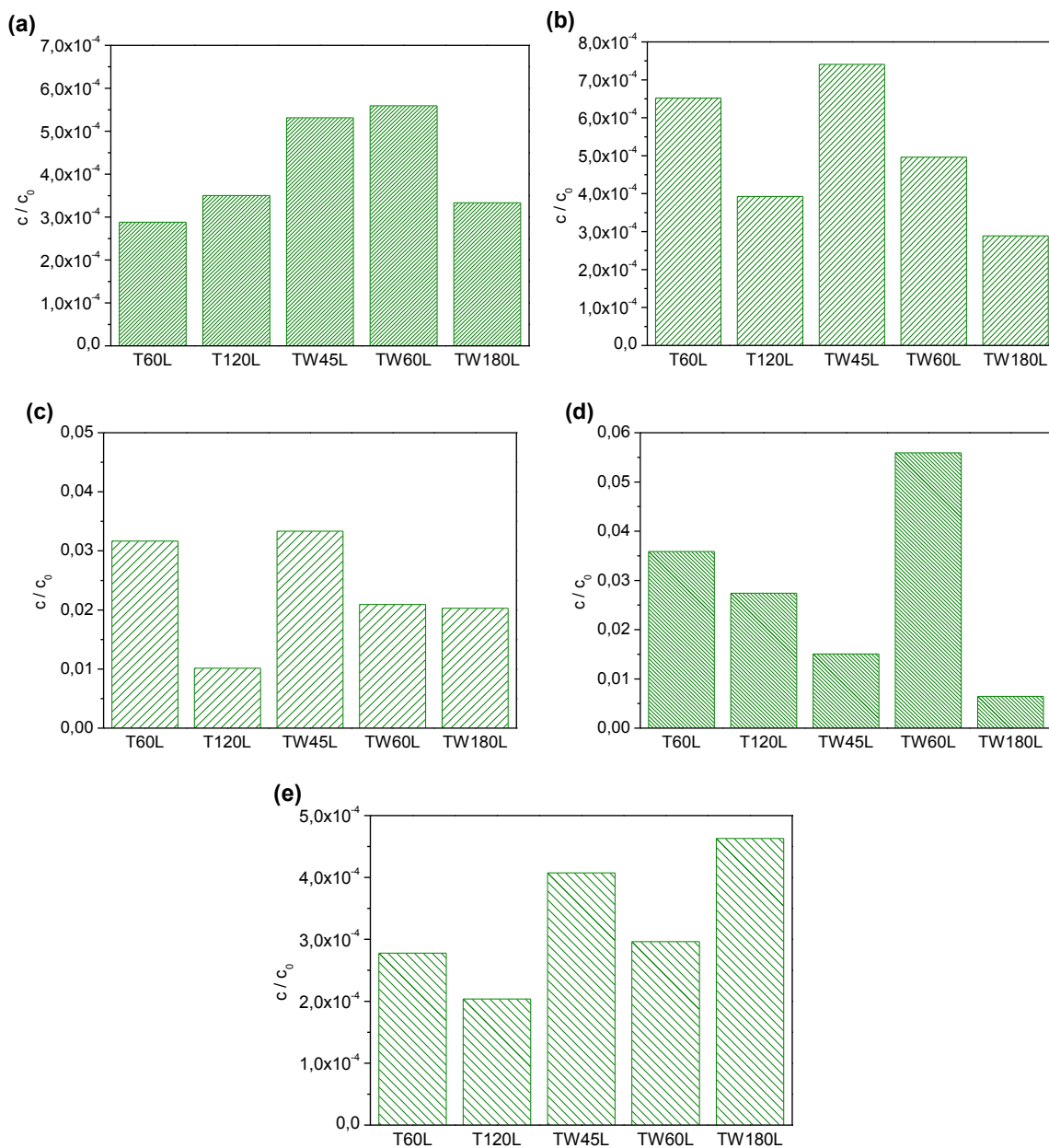


Slika 4.73. Ponovno korišćenje TW45L u fotokatalitičkoj razgradnji AMI (0,03 mmol/dm³) primenom UV zračenja

Procena stepena mineralizacije. Da bi se stekao uvid u efikasnost procesa fotorazgradnje AMI primenom prevlaka, pored kinetike nestajanja polaznog jedinjenja, praćeno je i smanjenje ukupnog organskog ugljenika nakon 120 min ozračivanja primenom UV zračenja (slika 4.74), kao i nastanak određenih jonskih vrsta (slika 4.75).



Slika 4.74. Mineralizacija AMI (0,03 mmol/dm³) u prisustvu različitih prevlaka i primenom UV zračenja za prvih 120 min ozračivanja

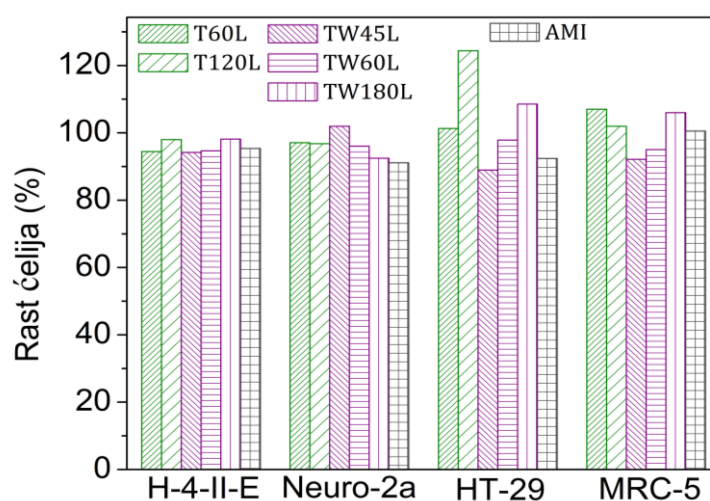


Slika 4.75. Izdvajanje jonskih proizvoda razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu različitih prevlaka i primenom UV zračenja nakon 120 min ozračivanja: acetati (a); formijati (b); nitriti (c); nitrati (d) i amonijum-joni (e)

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.74 može se reći da je najveći stepen mineralizacije nađen u slučaju prevlake TW45L i iznosi 38,8%, što je u saglasnosti sa kinetikom nestajanja polaznog jedinjenja prikazanom na slici 4.72. Primenom ostalih ispitanih WO_3/TiO_2 prevlaka, došlo je do mineralizacije u manjoj meri i to primenom TW60L mineralizovalo se 14,5%, a primenom TW180L, 18,6% AMI. Pored toga, praćena je i mineralizacija AMI primenom prevlaka T60L i T120L (čist TiO_2) pri čemu se mineralizovalo 19,9%, odnosno samo 3,78% AMI. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da je proces mineralizacije znatno sporiji od nestajanja polazne

komponente primenom svih ispitanih prevlaka. Rezultati praćenja nastanka jonskih vrsta nakon 120 min ozračivanja (slika 4.75) pokazuju da količina nastalih jona zavisi od primenjenog fotokatalizatora. Takođe, nastanak jona ukazuje na prisustvo fotorazgradnje AMI, pored adsorpcije, koja je ustanovljena u slučaju svih fotokatalizatora.

Procena toksičnosti intermedijera razgradnje. Citotoksična aktivnost intermedijera nastalih nakon 120 min procesa fotokatalitičke razgradnje AMI primenom UV zračenja, ispitana je na *in vitro* rast četiri ćelijske linije: H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5 pri jednom razblaženju, koje je odnosilo 10 (slika 4.76).



Slika 4.76. Citotoksična aktivnost AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) i intermedijera nastalih tokom procesa fotokatalitičke razgradnje primenom UV zračenja u prisustvu različitih prevlaka na ispitane četiri ćelijske linije, nakon 120 min ozračivanja

Dobijeni rezultati ukazuju da je u slučaju ćelijske linije H-4-II-E nađena inhibicija rasta za sve ispitivane uzorke, koja je iznosila od 1,86 do 5,82%, a najveća citotoksičnost je nađena za uzorak fotokatalitičke razgradnje primenom TW45L. U slučaju ćelijske linije Neuro-2a inhibicija rasta ćelija je ustanovljena za uzorke fotokatalitičke razgradnje u prisustvu T60L i T120L, TW60L, kao i TW180L (2,93, 3,23, 3,97, odnosno 7,56%), dok je za uzorak fotorazgradnje primenom TW45L nađena stimulacija rasta koja je iznosila 1,94%. Najznačajnija inhibicija rasta nađena je za ćelijsku liniju HT-29 i uzorak fotorazgradnje primenom TW45L, koja je iznosila 11,1%. Pored toga, smesa AMI i intermedijera fotorazgradnje primenom TW60L je takođe pokazala inhibiciju rasta, ali znatno manju (2,15%). Ostali uzorci su pokazali stimulatívni uticaj na rast navedene ćelijske linije, koji je iznosio od 1,29 do 24,37%. U

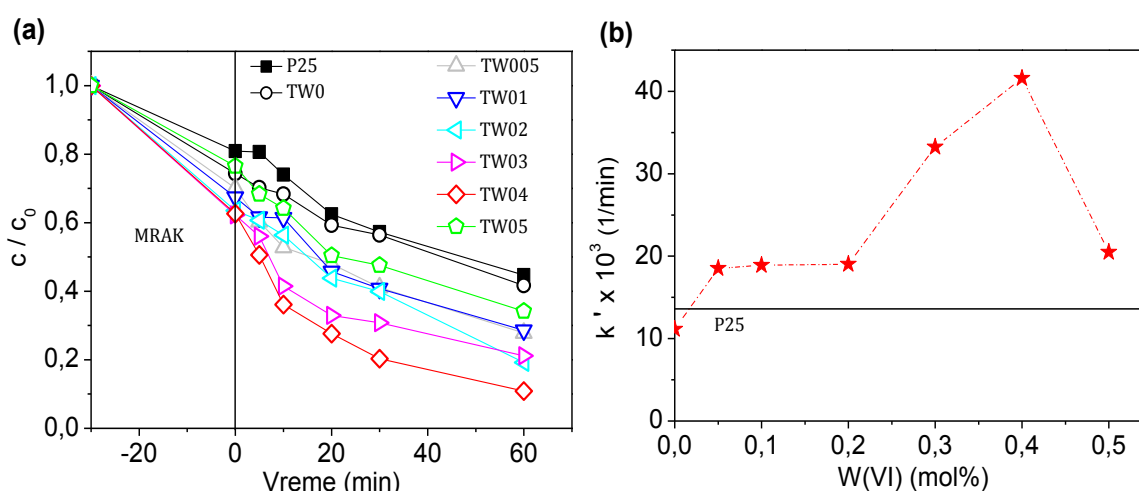
slučaju ćelijske linije MRC-5 nađena je inhibicija rasta od 7,88 i 4,96% za uzorke fotorazgradnje primenom TW45L, odnosno TW60L, dok je stimulacija rasta od 7,01, 1,95 i 5,98% nađena za uzorke uzete nakon ozračivanja u prisustvu T60L, T120L i TW180L. Na osnovu svih dobijenih rezultata se može zaključiti da je uticaj ispitivanih uzoraka fotorazgradnje AMI zavisio od vrste primenjenog fotokatalizatora, ali i od vrste ćelijske linije.

4.3. Uticaj strukture supstrata na efikasnost fotokatalitičke razgradnje

4.3.1. Efikasnost TiO₂ nanoprahova dopiranih W(VI)-jonima

Fotokatalitička aktivnost sintetisanih TiO₂ nanoprahova dopiranih sa različitim sadržajem W(VI)-jona ispitana je u razgradnji AMI primenom SSZ. Dobijene kinetičke krive su prikazane na slici 4.77a, a na slici 4.77b prikazana je zavisnost konstante brzine razgradnje u odnosu na sadržaj jona W(VI). Kao što se može videti (slika 4.77a), svi dopirani nanoprahovi su pokazali veću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na P25. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata se može reći da su TiO₂ nanoprahovi dopirani jonima W(VI) pokazali veću fotokatalitičku aktivnost i u odnosu na čist TiO₂, što ukazuje na pozitivan efekat prisustva W(VI)-jona. Takođe, na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.77b se može zaključiti da konstanta brzine razgradnje raste sa porastom sadržaja W(VI) do 0,4 mol%, a nakon toga sa povećanjem sadržaja W(VI) na 0,5 mol%, konstanta brzine reakcije je znatno manja. Dopiranje jonima W(VI) može povećati fotokatalitičku aktivnost na više načina. Ugrađivanje W(VI) u kristalnu rešetku TiO₂ može da smanji energiju procepa čime se povećava mogućnost primene dopiranih fotokatalizatora u Vis delu zračenja (Couselo i dr., 2008). Međutim, rezultati DRS merenja prikazani u tabeli 3.9 pokazuju da dopiranje jonima W(VI) ne dovodi do značajnije promene u energijama procepa. Ovo sugeriše da je povećanje fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih TiO₂ nanoprahova dopiranih W(VI)-jonima najverovatnije posledica strukturnih i površinskih modifikacija prouzrokovanih dopiranjem. Poznato je da prisustvo jona, kao što su upravo W(VI)-joni, može da poveća fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora zbog

smanjenja procesa rekombinacije, s obzirom na to da joni W(VI) imaju sposobnost da „hvataju“ elektrone. Takođe, hemijske promene na površini fotokatalizatora dovode do sniženja izoelektrične tačke i povećanja kiselosti TiO₂ nanočestica (Couselo i dr., 2008). Povećanje kiselosti površine TiO₂ nanoprahova dopiranih W(VI)-jonima može da poveća fotokatalitičku aktivnost (Prabhu i dr., 2014). Naime, ovakva površina može da adsorbuje veće količine OH⁻ i H₂O, zbog povećanog afiniteta prema vrstama sa nesparenim elektronima. Ovakva pojava sigurno povećava broj nastalih •OH-radikala (Tian i dr., 2008).



Slika 4.77. Efikasnost čistog TiO₂, TiO₂ nanoprahova dopiranih W(VI) i P25 (1,0 mg/cm³) u fotokatalitičkoj razgradnji AMI (0,03 mmol/dm³) primenom SSZ, pri pH 5,0 (a) i konstanta brzine reakcije za sve ispitane nanoprahove izračunata za prvih 20 min ozračivanja (b)

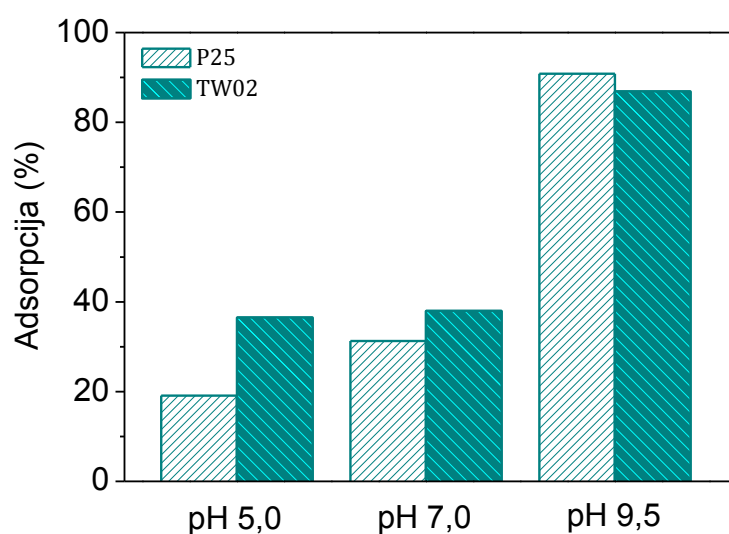
Pored povećanja fotokatalitičke aktivnosti usled dopiranja, povećana aktivnost sintetisanih TiO₂ nanoprahova dopiranih jonima W(VI) može biti i posledica nanostrukture anatas-faze i morfoloških osobina TiO₂ nanoprahova. Poznato je da su specifična površina i kristaličnost primenjenih nanoprahova veoma važni faktori koji utiču na efikasnost fotokatalitičkih procesa. Veća specifična površina može da poveća fotokatalitičku aktivnost usled većeg broja aktivnih mesta. Međutim, loša kristaličnost nanopraha može da dovede do nastanka većeg broja defekata u strukturi TiO₂, a koji mogu da postanu centri rekombinacije parova e⁻-h⁺ (Sujaridworakun i dr., 2012). Veća fotokatalitička aktivnost, verovatno, predstavlja kompromis između specifične površine (tabela 3.12) i kristaličnosti fotokatalizatora (tabela 3.10) zbog čega ne iznenađuje da se fotokatalizator TW04, koji među sintetisanim fotokatalizatorima ima najfiniju anatas-nanostrukturu sa najmanjom veličinom kristalita (11 nm) i relativno velikom specifičnom površinom (68,5 m²/g), pokazao kao najefikasniji u

fotokatalitičkoj razgradnji AMI. S druge strane, fotokatalizator TW05 sa sličnom specifičnom površinom ($69,8 \text{ m}^2/\text{g}$) i veličinom kristalita (13 nm) ima dva puta manju konstantu brzine razgradnje od TW04.

Manja konstanta brzine TW05 može se objasniti pojavom velikog broja defekata kao posledica dopiranja jonima W(VI), što vodi povećanju rekombinacije parova e^-h^+ , kao što je već rečeno. Takođe, visoka vrednost za konstantu brzine u prisustvu fotokatalizatora TW03 može biti posledica dobre kristalčnosti anatas-faze u ovom uzorku. Naime, u slučaju pomenutog uzorka TW03 nađeno je najmanje pomeranje najintenzivnijeg anatas Ramanovog moda u odnosu na njegov položaj u zapreminskom kristalu, što ukazuje na najmanju neuređenost anatas-faze u ovom uzorku u poređenju sa ostalim TiO_2 dopiranim W(VI)-jonima. Pored anatas-faze, ostale faze, takođe, mogu imati uticaj na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI. Međutim, zbog preklapanja njihovih difrakcionih pikova sa dominantnim pikom anatas-faze u XRD difraktogramima, kao i nemogućnost kvantitativnog određivanja doprinosa pojedinih faza u Ramanovim spektrima, nije moguće precizno odrediti njihov sadržaj, kao ni ispitati uticaj pojedinih faza na efikasnost fotokatalitičke razgradnje.

Iako je prirodno pH u prisustvu čistog TiO_2 i TiO_2 dopiranog W(VI) oko 9,5, posledica načina sinteze, svi eksperimenti fotokatalitičke razgradnje AMI (slika 4.77) su izvođeni pri pH 5,0, zbog značajne adsorpcije AMI na površini fotokatalizatora pri višim pH-vrednostima. Na slici 4.78 prikazana je zavisnost adsorpcije AMI na površini P25 i TW02 pri različitim pH (5,0, 7,0 i 9,5), pri čemu se na osnovu rezultata može zaključiti da se sa povećanjem pH povećava adsorpcija AMI. Naime, adsorpcija AMI primenom P25 pri pH 5,0 iznosi oko 19,1% i znatno je manja od adsorpcije pri višim pH-vrednostima (pri pH 7,0 iznosi 31,3%, dok je pri pH 9,5 adsorpcija 90,1%). Ovakvi rezultati mogu biti posledica vrednosti pH_{PZC} za P25, kao i pK_a vrednosti za AMI, pri čemu su pri pH 5,0 i fotokatalizator i supstrat pozitivno naelektrisani, što vodi ka elektrostatičkom odbijanju i posledično smanjuje adsorpciju AMI na površini fotokatalizatora. Pri pH-vrednostima većim od pH_{PZC} , P25 je negativno, dok je AMI i dalje pozitivno naelektrisan, što dovodi do elektrostatičkog privlačenja i samim tim do povećanja adsorpcije AMI na P25. Ovo povećanje adsorpcije AMI sa povećanjem pH je zapaženo i u slučaju sintetisanog nanopraha TW02, pri čemu je zapažena adsorpcija u intervalu od 36,5 do 87% sa povećanjem pH od 5,0 do 9,5. Međutim, za

razliku od adsorpcije u slučaju P25, adsorpcija AMI na TW02 pri pH 5,0 i 7,0 je pokazala veoma slične vrednosti. Takođe, povećanje adsorpcije AMI na TW02 sa povećanjem pH je nešto manje od povećanja adsorpcije u slučaju P25. Ova razlika u adsorpciji AMI je verovatno posledica niže vrednosti izoelektrične tačke u slučaju TW02 nastale usled dopiranja sa W(VI)-jonima (Couselo i dr., 2008). Povećanje adsorpcije AMI sa povećanjem pH nakon sonifikovanja u mraku je nađeno u slučaju svih ostalih sintetisanih nanoprahova, slično kao u slučaju TW02. Adsorpcija AMI na sintetisanom čistom TiO₂ i dopiranim nanoprahovima pri pH 5,0 je varirala u opsegu od 23,5 do 37,7% i veća je od adsorpcije na P25 pri istom pH (slika 4.77a).



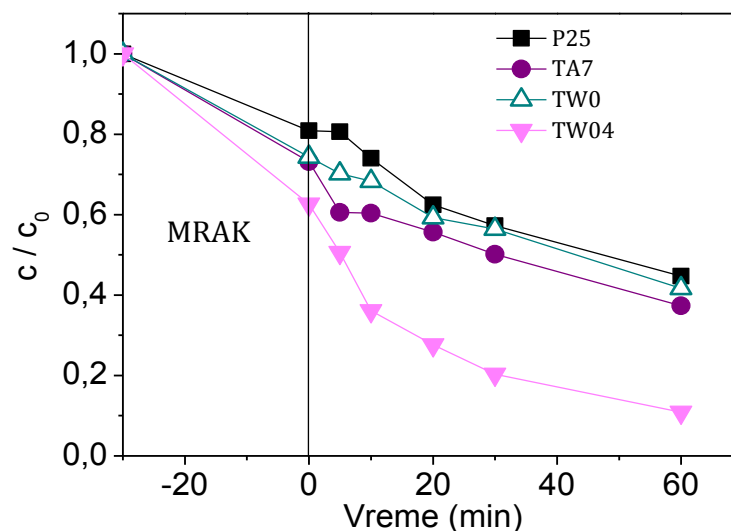
Slika 4.78. Adsorpcija AMI (0,03 mmol/dm³) primenom P25 i TW02 (1,0 mg/cm³) nakon 30 min sonifikovanja u mraku

Prisustvo NaCl i drugih natrijumovih jedinjenja, a koja su, bez sumnje, unesena u uzorke fotokatalizatora prilikom njihove sinteze, moraju se uzeti u obzir prilikom tumačenja različite efikasnosti sintetisanih nanoprahova u fotokatalitičkoj razgradnji AMI. Poznato je da prisustvo neorganskih soli, u zavisnosti od vrste i koncentracije, kao i od njihovog uticaja na pH-vrednost rastvora, može da smanji efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Nađeno je da neki anjoni, uključujući i Cl⁻-jone, mogu da budu hvatači šupljina i •OH-radikala, čime se može smanjiti efikasnost fotokatalitičke razgradnje (Papadam i dr., 2007). Stoga, najmanja fotokatalitička aktivnost nanopraha TW005 u odnosu na sve ostale sintetisane TiO₂ nanoprahove dopirane jonima W(VI) može biti i posledica najveće količine NaCl u tom uzorku, što je potvrđeno rezultatima XRD merenja, a koji ukazuju na viši sadržaj NaCl u uzorcima

koji sadrže manje od 0,3 mol% jona W(VI). Uloga natrijuma u TiO₂ fotokatalizatorima nije dovojno pojašnjena u literaturi. U velikom broju istraživanja je prihvaćena pretpostavka da joni natrijuma deluju kao centri rekombinacije parova e⁻ i h⁺ i na taj način smanjuju efikasnost fotokatalizatora. Nasuprot tome, Xie i dr. (2016) sugerišu da joni natrijuma ne deluju kao centri rekombinacije, iako na površini fotokatalizatora nastaju Ti-O-Na veze, kao i to da pomenuti joni mogu da inhibiraju kristalizaciju anatas-faze i/ili poboljšaju formiranje drugih faza TiO₂, kao što su brukitna faza ili natrijum-titanatne strukture. Takođe, neki autori konstatuju da dodatak natrijumovih jona može da prouzrokuje nastanak dodatne količine •OH-radikala i O₂⁻ na površini fotokatalizatora, povećavajući na taj način efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje, ali povećanje u velikoj meri zavisi od količine natrijuma (Yang i dr., 2013). U svim sintetisanim TiO₂ nanoprahovima dopiranim W(VI)-jonima nađeno je prisustvo nekih struktura sa natrijumom, što se na osnovu Ramanovog moda na ~270 cm⁻¹ pripisuje Ti-O-Na vibracijama. Takođe, ustanovljeno je prisustvo Na_xTiO₂ faza u nanoprahovima na osnovu XRD i Ramanovih merenja. Međutim, njen uticaj na fotokatalitičku razgradnju se ne može definisati sa velikom sigurnošću.

U cilju ispitivanja uticaja sadržaja natrijuma na fotokatalitičku razgradnju AMI, u odsustvu uticaja dopiranja jonima W(VI), ispitana je aktivnost dva nanopraha čistog TiO₂ (TW0 i TA7) i dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima dobijenim primenom TW04 i P25 (slika 4.79). Nanoprahovi TW0 i TA7, kao što je navedeno u odeljku 3.2, su sintetisani na različite načine i analizom Ramanovih spektara nađeno je prisustvo natrijum-titanatnih struktura u uzorku TA7, dok u uzorku TW0 nije. Rezultati prikazani na slici 4.79 pokazuju da je adsorpcija AMI na TW0 i TA7 veoma slična, kao i to, da je postignuta nešto veća efikasnost fotorazgradnje AMI u prisustvu TA7 u odnosu na TW0 i P25, pri istim eksperimentalnim uslovima. S druge strane, ranija istraživanja pokazuju da se u fotokatalitičkoj razgradnji metoprolol-tartarata, TA7 pokazao kao manje efikasan u poređenju sa P25 i uzorkom čistog TiO₂ koji po sintezi u potpunosti odgovara uzorku TW0 (Golubović i dr., 2013). Dobijeni rezultati ukazuju na to, da prisustvo natrijuma ima pozitivan uticaj na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje AMI primenom SSZ, što može biti posledica boljeg transfera elektrona (Yang i dr., 2013). U svakom slučaju, prisustvo natrijuma ima manje značajnu ulogu u povećanju efikasnosti razgradnje u odnosu na dopiranje jonima

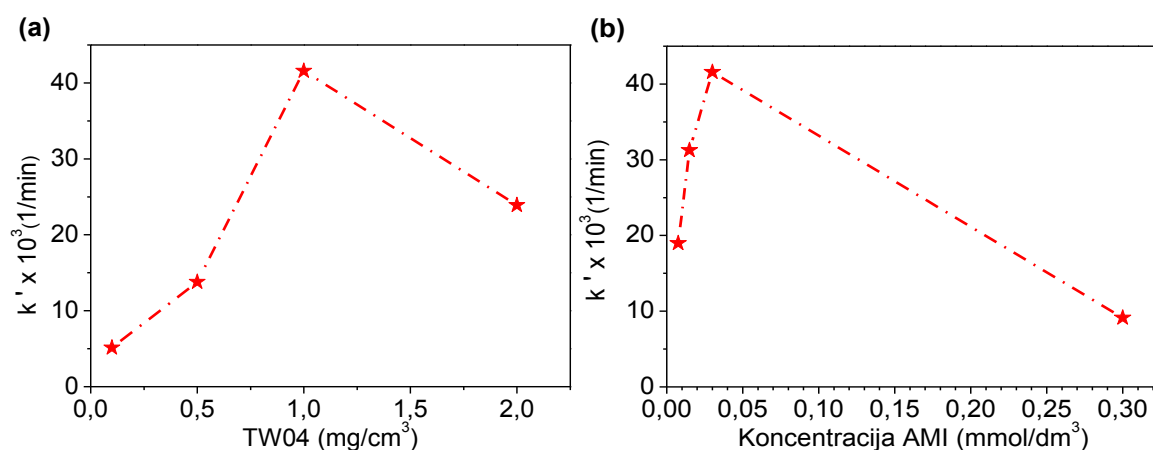
W(VI), što je potvrđeno poređenjem efikasnosti TA7 sa efikasnošću TW04. Isti zaključak se može doneti ako se upoređi efikasnost TA7 i svih ostalih TiO₂ nanoprahova dopiranih jonima W(VI) (slika 4.77a).



Slika 4.79. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI (0,03 mmol/dm³) u prisustvu sintetisanih nanoprahova od čistog TiO₂ (TW0 and TA7), P25 i TW04 (1,0 mg/cm³), primenom SSZ i pri pH 5,0

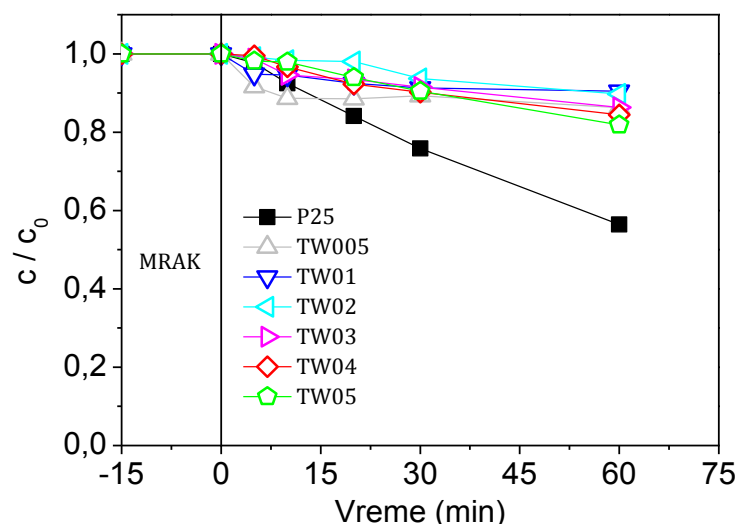
S obzirom da se TW04 pokazao kao najefikasniji u razgradnji AMI, ispitan je i uticaj masene koncentracije TW04 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.80a. Kao što se može videti, efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI raste sa povećanjem masene koncentracije TW04 do 1,0 mg/cm³ u ispitanom opsegu od 0,1 do 2,0 mg/cm³, da bi pri koncentraciji od 2,0 mg/cm³ konstanta brzine razgradnje bila znatno niža. Povećanje konstante brzine fotokatalitičke razgradnje sa povećanjem masene koncentracije fotokatalizatora je, verovatno, posledica povećanja broja aktivnih mesta na površini fotokatalizatora. S druge strane, pri višim koncentracijama od optimalne, smanjuje se prodiranje zračenja kroz suspenziju, a takođe povećava se mogućnost odbijanja zračenja, što vodi ka smanjenju efikasnosti fotokatalitičke razgradnje (Sornalingam i dr., 2016). Imajući u vidu da je početna koncentracija supstrata veoma važan faktor koji može u velikoj meri da utiče na proces fotokatalitičke razgradnje (Sarkar i dr., 2014), početna koncentracija AMI je varirana u opsegu od 0,0075 do 0,30 mmol/dm³. Dobijeni rezultati, prikazani na slici 4.80b ukazuju na to da se sa povećanjem početne koncentracije AMI do 0,03 mmol/dm³ efikasnost fotokatalitičke razgradnje povećava, dok je pri najvećoj ispitanoj koncentraciji (0,30 mmol/dm³) konstanta brzine

razgradnje bila znatno manja. Naime, brzina razgradnje u velikoj meri zavisi od broja molekula ispitivanog jedinjenja na površini fotokatalizatora (Sarkar i dr., 2014). Sa povećanjem koncentracije AMI raste iskorišćenost aktivnih mesta, a samim tim i brzina razgradnje sve do optimalne vrednosti. Sa daljim povećanjem koncentracije supstrata povećava se takmičenje za aktivna mesta na fotokatalizatoru, između supstrata i intermedijera koji nastaju tokom procesa razgradnje, što za posledicu može imati smanjenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje (Sarkar i dr., 2014).



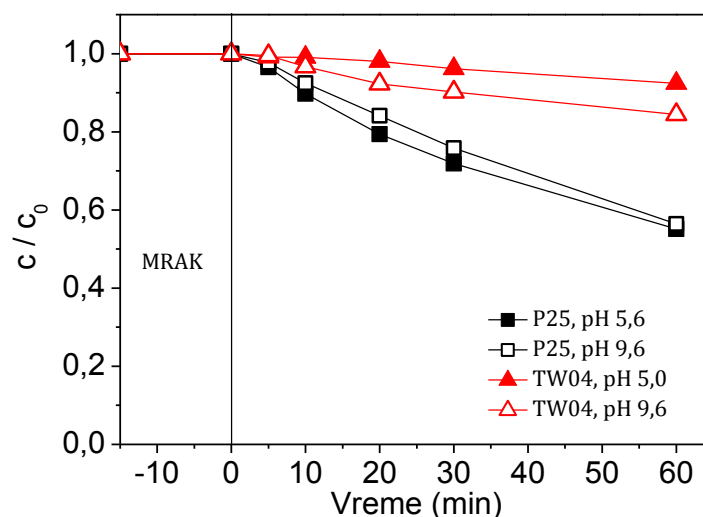
Slika 4.80. Uticaj masene koncentracije TW04 (a) i početne koncentracije AMI (b) na konstantu brzine razgradnje izračunate za prvih 20 min ozračivanja primenom SSZ i pri pH 5,0

Veoma važan faktor od koga može u velikoj meri da zavisi efikasnost fotokatalitičke razgradnje je uticaj vrste supstrata i zato je u ovom radu ispitana efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP u prisustvu sintetisanih TiO₂ nanoprahova dopiranih jonima W(VI) i primenom SSZ (slika 4.81). Kao što se može videti, TiO₂ nanoprahovi dopirani W(VI)-jonima pokazali su manju fotokatalitičku aktivnost u razgradnji ALP u odnosu na P25. Takođe, veoma značajno je zapaziti i da ne dolazi do adsorpcije ALP ni na sintetisanim fotokatalizatorima ni na P25, za razliku od AMI. Ovakva pojava se i mogla očekivati, s obzirom na pK_a vrednosti ALP, koje ukazuju na to da je ALP neutralan pri pH-vrednostima višim od 4,4. Stoga su i eksperimenti fotokatalitičke razgradnje izvođeni pri pH 9,6.



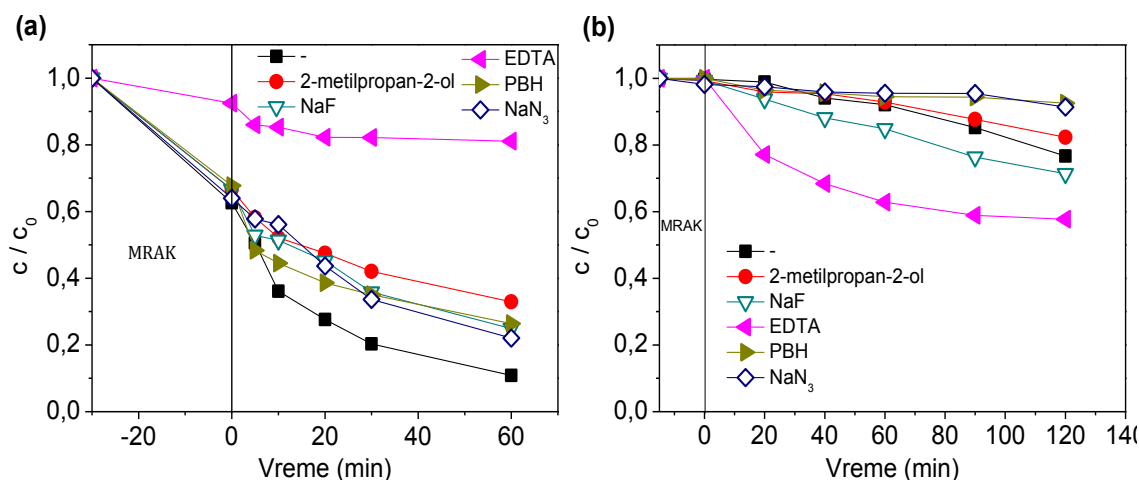
Slika 4.81. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TiO_2 nanoprahova dopiranih W(VI) i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom SSZ i pri pH 9,6

Da bi se ispitaio uticaj pH na efikasnost razgradnje ALP, efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP u prisustvu TW04 upoređena je na dve različite pH-vrednosti (5,0 i 9,6) primenom SSZ (slika 4.82). Na osnovu dobijenih kinetičkih krivih može se videti da je efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom TW04 manja u odnosu na proces primenom P25 na obe ispitane pH-vrednosti, što ukazuje na značaj uticaja strukture ispitivanog supstrata. Dobijeni rezultati pokazuju nešto veću efikasnost razgradnje primenom TW04 pri pH 9,6, pri čemu je uklonjeno 15,6% ALP, dok je pri pH 5,0 uklonjeno svega 7,6% ALP. S druge strane, efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom P25 je u početnom periodu bila nešto veća pri pH 5,6 u odnosu na sistem pri pH 9,6; međutim, nakon 60 min ozračivanja, efikasnost fotokatalitičke razgradnje na obe pH-vrednosti je bila praktično ista. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su modifikacijom osobina TiO_2 , koja je uzrokovana dopiranjem jonima W(VI), dobijeni fotokatalizatori efikasniji u razgradnji AMI primenom SSZ.



Slika 4.82. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu TW04 i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) pri različitim pH i primenom SSZ

U cilju određivanja eventualnih razlika u mehanizmu fotokatalitičke razgradnje AMI i ALP u prisustvu TW04 kao fotokatalizatora i primenom SSZ, u reakcionu suspenziju pri pH 5,0 su dodavani različiti hvatači (slika 4.83).

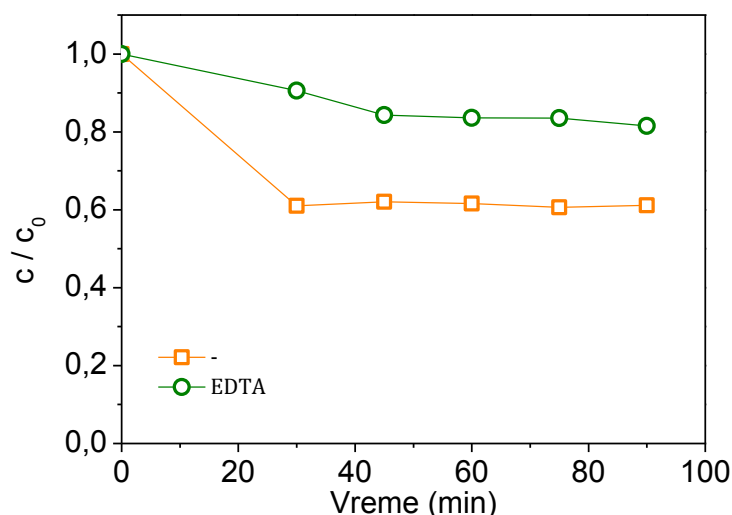


Slika 4.83. Uticaj prisustva različitih hvatača ($1,0 \text{ mmol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) (a) i ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) (b) u prisustvu TW04 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) pri pH 5,0 i primenom SSZ

Poznato je da se kao hvatač $^1\text{O}_2$ upotrebljava NaN_3 , dok se kao dobar hvatač O_2^- pokazao *p*-benzohinon (Sin i dr., 2013b; Zhao i dr., 2013). Pored toga, kao hvatač $\cdot\text{OH}$ -radikala, često se, pored etanola, upotrebljava 2-metilpropan-2-ol (Chen i dr., 2005; Lu i dr., 2015), dok fluoridni joni imaju sklonost da se jako adsorbuju na površini TiO_2 i samim tim koncentracija površinski adsorbovanih $\cdot\text{OH}$ -radikala se

može kontrolisati izmenom sa jonima fluorida (Calza i Pelizzetti, 2001). Takođe, pored navedenih hvatača radikala, kao hvatač h^+ najčešće se upotrebljava EDTA (Benalioua i dr., 2015; Lu i dr., 2015).

Dobijeni rezultati u slučaju fotokatalitičke razgradnje AMI, prikazani na slici 4.83a, pokazuju da je inhibicija razgradnje nađena u prisustvu svih ispitanih hvatača. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da $\bullet OH$ -radikali imaju važnu ulogu u fotokatalitičkoj razgradnji AMI, što je potvrđeno najizrazitijom inhibicijom razgradnje za oko 20% u prisustvu 2-metilpropan-2-ola. Međutim, adsorbovani $\bullet OH$ -radikali su u manjoj meri uključeni u proces razgradnje AMI što se može zaključiti na osnovu smanjenja efikasnosti fotorazgradnje u prisustvu NaF za oko 10%. Takođe, prikazani rezultati pokazuju da je adsorpcija AMI na TW04 znatno smanjena u prisustvu EDTA. To se može objasniti adsorpcijom samog EDTA na površini fotokatalizatora što, verovatno, smanjuje broj aktivnih mesta na površini fotokatalizatora i posledično se smanjuje i efikasnost razgradnje. Labaran i Vohra (2014) su pokazali da EDTA ima tendenciju da se adsorbuje i nađeno je da adsorpcija raste sa smanjenjem pH sa 12 na 4. Takođe, na slici 4.84 je prikazana adsorpcija AMI u mraku pri pH 5,0 u prisustvu i odsustvu EDTA i dobijeni rezultati pokazuju da adsorpcija AMI kontinualno raste u mraku u ispitanom periodu vremena, što je verovatno posledica postepene desorpcije EDTA. Dobijeni rezultati pokazuju da je inhibicija fotorazgradnje AMI u prisustvu EDTA moguća posledica smanjene adsorpcije AMI u prisustvu pomenutog hvatača. Benalioua i dr. (2015) su došli do veoma sličnih rezultata, gde je nađeno da se dodatkom EDTA smanjuje kako adsorpcija, tako i obezbojavanje ispitane boje. Pored toga, na osnovu inhibicije fotorazgradnje AMI u prisustvu NaN_3 i *p*-benzohinona može se zaključiti da 1O_2 i $O_2^{\bullet -}$ delimično učestvuju u procesu fotokatalitičke razgradnje AMI.

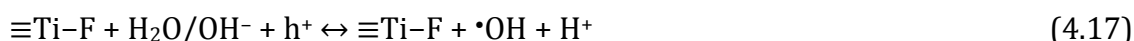
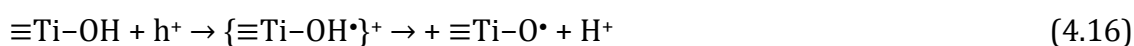


Slika 4.84. Adsorpcija AMI (0,03 mmol/dm³) na površini TW04 (1,0 mg/cm³) u mraku u prisustvu/odsustvu EDTA (1,0 mmol/dm³)

S druge strane, u slučaju ALP (slika 4.83b) situacija je znatno drugačija. Naime, dodatak EDTA i NaF je doveo do povećanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje ALP, pri čemu je ovo povećanje izraženije u prisustvu EDTA. Uz NaF uklonjeno je 28,7% ALP, dok je uz dodatak EDTA procenat uklonjenog ALP iznosio 42,3% za 120 min ozračivanja. Naime, fotorazgradnja ALP u prisustvu EDTA i NaF je 1,8 odnosno, 1,2 puta veća u poređenju sa sistemom bez dodatka hvatača. Povećana fotokatalitička efikasnost uz dodatak EDTA nađena je i u fotorazgradnji indikatora metil-oranža (Pastrana-Martínez i dr., 2013). Objašnjenje za ovakve rezultate može se naći u reakciji između EDTA i fotogenerisanih h⁺, što smanjuje moguću rekombinaciju parova e⁻-h⁺. Samim tim, više elektrona biva slobodno za reakciju redukcije organskih polutanata (Pastrana-Martínez i dr., 2013) ili za reakciju sa kiseonikom iz koje nastaje dodatna količina O₂^{•-}. Nastali O₂^{•-} mogu dalje da učestvuju u procesu razgradnje organskih polutanata kroz direktnu reakciju ili reakciju sa molekulima vode, pri čemu nastaje veća količina •OH-radikala (Benalioua i dr., 2015). Pored toga, povećanje efikasnosti razgradnje ALP sa dodatkom NaF može se objasniti adsorpcijom jona fluorida na površini TiO₂, kao što je prikazano sledećom reakcijom 4.15 (Chen i dr., 2005):



Fotorazgradnja može u velikoj meri da zavisi od pokrivenosti površine fotokatalizatora sa $\equiv\text{Ti-F}$ vrstama, s obzirom da se opadanjem količine $\equiv\text{Ti-OH}$ smanjuje mogućnost „hvatanja” h^+ (reakcija 4.16). Na taj način povećanje efikasnosti razgradnje ALP u prisustvu NaF može pripisati ili direktnoj oksidaciji h^+ ili povećanom nastajanju slobodnih $\bullet\text{OH}$ -radikala (reakcija 4.17), s obzirom da je u prisustvu NaF nastanak adsorbovanih $\bullet\text{OH}$ -radikala inhibiran (Minero i dr., 2000; Chen i dr., 2005).



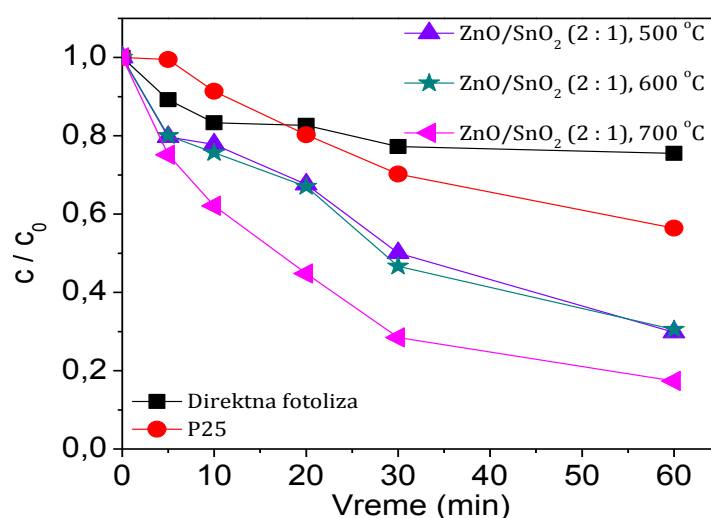
Dodatak ostalih hvatača je takođe imao uticaj na efikasnost razgradnje ALP, ali je ovaj uticaj bio inhibitori. Tako, u prisustvu *p*-benzohinona i NaN_3 je uklonjeno 7,5, odnosno 8,6% ALP, nakon 120 min ozračivanja, što ukazuje na to da se proces fotokatalitičke razgradnje ALP delimično odvija i putem reakcije sa $^1\text{O}_2$ i $\text{O}_2^{\bullet-}$. Dodatak 2-metilpropan-2-ol je doveo do najmanje inhibicije razgradnje, pri čemu je u prisustvu 2-metilpropan-2-ol uklonjeno 17,7%, dok je u odusustvu hvatača, nakon 120 min ozračivanja razgrađeno 23,3% ALP, što ukazuje na to da je reakcija sa $\bullet\text{OH}$ -radikalima izražena u maloj meri. Slični rezultati su nađeni u fotorazgradnji fenola primenom fotokatalizatora TiO_2 dopiranog sumporom (Devi i Kavitha, 2014).

4.3.2. Efikasnost mešanih binarnih cink-kalaj-oksida nanoprahova

(Ivetić i dr., 2016)

Fotokatalitička aktivnost mešanih ZnO/SnO_2 fotokatalizatora ispitana je u fotokatalitičkoj razgradnji AMI i ALP primenom SSZ. Na slici 4.85 prikazani su rezultati fotokatalitičke razgradnje AMI primenom ZnO/SnO_2 (2 : 1), kalciniranih na tri različite temperature (500, 600 i 700 °C) i na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se primenom mešanih fotokatalizatora povećala efikasnost razgradnje u poređenju sa rezultatima razgradnje primenom P25 kao fotokatalizatora. Kao najefikasniji pokazao se ZnO/SnO_2 (2 : 1) kalcinisan na 700 °C, čijom primenom se razgradilo 82,6% AMI nakon 60 min ozračivanja. Ovo povećanje efikasnosti može biti

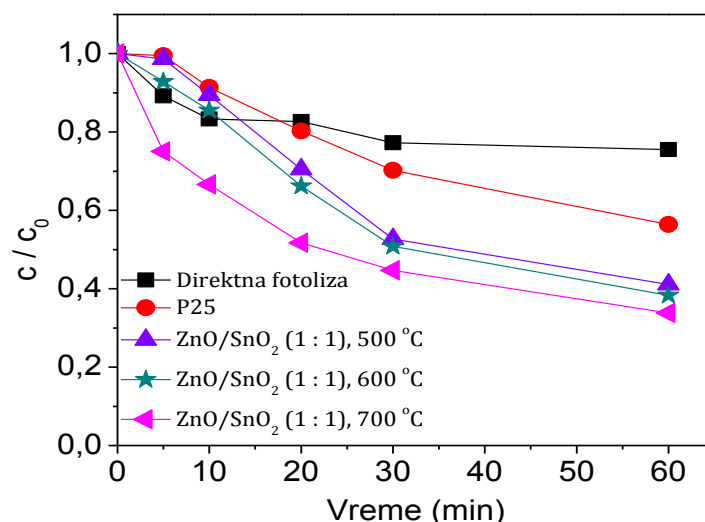
posledica boljeg razdvajanja naelektrisanja e^- i h^+ , odnosno smanjenja rekombinacije u slučaju mešanih binarnih cink-kalaj-oksidnih nanoprahova. Pored toga, temperatura kalcinacije može da ima uticaj na veličinu čestica fotokatalizatora, a samim tim i na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje (Pardeshi i Patil, 2009). Na osnovu dobijenih kinetičkih krivih može se videti pozitivan uticaj povećanja temperature kalcinacije. Naime, pri 500 i 600 °C uticaj temperature nije izražen u velikoj meri, međutim, sa povećanjem temperature kalcinacije na 700 °C, efikasnost procesa razgradnje se znatno povećala.



Slika 4.85. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO/SnO_2 (2 : 1) fotokatalizatora, kao i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom SSZ

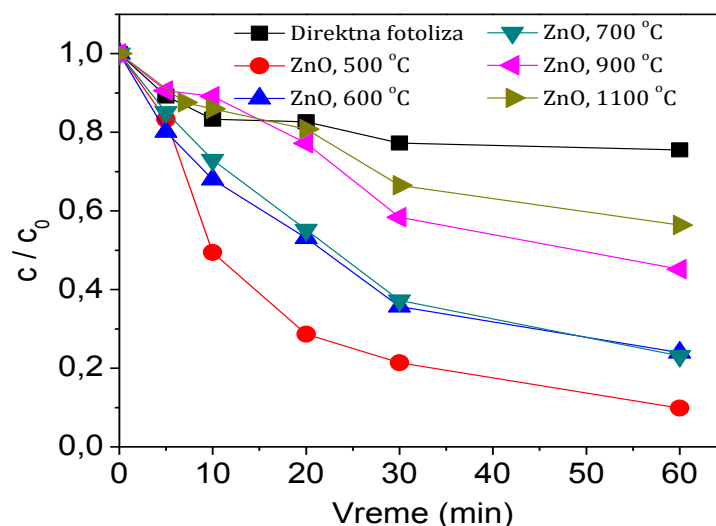
Pored temperature kalcinacije, molarni odnos oksida ZnO i SnO_2 predstavlja faktor koji može u velikoj meri da utiče na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora. U tom smislu, ispitana je i fotokatalitička razgradnja AMI primenom ZnO/SnO_2 (1 : 1) fotokatalizatora pri istim eksperimentalnim uslovima (slika 4.86). Kao što se sa slike može videti, efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI primenom mešanih ZnO/SnO_2 (1 : 1) fotokatalizatora kalciniranih na tri različite temperature (500, 600 i 700 °C) i u ovom slučaju je znatno veća od efikasnosti razgradnje primenom P25. Kao najefikasniji se pokazao ZnO/SnO_2 (1 : 1) kalcinisan na 700 °C i nakon 60 min ozračivanja uklonjeno 66,2 % AMI. Isto tako, kao i u prethodno prikazanim rezultatima, direktna fotoliza AMI pokazala je najmanju efikasnost (slika 4.85). Na osnovu postignutih rezultata očigledan je pozitivan uticaj povećanja temperature kalcinacije na efikasnost mešanih binarnih nanoprahova u fotokatalitičkoj razgradnji

AMI, mada pozitivan uticaj nije izražen u tolikoj meri, kao u slučaju ZnO/SnO₂ u molarnom odnosu oksida 2 : 1.



Slika 4.86. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje AMI (0,03 mmol/dm³) u prisustvu ZnO/SnO₂ (1 : 1) fotokatalizatora, kao i P25 (1,0 mg/cm³) primenom SSZ

Ispitan je i uticaj temperature kalcinacije (u opsegu temperatura od 500 do 1100 °C) na efikasnost delovanja čistog ZnO u fotokatalitičkoj razgradnji AMI primenom SSZ i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.87.



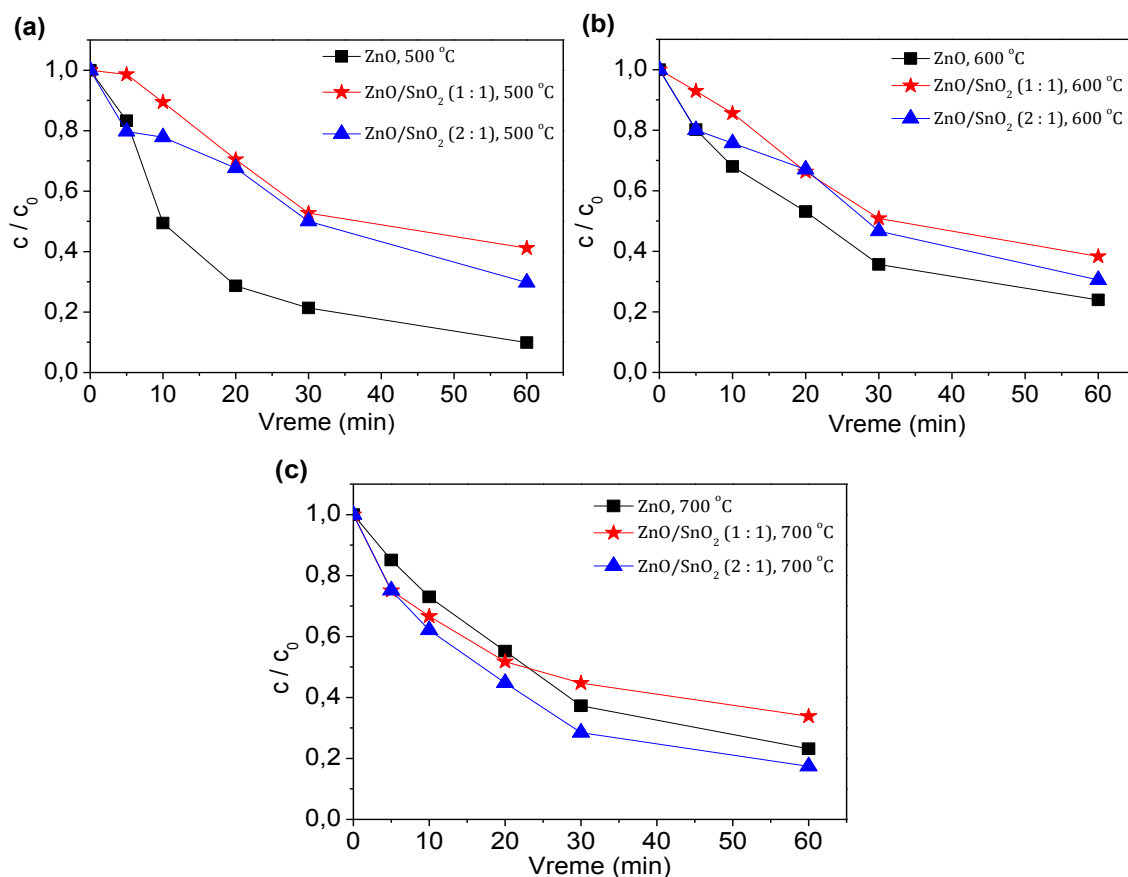
Slika 4.87. Uticaj temperature kalcinacije na efikasnost ZnO (1,0 mg/cm³) u fotokatalitičkoj razgradnji AMI (0,03 mmol/dm³) primenom SSZ

Prema dobijenim rezultatima najveća efikasnost razgradnje AMI postignuta je primenom ZnO kalcinisanog na 500 °C. Skoro istu fotokatalitičku aktivnost su pokazali ZnO nanoprahovi kalcinisani na 600 i 700 °C, s tim da je u početnom periodu

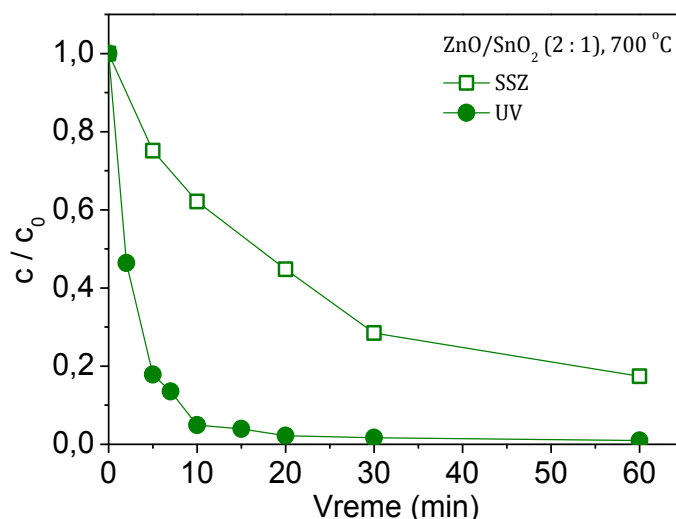
razgradnje ZnO kalcinisan na 600 °C pokazao nešto veću aktivnost. Pored toga, u prisustvu ZnO nanoprahova kalciniranih na 600 i 700 °C smanjena je efikasnost razgradnje AMI u odnosu na ZnO koji je kalcinisan na 500 °C, a sa daljim povećanjem temperature kalcinacije na 900 i 1100 °C efikasnost razgradnje AMI se znatno smanjila. Smanjenje fotokatalitičke aktivnosti ispitanih ZnO nanoprahova verovatno je posledica promena u morfologiji i veličini čestica ZnO, a koje nastaju povećanjem temperature kalcinacije. Promena temperature kalcinacije može uzrokovati promene u kristalnoj strukturi i time posledično i u veličini čestica, što je direktno u vezi sa specifičnom površinom fotokatalizatora i samim tim sa njegovom fotokatalitičkom aktivnošću (Ahmed i dr., 2010).

Da bi se bolje uočio uticaj mešanja oksida na efikasnost procesa fotokatalitičke razgradnje AMI, upoređeni su rezultati dobijeni primenom čistog ZnO, kao i ZnO/SnO₂ u dva molarna odnosa kalcinirana na tri različite temperature (slika 4.88). Mešanje dva poluprovodnika generalno ograničava rast kristala oba oksida. Hamrouni i dr. (2014) su pokazali da su srednje veličine čestica ZnO i SnO₂ veće kod pojedinačnih oksida, nego u mešanim ZnO/SnO₂ nanoprahovima na istoj temperaturi kalcinacije i samim tim se očekuje da specifična površina mešanih oksida bude veća u odnosu na ZnO. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.88 se može doneti zaključak da je pozitivan uticaj mešanja oksida primećen pri molarnom odnosu 2 : 1 i na temperaturi kalcinacije od 700 °C.

U cilju proučavanja uticaja vrste zračenja na razgradnju AMI, ispitana je efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI pod dejstvom SSZ i UV zračenja u prisustvu fotokatalizatora ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C, koji se pokazao kao najefikasniji na osnovu rezultata prikazanih na slikama 4.85 i 4.86. Prema dobijenim rezultatima (slika 4.89), nađeno je da je supstrat skoro potpuno uklonjen primenom UV zračenja nakon 30 min ozračivanja (98,3%), dok je primenom SSZ fotorazgradnja sporija i nakon 30 min razgradilo se 71,5%, a nakon 60 min oko 82,6% AMI. Bolja efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI primenom UV zračenja je verovatno posledica dominantne apsorpcije ZnO i SnO₂ u UV oblasti zračenja. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata se može steći prilično jasna slika o tome da, iako je primenom UV zračenja fotokatalitička razgradnja AMI znatno efikasnija (1,4 puta), primenom SSZ, uz manje uložene energije, postignut je zadovoljavajući stepen razgradnje AMI.



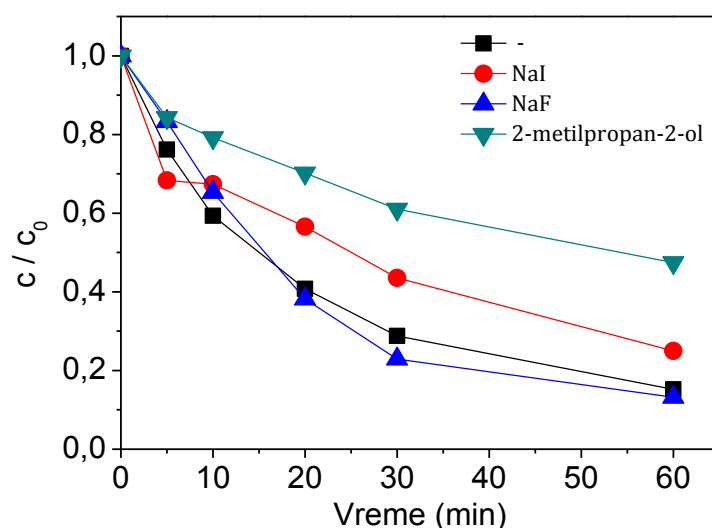
Slika 4.88. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom čistog ZnO i mešanih ZnO/SnO₂ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) na tri temperature kalcinacije: 500 °C (a); 600 °C (b); i 700 °C (c) primenom SSZ



Slika 4.89. Uticaj vrste zračenja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO/SnO₂ (2:1), 700 °C ($1,0 \text{ mg/cm}^3$)

Da bi se ispitaio mehanizam fotokatalitičke razgradnje AMI u prisustvu fotokatalizatora ZnO/SnO₂ (2:1), 700 °C primenom SSZ, izvedeni su eksperimenti fotokatalitičke razgradnje AMI sa dodatkom hvatača radikala/šupljina. Kao hvatač

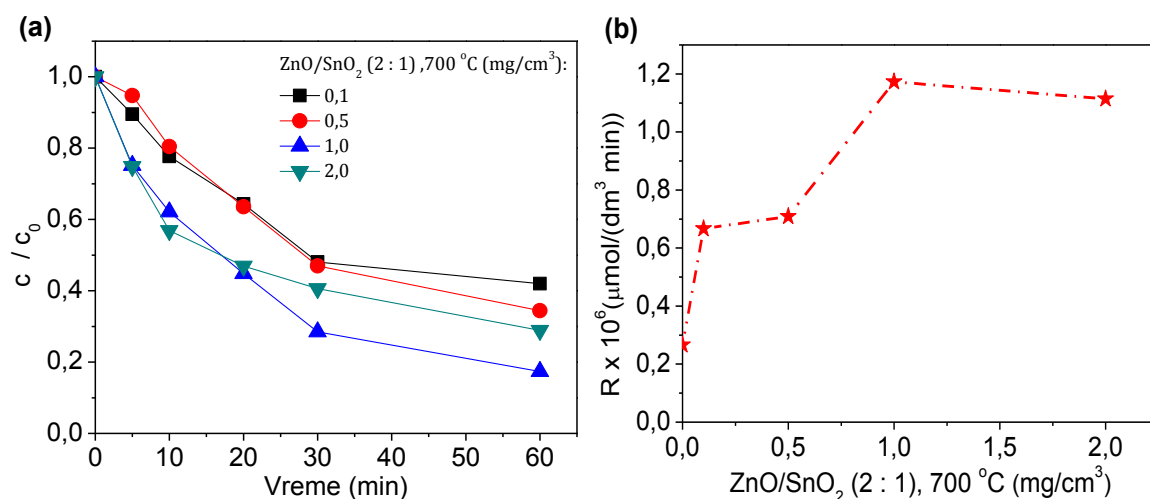
•OH-radikala upotrebljen je 2-metilpropan-2-ol, zatim NaI kao hvatač adsorbovanih •OH-radikala i šupljina, dok je u cilju ispitivanja uticaja adsorbovanih •OH-radikala na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI, upotrebljen NaF. Dobijeni rezultati prikazani na slici 4.90 ukazuju da je dodatak NaI doveo do delimične inhibicije fotokatalitičke razgradnje AMI. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se razgradnja AMI najverovatnije dominantno odvija u rastvoru. S druge strane, prisustvo 2-metilpropan-2-ola pokazuje veći inhibitorijski efekat od NaI, čime je dokazano da se reakcija fotokatalitičke razgradnje AMI odvija uglavnom preko slobodnih •OH-radikala, dok šupljine i adsorbovani •OH-radikali imaju sekundarnu ulogu. Međutim, u prisustvu NaF fotokatalitička razgradnja AMI nije inhibirana, čime je potvrđeno da se reakcija dominantno odvija putem interakcije sa •OH-radikalima, koji su slobodni u rastvoru, kao i putem reakcije sa šupljinama.



Slika 4.90. Uticaj hvatača radikala/šupljina ($3,0 \text{ mmol/dm}^3$) na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$)

U cilju određivanja optimalne masene koncentracije ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$, ispitan je uticaj masene koncentracije ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$ u opsegu od $0,1$ do $2,0 \text{ mg/cm}^3$ na kinetiku fotokatalitičke razgradnje AMI (slika 4.91). Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da optimalna masena koncentracija fotokatalizatora iznosi $1,0 \text{ mg/cm}^3$. Sa povećanjem masene koncentracije fotokatalizatora, povećava se efikasnost procesa razgradnje do $1,0 \text{ mg/cm}^3$, a nakon toga, pri masenoj koncentraciji od $2,0 \text{ mg/cm}^3$, efikasnost procesa razgradnje se smanjila. U tabeli 4.11

su prikazane vrednosti za konstantu brzine reakcije, brzinu razgradnje AMI, kao i odgovarajuće koeficijente korelacije.



Slika 4.91. Uticaj masene koncentracije ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI (0,03 mmol/dm³) (a) i zavisnost brzine razgradnje od masene koncentracije ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C, izračunate za prvih 20 min ozračivanja (b)

Tabela 4.11. Uticaj masene koncentracije ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C na kinetiku fotokatalitičke razgradnje AMI (0,03 mmol/dm³) primenom SSZ

Masena koncentracija ZnO/SnO ₂ (2 : 1), 700 °C (mg/cm ³)	$k^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^6$ (μmol/(dm ³ min))	r^c
0	0,900	0,27	0,861
0,1	2,22	0,67	0,997
0,5	2,36	0,71	0,991
1,0	3,91	1,17	0,991
2,0	3,71	1,11	0,962

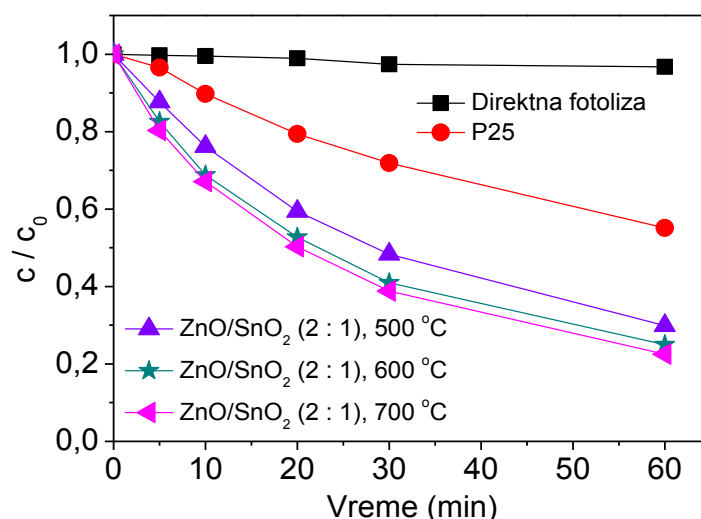
^a Konstanta brzine reakcije (k) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

^c Koeficijent korelacije.

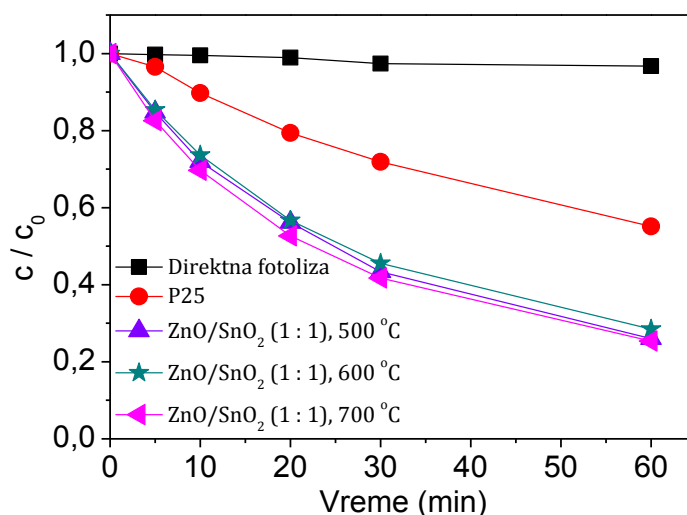
Da bi se ispitaio uticaj vrste supstrata, efikasnost sintetisanih mešanih ZnO/SnO₂ fotokatalizatora, pored fotokatalitičke razgradnje AMI, ispitana je i pri fotokatalitičkoj razgradnji ALP. Ispitana je fotokatalitička efikasnost ZnO/SnO₂ (2 : 1) fotokatalizatora, kalciniranih na tri različite temperature (500, 600 i 700 °C) (slika 4.92). Na osnovu dobijenih rezultata zaključak je da su mešani ZnO/SnO₂ (2 : 1) fotokatalizatori pokazali bolju fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa rezultatima dobijenim primenom P25. Pored toga, može se videti da se sa povećanjem temperature kalcinacije u maloj meri povećava njihova efikasnost i kao najefikasniji pokazao se ZnO/SnO₂ (2 : 1) kalcinisan na 700 °C, čijom primenom se razgradilo

77,5% ALP, nakon 60 min ozračivanja. Isto tako, ako se uporede rezultati fotokatalitičke razgradnje AMI (slika 4.85) sa rezultatima razgradnje ALP (slika 4.92), ZnO/SnO₂ (2 : 1) kalcinisan na 500 °C pokazao je skoro istu aktivnost u fotokatalitičkoj razgradnji oba supstrata, nešto veća efikasnost razgradnje ALP je postignuta primenom ZnO/SnO₂ (2 : 1) kalcinisanog na 600 °C, dok se ZnO/SnO₂ (2 : 1) kalcinisan na 700 °C pokazao kao efikasniji u razgradnji AMI.



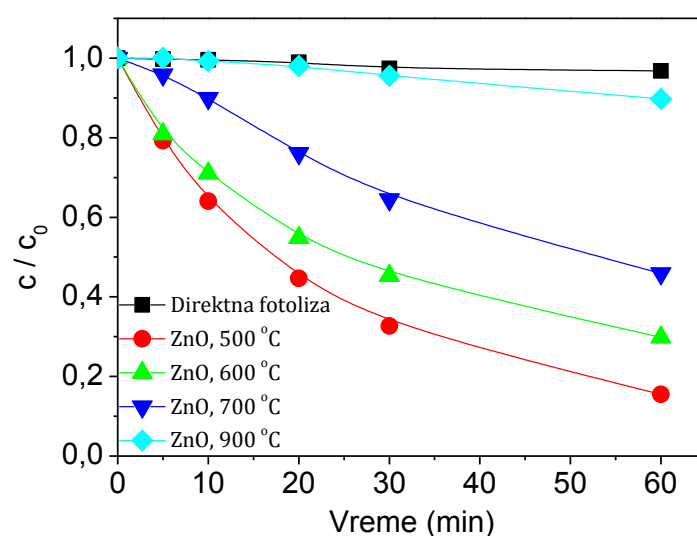
Slika 4.92. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) u prisustvu ZnO/SnO₂ (2 : 1) fotokatalizatora, kao i P25 (1,0 mg/cm³) i primenom SSZ

Isto tako, ispitana je efikasnost fotokatalitičke razgradnje ZnO/SnO₂ (1 : 1), a u cilju proučavanja uticaja molarnog odnosa polaznih oksida ZnO i SnO₂ na efikasnost razgradnje ALP (slika 4.93). Kao što se može videti, mešani ZnO/SnO₂ (1 : 1) pokazuju znatno veću efikasnost u fotokatalitičkoj razgradnji ALP u poređenju sa P25. Uticaj temperature kalcinacije je u manjoj meri izražen, u odnosu na uticaj koji je temperatura kalcinacije imala u slučaju fotokatalizatora ZnO/SnO₂ (2 : 1). Ipak, među ZnO/SnO₂ (1 : 1), kao najefikasniji pokazao se i ovom slučaju ZnO/SnO₂ (1 : 1) kalcinisan na 700 °C, čijom primenom je uklonjeno 74,6% ALP za 60 min ozračivanja. Ako se uporede rezultati fotokatalitičke razgradnje ALP (slika 4.93) i AMI (slika 4.86) može se videti da su svi ispitani ZnO/SnO₂ (1 : 1) pokazali nešto veću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji ALP primenom SSZ.



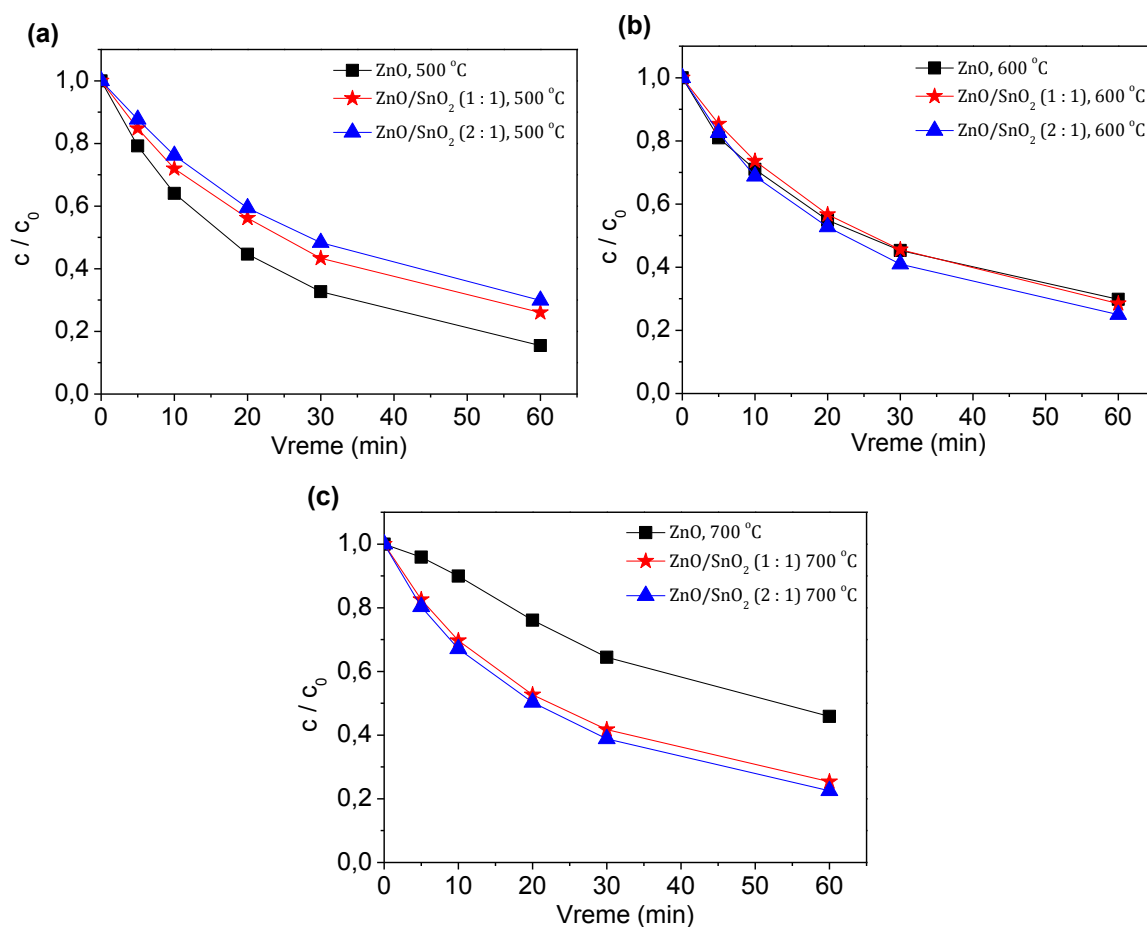
Slika 4.93. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO/SnO_2 (1 : 1) fotokatalizatora, kao i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) i primenom SSZ

Kao i u slučaju AMI, ispitana je efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP primenom čistog ZnO, kalcinisanog na različitim temperaturama (slika 4.94). Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da se, kao i u slučaju fotokatalitičke razgradnje AMI, sa porastom temperature kalcinacije smanjuje fotokatalitička efikasnost ispitanih ZnO fotokatalizatora. Isto tako, upoređujući rezultate fotokatalitičke razgradnje ALP (slika 4.94) i AMI (slika 4.87), može se doći do zaključka da su kalcinisani ZnO pripremljeni pri svim ispitanim temperaturama kalcinacije pokazali nešto veću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji AMI.



Slika 4.94. Uticaj temperature kalcinacije na efikasnost ZnO ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) u fotokatalitičkoj razgradnji ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) primenom SSZ

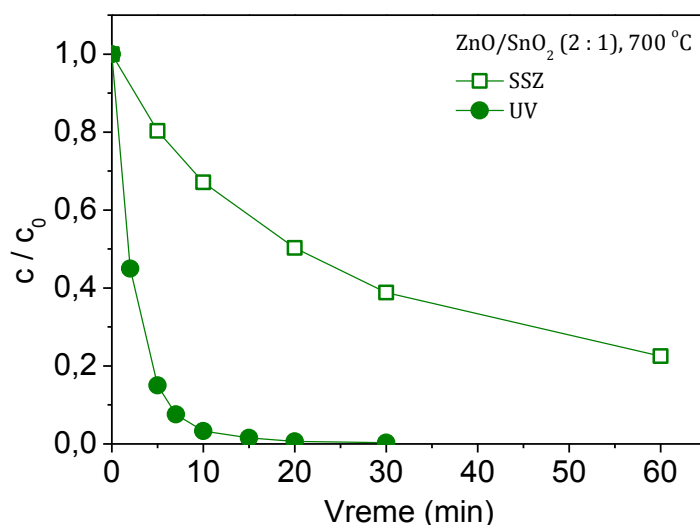
Da bi se bolje uočio uticaj mešanja oksida na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, upoređene su kinetičke krive fotokatalitičke razgradnje ALP primenom čistog ZnO i mešanih ZnO/SnO₂ fotokatalizatora u dva molska odnosa na tri temperature kalcinacije (slika 4.95). Ovako prikazani rezultati pokazuju da je na temperaturi kalcinacije od 500 °C postupak mešanja oksida smanjio efikasnost razgradnje ALP, na 600 °C se već primećuje pozitivan uticaj mešanja, dok je naizraženiji pozitivan uticaj mešanja ZnO i SnO₂ nađen na temperaturi kalcinacije od 700 °C.



Slika 4.95. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) primenom čistog ZnO i mešanih ZnO/SnO₂ (1,0 mg/cm³) na tri temperature kalcinacije: 500 °C (a); 600 °C (b); i 700 °C (c) primenom SSZ

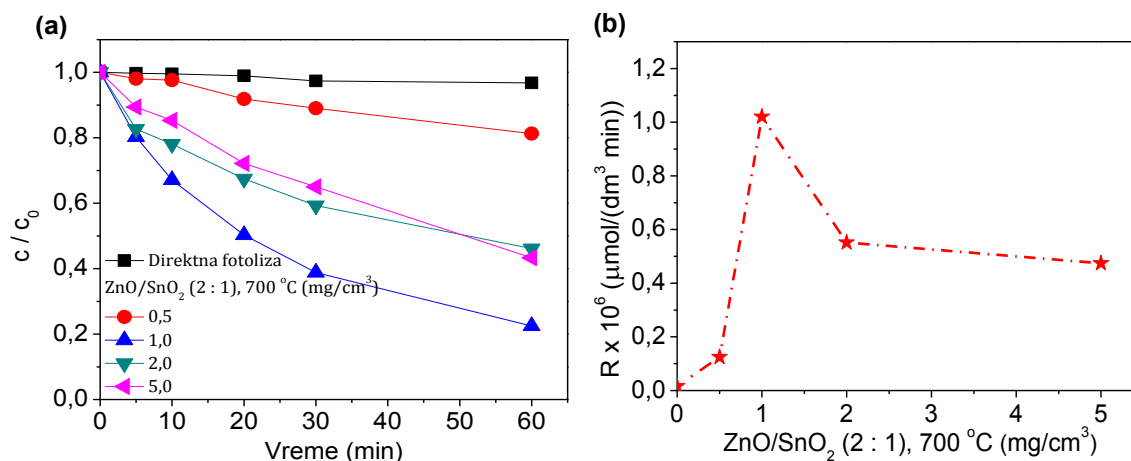
S obzirom da se i u slučaju razgradnje ALP, ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C pokazao kao najefikasniji, ispitan je uticaj vrste zračenja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP i to primenom UV i SSZ i dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.96. Kao što se može videti, primenom UV zračenja, ALP je u potpunosti uklonjen nakon 30 min ozračivanja; međutim, i primenom SSZ postignuta je zadovoljavajuća

efikasnost, što je veoma značajno sa ekonomske tačke gledišta i primenljivosti sistema u realnim uslovima.



Slika 4.96. Uticaj vrste zračenja na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,0 \text{ mg/cm}^3$)

Takođe, ispitan je i uticaj masene koncentracije ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$ u opsegu od $0,5$ do $5,0 \text{ mg/cm}^3$ na kinetiku fotokatalitičke razgradnje ALP primenom SSZ (slika 4.97).



Slika 4.97. Uticaj masene koncentracije ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$ na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) (a) i zavisnost brzine fotokatalitičke razgradnje od masene koncentracije ZnO/SnO_2 (2 : 1), $700 \text{ }^\circ\text{C}$, izračunate za prvih 20 min ozračivanja (b)

Iz dobijenih rezultata se može doneti zaključak da optimalna masena koncentracija fotokatalizatora iznosi $1,0 \text{ mg/cm}^3$. Naime, sa povećanjem masene koncentracije povećava se efikasnost procesa razgradnje do $1,0 \text{ mg/cm}^3$, a nakon

toga, pri masenoj koncentraciji od 2,0 i 5,0 mg/cm³, efikasnost procesa razgradnje ALP se znatno smanjila. U tabeli 4.12 su prikazane vrednosti za konstantu brzine reakcije, brzinu razgradnje ALP, kao i odgovarajuće koeficijente korelacije.

Tabela 4.12. Uticaj masene koncentracije ZnO/SnO₂ (2 : 1), 700 °C na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP (0,03 mmol/dm³) primenom SSZ

Masena koncentracija ZnO/SnO ₂ (2 : 1), 700 °C (mg/cm ³)	$k^a \times 10^2$ (1/min)	$R^b \times 10^6$ (μmol/(dm ³ min))	r^c
0	0,05	0,02	0,997
0,5	0,42	0,12	0,970
1,0	3,39	1,02	0,995
2,0	1,84	0,55	0,964
5,0	1,58	0,47	0,994

^a Konstanta brzine reakcije (k') određena za prvih 20 min ozračivanja.

^b Brzina reakcije (R) određena za prvih 20 min ozračivanja.

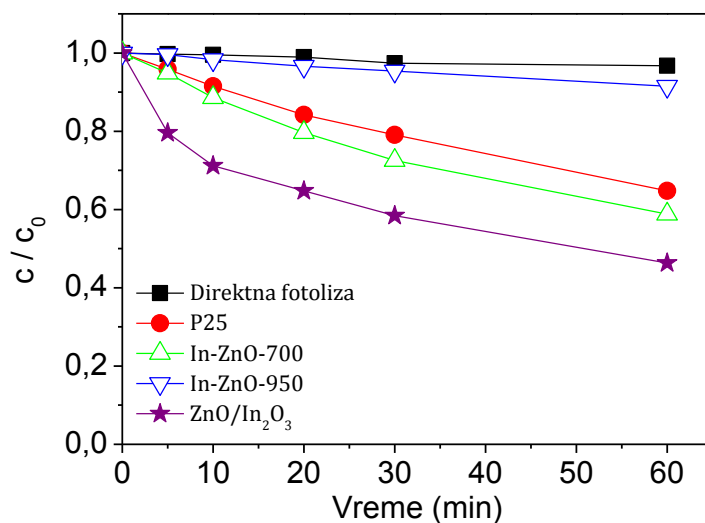
^c Koeficijent korelacije.

4.3.3. Efikasnost indijum-cink-oksida nanoprahova (Ivetić i dr., 2018)

U *Teorijskom delu* je rečeno da je najveći problem prilikom primene ZnO kao fotokatalizatora upravo potreba UV zračenja za ekscitaciju poluprovodnika, kao i pojava fotokorozije. Nabrojani nedostaci mogu se smanjiti dopiranjem ZnO sa različitim katjonima metala, kao što su Mn, Ga, Ag, Cd, Mg i/ili mešanjem sa drugim poluprovodničkim oksidima sa različitim energijama procepa, kao što su ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂, ZnO/CuO, ZnO/Fe₂O₃ i dr. (Martha i dr., 2014). Među svim navedenim oksidima, nađeno je da modifikacija ZnO sa In₂O₃ u velikoj meri povećava njegovu stabilnost, smanjuje veličinu čestica i omogućava bolju kontrolu nad procesom rekombinacije parova e⁻-h⁺, što posledično povećava fotokatalitičku aktivnost (Martha i dr., 2014). Bolja fotokatalitička aktivnost ZnO u prisustvu In₂O₃ može se postići promenom koordinacionog okruženja Zn(II) u kristalnoj rešetki ZnO pomoću stvaranja defekata i/ili dopiranja sa jonima In, gde joni In deluju kao donori (Janotti i Van de Walle, 2009). Donori formiraju novi elektronski nivo unutar energetske procepa i na taj način pomeraju aktivnost fotokatalizatora u vidljivu oblast (Kumar i Rao, 2015). Dopiranje jonima In(III) čini mogućim apsorpciju zračenja iz vidljivog dela spektra, pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu, dok fotogenerisane šupljine ostaju u valentnoj zoni. Pored dopiranja, druga mogućnost poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti ZnO je kuplovanje sa In₂O₃. Naime,

potencijal provodne zone ZnO ($\sim -0,2$ eV) se nalazi ispod provodne zone In_2O_3 ($\sim -0,6$ eV) i valentna zona ZnO (3,0 eV) se nalazi ispod valentne zone In_2O_3 (2,2 eV) u odnosu na SVE. Pod dejstvom zračenja, elektroni se ekscituju iz valentne zone u provodnu zonu In_2O_3 i nakon toga prelaze u provodnu zonu ZnO (Martha i dr., 2014), dok nastale šupljine ostaju u valentnoj zoni In_2O_3 . Na ovaj način se nastali parovi e^-h^+ razdvajaju sa većom efikasnošću, što vodi do povećanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje.

Efikasnost sintetisanih indijum-cink-oksida nanoprahova ispitana je u fotokatalitičkoj razgradnji ALP i ALP primenom SSZ. Naime, ispitan je uticaj promene temperature kalcinacije i koncentracije prekursora na strukturne i morfološke osobine fotokatalizatora i posledično na njihovu fotokatalitičku aktivnost. Dobijeni rezultati fotokatalitičke razgradnje ALP prikazani su na slici 4.98, a rezultati fotokatalitičke razgradnje AMI na slici 4.99.

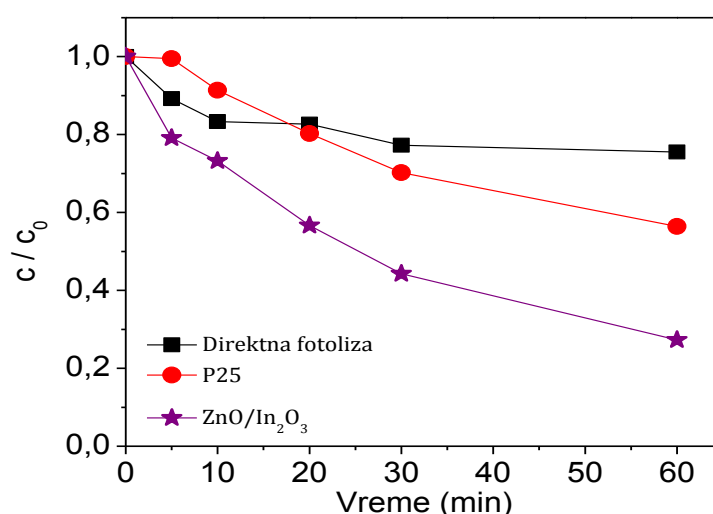


Slika 4.98. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja ALP ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu sintetisanih In-ZnO i $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$ fotokatalizatora, kao i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom SSZ

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.98, može se zaključiti da je fotokatalizator In-ZnO-950 pokazao malu aktivnost u fotokatalitičkoj razgradnji ALP u poređenju sa direktnom fotolizom, dok je fotokatalizator In-ZnO-700 pokazao veću aktivnost primenom SSZ. Ono što je značajno je da je ispitani fotokatalizator In-ZnO-700 pokazao i nešto veću efikasnost od najčešće upotrebljavanog komercijalnog fotokatalizatora P25 i nakon 60 min ozračivanja uklonjeno je 41,2% ALP, dok je primenom P25 uklonjeno 35,3% ALP.

Zapaženo smanjenje fotokatalitičke efikasnosti fotokatalizatora kalcinisanog na višoj temperaturi može biti posledica više faktora. Ramanovom analizom je potvrđeno da se veliki broj unutrašnjih defekata, kao što su kiseonične šupljine, smanjuje sa povećanjem temperature kalcinacije. Naime, za dobru fotokatalitičku aktivnost potrebno je dostići optimalan broj unutrašnjih defekata, kao što su pomenute kiseonične šupljine, što se postiže modifikacijama pri samoj sintezi materijala. U slučaju In-ZnO-950 taj broj je očigledno znatno smanjen, verovatno kao posledica visoke temperature kalcinacije.

Poznato je da rekombinacija parova e^-h^+ značajno utiče na efikasnost procesa razgradnje, a pomenuta rekombinacija može biti smanjena u prisustvu većeg broja defekata koji služe kao hvatači naelektrisanja (Xu i dr., 2016; Younis i dr., 2016). Takođe, In(II) koji nastaje u In-ZnO-950 je relativno nestabilan u poređenju sa In(III) i ima tendenciju da prenosi nosioce naelektrisanja do adsorbovanog kiseonika u cilju regeneracije In(III) čime on postaje centar rekombinacije, a što negativno utiče na fotokatalitičku efikasnost (Younis i dr., 2016). Očigledno je da je poboljšanje fizičkih osobina koje je postignuto promenama u mehano-hemijskoj sintezi In-ZnO nanokristalita (npr. pomeranje energije procepa In-ZnO-950 u vidljivu oblast, kao i smanjenje veličine čestica (tabela 3.16)) zanemarljivo, zbog smanjenja broja unutrašnjih defekata, kao i nastanka In(II) koji deluje kao centar rekombinacije parova e^-h^+ .



Slika 4.99. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja AMI ($0,03 \text{ mmol/dm}^3$) u prisustvu sintetisanog ZnO/In₂O₃ fotokatalizatora, kao i P25 ($1,0 \text{ mg/cm}^3$) primenom SSZ

Znatno bolji rezultati dobijeni su u slučaju fotokatalitičke razgradnje ALP primenom $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ kao fotokatalizatora. Naime, u prisustvu pomenutog fotokatalizatora uklonjeno je 53,7% ALP nakon 60 min ozračivanja. Imajući u vidu da je $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ pokazao najveću efikasnost u razgradnji ALP i u cilju ispitivanja uticaja vrste supstrata na efikasnost fotokatalitičke razgradnje, efikasnost $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ je ispitana pri fotokatalitičkoj razgradnji AMI primenom SSZ. Na slici 4.99 se može videti da je nakon 60 min ozračivanja uklonjeno 72,7% AMI primenom sintetisanog $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ fotokatalizatora, dok je za isto vreme fotorazgradnje uklonjeno 43,6% AMI primenom P25 kao fotokatalizatora, pri istim eksperimentalnim uslovima. Ova povećanja od oko skoro 30% uklonjenog AMI i skoro 20% uklonjenog ALP primenom sintetisanog $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ se mogu smatrati značajnim. Povećanje fotokatalitičke efikasnosti primenom $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ kao fotokatalizatora je verovatno posledica mešanja ZnO sa In_2O_3 , koje omogućava bolju apsorpciju SSZ usled ekscitacije In_2O_3 , kao i poboljšanog mehanizma razdvajanja nosilaca naelektrisanja.

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je bila fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih aktivnih komponenata psihoaktivnih lekova, ALP i AMI i na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci.

Ustanovljeno je da su vodeni rastvori ALP i AMI stabilni u mraku u vremenskom periodu dužem od 500 dana u slučaju ALP i dužem od 850 dana u slučaju AMI, što ukazuje na neophodnost pronalazaženja što efikasnije metode za njihovo uklanjanje iz životne sredine. Fotorazgradnja ALP i AMI ispitana je pre svega primenom procesa direktne i indirektne fotolize pod dejstvom UV, Vis i SSZ. Nađeno je da se fotorazgradnja ALP povećala primenom indirektne fotolize samo pod dejstvom UV zračenja, dok je u slučaju AMI efikasnost zavisila kako od primenjenog zračenja, tako i od toga da li su u sistem dodati KBrO_3 , H_2O_2 ili $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP i AMI ispitana je primenom komercijalno dostupnih fotokatalizatora (ZnO , P25 i TiO_2 Hombikat) i sintetisanih ZnO i TiO_2 fotokatalizatora. Kao najefikasniji u uklanjanju ALP i AMI pokazao se sistem UV/ ZnO , pri čemu je postignuto potpuno uklanjanje ALP i AMI nakon 20 min ozračivanja. Pored toga, brzina fotokatalitičke razgradnje ALP raste sa porastom masene koncentracije ZnO (u ispitivanom opsegu od 0,1 do 5,0 mg/cm^3), dok je u slučaju P25 optimalna masena koncentracija 2,0 mg/cm^3 . Zatim, može se zaključiti da je pH 7 optimalno u prisustvu ZnO , dok u slučaju P25, brzina razgradnje raste sa porastom pH (u ispitivanom opsegu od 3,4 do 8,8), pri čemu to povećanje nije bilo izraženo u tolikoj meri kao u slučaju ZnO . Na osnovu uticaja različitih hvatača radikala i šupljina na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP, zaključeno je da se fotokatalitički proces u prisustvu ZnO odvija, uglavnom, preko hidroksilnih radikala, dok se u prisustvu P25 delimično odvija i putem reakcije sa fotogenerisanim šupljinama. Pri ispitivanju uticaja elektron-akceptora na efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP zaključeno je da se primenom UV zračenja sistem sa KBrO_3 pokazao kao najefikasniji u slučaju i ZnO i P25. Merenja ukupnog organskog ugljenika i jonske hromatografije pokazala su potpunu mineralizaciju ALP nakon 60 min ozračivanja primenom oba fotokatalizatora. Takođe, detaljno su ispitani reakcioni intermedijeri,

pri čemu je nađeno da su osnovni intermedijeri hidroksilni derivati ALP. Pored toga, proučavano je ponovno korišćenje ZnO u tri uzastopna procesa fotorazgradnje i nađena je visoka stabilnost ispitanog fotokatalizatora. U cilju praćenja citotoksičnosti ALP, kao i intermedijera nastalih u toku procesa fotokatalitičke razgradnje, primenom ZnO i P25, proučavan je *in vitro* rast dve ćelijske linije: Neuro-2a i MRC-5. U slučaju AMI, ispitana je adsorpcija AMI na komercijalnim fotokatalizatorima, pri čemu je procenat adsorpcije zavisio od vrste primenjenog fotokatalizatora. Zatim, nađena je optimalna masena koncentracija ZnO koja iznosi 1,0 mg/cm³. Pri određivanju uticaja početne koncentracije AMI može se zaključiti da sa porastom početne koncentracije supstrata brzina procesa razgradnje raste. KBrO₃ u prisustvu O₂ se pokazao kao najefikasniji elektron-akceptor. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se fotorazgradnja odvija uglavnom preko hidroksilnih radikala, koji se nalaze slobodni u rastvoru, dok šupljine iz valentne zone poluprovodnika imaju sekundarnu ulogu u procesu razgradnje. Na osnovu merenja ukupnog organskog ugljenika i merenja jonske hromatografije, može se zaključiti da su mineralizacija i nastanak jona znatno sporiji u odnosu na kinetiku nestajanja AMI primenom ZnO. Zatim, u cilju procene citotoksičnosti AMI, kao i intermedijera nastalih u toku procesa fotokatalitičke razgradnje primenom ZnO kao fotokatalizatora, ispitan je *in vitro* rast četiri ćelijske linije: H-4-II-E, Neuro-2a, HT-29 i MRC-5 i na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se kao najosetljivija pokazala ćelijska linija H-4-II-E.

Zatim, pri proučavanju efikasnosti niza sintetisanih ZnO fotokatalizatora u fotorazgradnji ALP može se zaključiti da je efikasnost razgradnje svih sintetisanih ZnO nanoprahova manja od efikasnosti komercijalnog ZnO. Naime, u slučaju modifikovanih ZnO nanoprahova mlevenjem i kalcinacijom, efikasnost fotorazgradnje ALP se povećala u odnosu na proces direktne fotolize primenom UV zračenja, što ukazuje na pozitivan uticaj ovako modifikovanih ZnO nanoprahova, ali ne i u odnosu na efikasnost komercijalnog ZnO. Slični rezultati su dobijeni i primenom ZnO nanoprahova dopiranih jonima Mg(II). Može se zaključiti da prisustvo Mg(II)-jona nema značajniji uticaj na katalitičku aktivnost u odnosu na ZnO, koji je kalcinisan na istoj temperaturi i da dominantan efekat na katalitičku aktivnost ima temperatura kalcinacije. Međutim, sa povećanjem sadržaja jona Mg(II) u manjoj meri dolazi do povećanja katalitičke aktivnosti dopiranog ZnO. Dalje, proučavajući efikasnost ternarnih i mešanih binarnih ZnO nanoprahova, ustanovljeno je da je efikasnost

mešanih fotokatalizatora znatno veća u odnosu na aktivnost koju su pokazali ternarni fotokatalizatori, pri čemu su u procesu razgradnje dominantno zastupljeni adsorbovani hidroksilni radikali, dok su slobodni hidroksilni radikali najverovatnije uključeni u proces razgradnje u maloj meri. S druge strane, pri proučavanju efikasnosti sintetisanih TiO_2 nanoprahova sa dominantnom anatas-fazom i to nedopiranih i dopiranih La(III)-jonima, može se zaključiti da prisustvo jona La(III) u maloj meri smanjuje efikasnost fotokatalitičke razgradnje ALP pod dejstvom UV zračenja u slučaju nanoprahova sintetisanih sol-gel metodom, dok u slučaju nanoprahova sintetisanih hidrotermalnom metodom praktično nema uticaj. Isto tako, može se zaključiti da je postignuta potpuna razgradnja ALP nakon 60 min ozračivanja primenom nanoprahova sintetisanih i sol-gel i hidrotermalnom metodom. Nešto veća brzina razgradnje ALP je postignuta u slučaju nanoprahova sintetisanih hidrotermalnom metodom. Pored navedenog, ispitana je i efikasnost brukitnih TiO_2 nanoprahova sintetisanih kombinovanom sol-gel-hidrotermalnom metodom, pri čemu je varirana hidrotermalna temperatura i reakciono vreme i nađeno je da je nanoprah kalcinisan na najvišoj temperaturi ($200\text{ }^\circ\text{C}$) pokazao praktično istu efikasnost kao P25 pod dejstvom UV zračenja. Pri proučavanju fotorazgradnje AMI, ispitana je efikasnost TiO_2 /polianilin nanokompozitnih prahova. Pročavan je uticaj matriksa prirodnih voda na efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI i dobijeni rezultati dovode do zaključka da se efikasnost fotokatalitičke razgradnje AMI povećava kada se razgradnja izvodi u prirodnim vodama, što je značajno sa aspekta primenljivosti sistema u realnim uslovima. Pored toga, ispitana je efikasnost prevlaka čistog TiO_2 i WO_3/TiO_2 i može se zaključiti da je pored primećene adsorpcije ustanovljena i razgradnja AMI. Dobijeni rezultati ukazuju na primenljivost ovakvog sistema, imajući u vidu olakšano odvajanje fotokatalizatora nakon završenog procesa razgradnje.

Takođe, značaj ispitivanja uticaja strukture supstrata potvrđen je na osnovu proučavanja efikasnosti TiO_2 nanoprahova dopiranih W(VI)-jonima, mešanih cink-kalaj-oksida nanoprahova, kao i indijum-cink-oksida nanoprahova u fotokatalitičkoj razgradnji AMI i ALP. TiO_2 nanoprahovi dopirani jonima W(VI) su pokazali veću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na čist TiO_2 , kao i u odnosu na P25 u razgradnji AMI pod dejstvom SSZ, dok su svi pomenuti nanoprahovi pokazali manju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na P25 u slučaju razgradnje ALP. Pored toga,

nađena je znatna adsorpcija AMI na ispitanim nanoprahovima, dok adsorpcija ALP nije ustanovljena. Isto tako, proučavanje mehanizma razgradnje AMI i ALP navodi na zaključak da dominantnu ulogu u procesu fotorazgradnje AMI imaju hidroksilni radikali, dok superoksidni radikal-anjoni, singletni molekularni kiseonik i hidroksilni radikali učestvuju u razgradnji ALP. Mešani cink-kalaj-oksidi fotokatalizatori nisu pokazali bolju fotokatalitičku aktivnost u razgradnji AMI i ALP ako se uporede sa komercijalnim ZnO, ali znatno bolju aktivnost su pokazali u poređenju sa najčešće upotrebljavanom fotokatalizatorom P25. Od ispitanih mešanih cink-kalaj-oksidi fotokatalizatora najbolju efikasnost u razgradnji i ALP i AMI je pokazao uzorak u molarnom odnosu oksida ZnO i SnO₂, 2 : 1, i kalcinisan na 700 °C, pri čemu je i optimalna koncentracija bila ista i iznosi 1,0 mg/cm³. Proučavajući aktivnost indijum-cink-oksidnih nanoprahova u fotokatalitičkoj razgradnji AMI i ALP može se zaključiti da je ZnO/In₂O₃ pokazao najveću efikasnost u razgradnji oba jedinjenja, a isto tako i nešto veću efikasnost u odnosu na P25 primenom SSZ.

6. LITERATURA

1. Abazović, N.D., Mirengi, L., Janković, I.A., Bibić, N., Šojić, D.V., Abramović, B.F., Čomor, M.I., *Nanoscale Research Letters*, 4 (2009) 518–525.
2. Abbar, J.C., Lamani, S.D., Nandibewoor, S.T., *Journal of Solution Chemistry*, 40 (2011) 502–520.
3. Abramović, B.F., Šojic, D.V., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of herbicides in aqueous solution, u: I.A. Urboniene (ur.), *A Review, Desalination: Methods, Cost and Technology*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010, str. 117–142.
4. Abramović, B.F., Banić, N.D., Šojić, D.V., *Chemosphere*, 81 (2010) 114–119.
5. Abramović, B., Kler, S., Šojić, D., Laušević, M., Radović, T., Vione, D., *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 123–132.
6. Abramović, B.F., Despotović, V.N., Šojić, D.V., Orčić, D.Z., Csanádi, J.J., Četojević-Simin, D.D., *Chemosphere*, 93 (2013) 166–171.
7. Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinou, D., *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 53–59.
8. Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., *Desalination*, 261 (2010) 3–18.
9. Akamine, R.T., Grossklauss, L.F., Nozoe, K.T., Moreira, G.A., Oliveira, A.S.B., Chieia, M.A.T., Andersen, M.L., Tufik, S., *Sleep Science*, 7 (2014) 178–180.
10. Al-Hinai, A.T., Al-Hinai, M.H., Dutta, J., *Materials Research Bulletin*, 49 (2014) 645–650.
11. Altintas Yildirim, O.A., Arslan, H., Sönmezoğlu, S., *Applied Surface Science*, 390 (2016) 111–121.
12. Alvares, A.B.C., Diaper, C., Parsons, S.A., *Environmental Technology*, 22 (2001) 409–427.
13. Armaković, S.J., Armaković, S., Finčur, N.L., Šibul, F., Vione, D., Šetrajić, J.P., Abramović, B.F., *RSC Advances*, 5 (2015) 54589–54604.
14. Arrabal, R., Matykina, E., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G.E., *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 2207–2220.
15. Avisar, D., Horovitz, I., Lozzi, L., Ruggieri, F., Baker, M., Abel, M.-L., Mamane, H., *Journal of Hazardous Materials*, 244–245 (2013) 463–471.
16. Ay, S.B., Perkgoz, N.K., *Journal of Nanomaterials*, 2015 (2015) 1–20 (i reference u njemu).
17. Bahnemann, D.W., Mönig, J., Chapman, R., *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 3782–3788.
18. Baran, W., Sochacka, J., Wardas, W., *Chemosphere*, 65 (2006) 1295–1299.
19. Bartholomä, P., Erlandsson, N., Kaufmann, K., Rossler, O.G., Baumann, B., Wirth, T., Giehl, K.M., Thiel, G., *Biochemical Pharmacology*, 63 (2002) 1507–1516.
20. Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 226–232.
21. Benalioua, B., Mansour, M., Bentouami, A., Boury, B., Elandalousi, El.-H., *Journal of Hazardous Materials*, 288 (2015) 158–167.
22. Bendtsen, L., Jensen, R., Olesen, J., *Journal of Neurology, Neurosurgery, and Psychiatry*, 61 (1996) 285–290.
23. Bensouici, F., Bououdina, M., Dakhel, A.A., Souier, T., Tala-Ighil, R., Toubane, M., Iratni, M., Liu, S., Cai, W., *Thin Solid Films*, 616 (2016) 655–661.
24. Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A.C.M., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2001) 102–116.
25. Bhogal, K.S., Baldwin, D.S., *Psychiatry*, 6 (2007) 217–223.
26. Boreen, A.L., Arnold, W.A., McNeill, K., *Aquatic Sciences*, 65 (2003) 320–341.

27. Bottoni, P., Caroli, S., Caracciolo, B., *Toxicology and Environmental Chemistry*, 92 (2010) 549–565.
28. Cai, R., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K., Fujishima, A., *Cancer Research*, 52 (1992) 2346–2348.
29. Calisto, V., Esteves, V.I., *Chemosphere*, 77 (2009) 1257–1274.
30. Calisto, V., Domingues, M.R.M., Esteves, V.I., *Water Research*, 45 (2011) 6097–6106.
31. Calza, P., Pelizzetti, E., *Pure and Applied Chemistry*, 73 (2001) 1839–1848.
32. Calza, P., Massolino, C., Monaco, G., Medana, C., Baiocchi, C., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 48 (2008) 315–320.
33. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33–177.
34. Chakrabarti, S., Dutta, B.K., *Journal of Hazardous Materials*, B112 (2004) 269–278.
35. Chatterjee, D., Dasgupta, S., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6 (2005) 186–205.
36. Chatzidakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T., Poullos, I., *Water Research*, 42 (2008) 386–394.
37. Chen, C.H., Kelder, E.M., Schoonaman, J., *Thin Solid Films*, 342 (1999) 35–41.
38. Chen, Y., Yang, S., Wang, K., Lou, L., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (2005) 47–54.
39. Chen, Y., Liang, J., Liu, L., Lu, X., Deng, J., Pozdnyakov, I.P., Zuo, Y., *Journal of Environmental Quality*, 46 (2017) 1081–1087.
40. Choina, J., Duwensee, H., Flechsig, G.-U., Kosslick, H., Morawski, A.W., Tuan, V.A., Schulz, A., *Central European Journal of Chemistry*, 8 (2010) 1288–1297.
41. Choina, J., Bagabas, A., Fischer, Ch., Flechsig, G.-U., Kosslick, H., Alshammari, A., Schulz, A., *Catalysis Today*, 241 (2015) 47–54.
42. Chouinard, G., Lefko-Singh, K., Teboul, E., *Cellular and Molecular Neurobiology*, 19 (1999) 533–552.
43. Coleman, V.A., Jagadish, C., Basic Properties and Applications of ZnO, chapter 1, u: Jagadish, C., Pearton, S., (ur.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier Ltd. Oxford, UK (2006) str. 1–20.
44. Colmenares, J.C., Luque, R., Campelo, J.M., Colmenares, F., Karpiński, Z., Romero, A.A., *Materials*, 2 (2009) 2228–2258 (i reference u njemu).
45. Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M.L., Cozzoli, P.D., Mascolo, G., Agostiano, A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (2005) 1–11 (i reference u njemu).
46. Corona, G.L., Santagostino, G., Maffei Facino, R., Pirillo, D., *Biochemical Pharmacology*, 22 (1973) 849–856.
47. Couselo, N., Garcia Einschlag, F.S., Candal, R.J., Jobbagy, M., *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 1094–1100.
48. Cunningham, V.L., Buzby, M., Hutchinson, T., Mastrocco, F., Parke, N., Roden, N., *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 3456–3562.
49. Četojević-Simin, D.D., Velićanski, A.S., Cvetković, D.D., Markov, S.L., Mrđanović, J.Ž., Bogdanović, V.V., Šolajić, S.V., *Food and Bioprocess Technology*, 5 (2012) 1756–1765.
50. Dalrymple, O.K., Yeh, D.H., Trotz, M.A., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82 (2007) 121–134.
51. Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2004) 317–322.
52. Degen, A., Kosec, M., *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 667–673.
53. Despotović, V.N., Abramović, B.F., Šojić, D.V., Kler, S.J., Dalmacija, M.B., Bjelica, L.J., Orčić, D.Z., *Water Air and Soil Pollution*, 223 (2012) 3009–3020.
54. Devi, L.G., Kavitha, R., *Materials Chemistry and Physics*, 143 (2014) 1300–1308.
55. Devine, K., *Practical Diabetes*, 33 (2016) 34–35.
56. Di Paola, A., Bellardita, M., Plamisanò, L., *Catalysts*, 3 (2013) 36–73.
57. Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (2006) 973–985.

58. Dohčević-Mitrović, Z., Stojadinović, S., Lozzi, L., Aškrabić, S., Rosić, M., Tomić, N., Paunović, N., Lazović, S., Nikolić, M.G., Santucci, S., *Materials Research Bulletin*, 83(2016) 217–224.
59. Doll, T.E., Frimmel, F.H., *Water Research*, 39 (2005) 403–411.
60. Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y., *Water Research*, 79 (2015) 128–146.
61. El-Kemary, M., El-Shamy, H., El-Mehasseb, I., *Journal of Luminescence*, 130 (2010) 2327–2331.
62. Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., *Desalination*, 256 (2010) 43–47.
63. Esteban, S., Valcárcel, Y., Catalá, M., González Castromil, M., *Gaceta Sanitaria*, 26 (2012) 457–459.
64. Etacheri, V., Roshan, R., Kumar, V., *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4 (2012) 2717–2725.
65. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25 (2015) 1–29.
66. Evgenidou, E.N., Konstantinou, I.K., Lambropoulou, D.A., *Science of the Total Environment*, 505 (2015) 905–926.
67. Fan, X.M., Lian, J.S., Guo, Z.X., Lu, H.J., *Applied Surface Science*, 239 (2005) 176–181.
68. Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., *Aquatic Toxicology*, 76 (2006) 122–159.
69. Fernández-Ibanez, P., Malato, S., de las Nieves, F.J., *Catalysis Today*, 54 (1999) 195–204.
70. Fernández-Navarro, J.J., Riuz-Ángel, M.J., García-Álvarez-Coque, M.C., *Journal of Separation Science*, 35 (2012) 1303–1309.
71. Finčur, N.L., Krstić, J.B., Šibul, F.S., Šojić, D.V., Despotović, V.N., Banić, N.D., Agbaba, J.R., Abramović, B.F., *Chemical Engineering Journal*, 307 (2017) 1105–1115.
72. Fox, M.A., Dulay, M.T., *Chemical Reviews*, 93 (1993) 341–357.
73. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1–21.
74. Gallardo Cabrera, C., Goldberg de Waisbaum, R., Sbarbati Nudelma, N., *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18 (2005) 156–161.
75. Gao, Y.-Q., Gao, N.-Y., Deng, Y., Gu, J.-S., Gu, Y.-L., Zhang, D., *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 1401–1407.
76. Gaya, U.I., Abdullah, A.H., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1–12.
77. Ghobadi, M., Yamini, Y., Ebrahimpour, B., *Journal of Separation Science*, 37 (2014) 287–294.
78. Giebułtowicz, L., Nałęcz-Jawecki, G., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104 (2014) 103–109.
79. Gogate, P.R., Pandit, A.B., *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501–551.
80. Golubović, A., Abramović, B., Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Armaković, S., Veljković, I., Babić, B., Dohčević-Mitrović, Z., Popović, Z.V., *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 1363–1371.
81. Golubović, A., Tomić, N., Finčur, N., Abramović, B., Veljković, I., Zdravković, J., Grujić-Brojčin, M., Babić, B., Stojadinović, B., Šćepanović, M., *Ceramics International*, 40 (2014) 13409–13418.
82. Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Hernández, F., *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 2264–2275.
83. Gu, X., Li, C., Yuan, S., Ma, M., Qiang, Y., Zhu, J., *Nanotechnology*, 27 (2016) 402001–402021.
84. Güyer, G.C., Ince, N.H., *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 114–119.
85. Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C., Jørgensen, S.E., *Chemosphere*, 36 (1998) 357–393.
86. Hamrouni, A., Moussa, N., Parrino, F., Di Paola, A., Houas, A., Palmisano, L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 390 (2014) 133–141.

87. Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L., Gao, W., *Chemical Engineering Journal*, 213 (2012) 150–162.
88. Hapeshi, E., Achilleos, A., Vasquez, M.I., Michael, C., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Kassinos, D., *Water Research*, 44 (2010) 1737–1746.
89. Hawton, K., Bergen, H., Simkin, S., Cooper, J., Waters, K., Gunnell, D., Kapur, N., *The British Journal of Psychiatry*, 196 (2010) 354–358.
90. Heberer, T., *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5–17.
91. Heberer, T., Feldmann, D., Reddersen, K., Altmann, H.-J., Zimmermann, T., *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 30 (2002) 24–33.
92. Heinonen, J.A., Litonius, E., Backman, J.T., Neuvonen, P.J., Rosenberg, P.H., *Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology*, 113 (2013) 193–200.
93. Henglein, A., *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry*, 101 (1997) 1562–1572.
94. Herrmann, J.-M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 461–468.
95. Herrmann, J.-M., *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 3655–3665.
96. Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.L. (1999) *Science of the Total Environment*, 225 (1999) 109–118.
97. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69–96 (i reference u njemu).
98. Hou, L.R., Lian, L., Zhou, L., Zhang, L.H., Yuan, C.Z., *Materials Research Bulletin*, 60 (2014) 1–4.
99. Hu, L., Flanders, P.M., Miller, P.L., Strathmann, T.J., *Water Research*, 41 (2007) 2612–2626.
100. Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F., *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 4212–4222.
101. Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G., *Ozone: Science and Engineering*, 28 (2006) 353–414.
102. Ireland, J.C., Klostermann, P., Rice, E.W., Clark, R.M., *Applied and Environmental Microbiology*, 59 (1993) 1668–1670.
103. Ismail, A.A., Kandiel, T.A., Bahnemann, D.W., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 183–193.
104. Ivetić, T.B., Dimitrievska, M.R., Finčur, N.L., Đačanin, Lj.R., Gúth, I.O., Abramović, B.F., Lukić-Petrović, S.R., *Ceramics International*, 40 (2014) 1545–1552.
105. Ivetić, T.B., Finčur, N.L., Đačanin, Lj.R., Abramović, B.F., Lukić-Petrović, S.R., *Materials Research Bulletin*, 62 (2015) 114121.
106. Ivetić, T.B., Finčur, N.L., Abramović, B.F., Dimitrievska, M., Štrbac, G.R., Čajko, K.O., Miljević, B.B., Đačanin, Lj.R., Lukić-Petrović, S.R., *Ceramics International*, 41 (2016) 3575–3583.
107. Janotti, A., Van de Walle, C.G., *Reports on Progress in Physics*, 72 (2009) No 126501, str. 29.
108. Javier Benitez, F., Real, F.J., Acero, J.L., Casas, F., *Environmental Technology*, 38 (2016) 2508–2516.
109. Ji, Y., Luo, Y., *Journal of Power Sources*, 306 (2016) 208–212.
110. Jing, J., Liu, M., Colvin, V.L., Li, W., Yu, W.W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351 (2011) 17–28.
111. Jjemba, P.K., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63 (2006) 113–130.
112. Johnson, D.J., Sanderson, H., Brain, R.A., Wilson, C.J., Solomon, K.R., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (2007) 128–139.
113. Johnson-Davis, K.L., Juenke, J.M., Davis, R., McMillin, G.A., Quantification of Tricyclic Antidepressants Using UPLC-MS/MS, u: Langman, J.L., Snozek, C.L.H. (ur.), *LC-MS in Drug Analysis: Methods and Protocols*, vol. 902, u: Methods in Molecular Biology, Humana Press, Totowa, NJ (2012) str. 175–184.
114. Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., *Critical Reviews in Toxicology*, 34 (2004) 335–350 (i reference u njemu).

115. Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50 (2006) 297–305.
116. Jurado, A., Mastroianni, N., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Tubau, I., Pujades, E., Postigo, C., López de Alda, M., Barceló, A., *Science of the Total Environment*, 424 (2012) 280–288.
117. Kabir-ud-Din, Rub, M.A., Naqvi, A.Z., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84 (2011a) 285–291.
118. Kabir-ud-Din, Yaseen, Z., Sheikh, M.S., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87 (2011b) 340–345.
119. Kamagate, M., Assadi, A.A., Kone, T., Coulibaly, L., Hanna, K., *Journal of Hazardous Materials*, 346 (2018) 159–166.
120. Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., *Environmental Chemistry Letters*, 12 (2014) 27–47.
121. Kandiel, T.A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R., Bahnemann, D.W., *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 2050–2060.
122. Kandiel, T.A., Robben, L., Alkaima, A., Bahnemann, D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 12 (2013) 602–609.
123. Kaneva, N., Stambolova, I., Blaskov, V., Dimitriev, Y., Bojinova, A., Dushkin, C., *Surface and Coatings Technology*, 207 (2012) 5–10.
124. Kaniou, S., Pitarakis, K., Barlagianni, I., Poullos, I., *Chemosphere*, 60 (2005) 372–380.
125. Karuppuchamy, S., Nonomura, K., Yoshida, T., Sugiura, T., Minoura, H., *Solid State Ionics*, 151 (2002) 19–27.
126. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391 (2008a) 1293–1308.
127. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., *Water Research*, 42 (2008b) 3498–3518.
128. Kavan, L., Grätzel, M., *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 643–652.
129. Kerr, G.W., McGuffie, A.C., Wilkie, S., *Emergency Medicine Journal*, 18 (2001) 236–241 (i reference u njemu).
130. Khodja, A.A., Sehili, T., Pilichowski, J.-F., Boule, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141 (2001) 231–239.
131. Kim, H., Yoo, H.-Y., Hong, S., Lee, S., Lee, S., Park, B.-S., Park, H., Lee, C., Lee, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 515–523.
132. Kim, T.K., Lee, M.N., Lee, S.H., Park, Y.C., Jung, K.C., Boo, J.H., *Thin Solid Films*, 475 (2005) 171–177.
133. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., *Environment International*, 35 (2009) 402–417.
134. Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 1202–1211.
135. Kong, A.P., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R., *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 2109–2117.
136. Kong, J.-Z., Li, A.-D., Li, X.-Y., Zhai, H.-F., Zhanf, W.-Q., Gong, Y.-P., Li, H., Wu, D., *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 1359–1364.
137. Korobkova, E.A., Ng, W., Venkatratnam, A., Williams, A.K., Nizamova, M., Azar, N., *Chemical Research in Toxicology*, 23 (2010) 1497–1503.
138. Kumar, S.G., Devi, L.G., *Journal of Physical Chemistry*, 115 (2011) 13211–13241.
139. Kumar, S.G., Rao, K.S.R.K., *RSC Advances*, 5 (2015) 3306–3351.
140. Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the environment – a brief summary. In: Kümmerer, K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks, third ed.* Springer, Berlin, Heidelberg, (2008) 3–21.
141. Kümmerer, K., *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 2354–2366.
142. Kwon, Y.T., Song, K.Y., Lee, W.I., Choi, G.J., Do, Y.R., *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 192–199.
143. Labaran, B.A., Vohra, M.S., *Environmental Technology*, 35 (2014) 1091–1100.

144. Laihanen, N., Muttonen, E., Laaksonen, M., *Pharmaceutical Development and Technology*, 1 (1996) 373–380.
145. Lajeunesse, A., Gagnon, C., Sauvé, S., *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 5325–5333.
146. Lajeunesse, A., Smyth, S.A., Barclay, K., Sauvé, S., Gagnon, C., *Water Research*, 46 (2012) 5600–5612.
147. Larsen, T.A., Lienert, J., Joss, A., Siegrist, H., *Journal of Biotechnology*, 113 (2004) 295–304.
148. Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C., *Water Research*, 88 (2016) 428–448 (i reference u njemu).
149. Lee, S.-Y., Park, S.-J., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1761–1769.
150. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., *Chemical Reviews*, 93 (1993) 671–698.
151. Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 209–219.
152. Li, J.-G., Ishigaki, T., *Acta Materialia*, 52 (2004) 5143–5150.
153. Li, L., Wu, N., *Catalysis Science and Technology*, 5 (2015) 1360–1384.
154. Li, J.-G., Tang, C., Li, D., Haneda, H., Ishigaki, T., *Journal of American Ceramics Society*, 87 (2004a) 1358–1361.
155. Li, D., Leung, Y.H., Djurišić, A.B., Liu, Z.T., Xie, M.H., Shi, S.L., Xu, S.J., *Applied Physics Letters*, 85 (2004b) 1601–1603.
156. Li, Y., Li, X., Li, J., Yin, J., *Water Research*, 40 (2006) 1119–1126.
157. Li, H., Sumarah, M.W., Topp, E., *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32 (2013) 509–516.
158. Li, Y., Wang, Y., Liu, L., Wang, D., Zhang, W., *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 5177–5186.
159. Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates Jr., J.T., *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735–758.
160. Lipinski, C.A., Lombardo, F., Dominy, B.W., Feeney, P.J., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 23 (1997) 3–25.
161. Litter, M.I., *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 89–114.
162. Liu, Z., Zhang, C., Luo, L., Chang, Z., Sun, X., *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 12149–12154.
163. Loftsson, T., Guðmundsdóttir, H., Sigurjónsdóttir, J.F., Sigurðsson, H.H., Sigfússon, S.D., Mátsson, M., Stefánsson, E., *International Journal of Pharmaceutics*, 212 (2001) 29–40.
164. Loscalzo, L.M., Wasowski, C., Paladini, A.C., Marder, M., *European Journal of Pharmacology*, 580 (2008) 306–313.
165. Lu, Q., Zhang, Y., Liu, S., *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8552–8558.
166. Lu, X., Liu, Z., Zhu, Y., Jiang, L., *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 1638–1641.
167. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I. Blanco, J., Gernjak, W., *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59.
168. Manzo, R.H., Olivera, M.E., Amidon, G.L., Shah, V.P., Dressman, J.B., Barends, D.M., *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 95 (2006) 966–973.
169. Martha, S., Reddy, K.H., Parida, K.M., *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 3621–3631.
170. Matthews, R.W., *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 3328–3333.
171. Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., Giménez, J., *Water Research*, 42 (2008) 585–594.
172. Mendoza, A., López de Alda, M., González-Alonso, S., Mastroianni, N., Barceló, D., Valcárcel, Y., *Chemosphere*, 95 (2013) 247–255.
173. Miao, X.S., Koenig, B.G., Metcalfe, C.D., *Journal of Chromatography A*, 952 (2002) 139–147.
174. Michael, I., Frontistis, Z., Fatta-Kassinos, D., *Comprehensive Analytical Chemistry*, 62 (2013) 345–407.
175. Miki-Yoshida, M., Collins-Martínez, V., Amézaga-Madrid, P., Aguilar-Elguézabal, A., *Thin Solid Films*, 419 (2002) 60–64.

176. Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Vione, D., Pelizzetti, E., *Langmuir*, 15 (2000) 8964–8972.
177. Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Muneer, M., Boxall, C., *The Scientific World Journal*, 2012 (2012) 251527 (1–8).
178. Mir, N.A., Khan, A., Dar, A.A., Muneer, M., *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3 (2014) 9333–9348.
179. Mirzaei, A., Ebadi, A., Khajavi, P., *Chemical Engineering Journal*, 231 (2013) 550–560.
180. Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L., *Sustainable Cities and Society*, 27 (2016) 407–418 (i reference u njemu).
181. Mo, S.-D., Ching, W.Y., *Physical Review. B: Condensed Matter*, 51 (1995) 13023–13032.
182. Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., *Chemical Engineering Journal*, 185–186 (2012) 1–22 (i reference u njemu).
183. Mohd, A., Khan, A.A.P., Bano, S., Siddiqi, K.S., *Arabian Journal of Chemistry*, 6 (2013) 369–378 (i reference u njemu).
184. Monzón, L.M.A., Yudi, L.M., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) 146–151.
185. Moreno-Fernández, A.M., Cordero, M.D., de Miguel, M., Delgado-Rufino, M.D., Sánchez-Alcázar, J.A., Navas, P., *Toxicology*, 243 (2008) 51–58.
186. Moshfegh, A.Z., *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 42 (2009) 233001–233030 (i reference u njemu).
187. Muneer, M., Bahnemann, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 95–111.
188. Murashkevich, A.N., Alisienok, O.A., Zharskii, I.M., *Kinetics and Catalysis*, 52 (2011) 809–816.
189. Nair, M., Luo, Z.H., Heller, A., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 2318–2323.
190. Nassar, R., Trivella, A., Mokh, S., Al-Iskandarani, M., Budzinski, H., Mazellier, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336 (2017) 176–182.
191. Nelsen, S.F., Teasley, M.F., Kapp, D.L., *Journal of American Chemical Society*, 108 (1986) 5503–5509.
192. Nudelman, N.S., Gallardo Cabrera, C., *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91 (2002a) 1274–1286.
193. Nudelman, N.S., Gallardo Cabrera, C., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30 (2002b) 887–893.
194. Özgür, Ü., Alivov, Ya.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301–04130103.
195. Palominos, R.A., Mondaca, M.A., Giraldo, A., Peñuela, G., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., *Catalysis Today*, 144 (2009) 100–105.
196. Papadam, T., Xekoukoulotakis, N.P., Poullos, I., Mantzavinos, D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2007) 308–315.
197. Pardeshi, S.K., Patil, A.B., *Solar Energy*, 82 (2008) 700–705.
198. Pardeshi, S.K., Patil, A.B., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308 (2009) 32–40.
199. Park, H., Park, Y., Kim, W., Choi, W., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15 (2013) 1–20.
200. Parks, G.A., *Chemical Reviews*, 65 (1965) 177–198.
201. Pastrana-Martínez, L.M., Morales-Torres, S., Kontos, A.G., Moustakas, N.G., Faria, J.L., Doña-Rodríguez, J.M., Falaras, P., Silva, A.M.T., *Chemical Engineering Journal*, 224 (2013) 17–23.
202. Paterson, G., Metcalfe, C.D., *Chemosphere*, 74 (2008) 125–130.
203. Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331–349.
204. Pérez-Lozano, P., García-Montoya, E., Orriols, A., Miñarro, M., Ticó, J.R., Suñé-Negre, J.M., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34 (2004) 979–987.

205. Piecha, M., Sarakha, M., Trebše, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213 (2010) 61–69.
206. Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., *Chemosphere*, 48 (2002) 1047–1060.
207. Pouilleau, J., Devilliers, D., Garrido, F., Durand-Vidal, S., Mahé, E., *Materials Science and Engineering*, B47 (1997) 235–243.
208. Poullos, I., Kositzi, M., Kouras, A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115 (1998) 175–183.
209. Prabhu, S., Nithya, A., Chandra Mohan, S., Jothivenkatachalam, K., *Materials Science Forum*, 781 (2014) 63–78.
210. Pronin, I.A., Kaneva, N.V., Bozhinova, A.S., Averin, I.A., Papazova, K.I., Dimitrov, D.Ts., Moshnikov, V.A., *Kinetics and Catalysis*, 55 (2014) 167–171.
211. Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D., *Journal of Environmental Management*, 80 (2006) 99–106.
212. Qiu, X., Li, L., Zheng, J., Liu, J., Sun, X., Li, G., *Journal of Physical Chemistry*, C112 (2008) 12242–12248.
213. Raković, D., Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, Elektrotehnički fakultet, Akademska misao, Beograd, 2000.
214. Radović, T., Grujić, S., Petković, A., Dimkić, M., Laušević, M., *Environmental and Monitoring Assessment*, 187 (2015) 1–17.
215. Real, F.J., Benitez, P.J., Acero, J.L., Roldan, G., Casas, F., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 16209–16215.
216. Real, F.J., Acero, J.L., Benitez, P.J., Roldan, G., Casas, F., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (2016) 1004–1011.
217. Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., Gohar, N.D., *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 560–569.
218. Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., *Solid State Communications*, 99 (1996) 873–875.
219. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., *Chemosphere*, 93 (2013) 1268–1287.
220. Rizzo, L., *Water Research*, 45 (2011) 4311–4340.
221. Romeiro, A., Freitas, D., Azenha, M.E., Canle, M., Burrows, H.D., *Photochemical and Photobiological Sciences*, 16 (2017) 935–945.
222. Sacerdote, P., Brini, A., Mantegazza, P., Panerai, A.E., *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*, 26 (1987) 153–158.
223. Sakkas, V.A., Calza, P., Medana, C., Villioti, A.E., Baiocchi, C., Pelizzetti, E., Albanis, T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 135–144.
224. Sakthivel, S., Kisch, H., *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (2003) 4908–4911.
225. Sakthivel, S., Neppolian, B., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V., *Indian Journal of Chemical Technology*, 6 (1999) 161–165.
226. Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, C 77 (2003) 65–82.
227. Sapkal, R.T., Shinde, S.S., Waghmode, T.R., Govindwar, S.P., Rajpure, K.Y., Bhosale, C.H., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 110 (2012) 15–21.
228. Saquib, M., Tariq, M.A., Faisal, M., Muneer, M., *Desalination*, 219 (2008) 301–311.
229. Sarkar, M., Shankar Paul, S., Mukherjea, K.K., *Journal of Luminescence*, 142 (2013) 220–230.
230. Sarkar, S., Das, R., Choi, H., Bhattacharjee, C., *RSC Advances*, 4 (2014) 57250–57266.
231. Schiavello, M., *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 11–14.
232. Schultz, M.M., Furlong, E.T., *Analytical Chemistry*, 80 (2008) 1756–1762.
233. Sclafani, A., Herrmann, J.-M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113 (1998) 181–188.
234. Selvam, K., Muruganandham, M., Muthuvel, I., Swaminathan, M., *Chemical Engineering Journal*, 128 (2007) 51–57.

235. Serpone, N., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104 (1997) 1–12.
236. Serpone, N., Emeline, A.V., *International Journal of Photoenergy*, 4 (2002) 91–131.
237. Serpone, N., Terzian, R., Lawless, D., Kennepohl, P., Sauvé, G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73 (1993) 11–16.
238. Serpone, N., Sauvé, G., Koch, R., Tahiri, H., Pichat, P., Piccinini, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 94 (1996) 191–203.
239. Shafaei, A., Nikazar, M., Arami, M., *Desalination*, 252 (2010) 8–16.
240. Shamsuddin, N., Das, D.B., Starov, V.M., *Chemical Engineering Journal*, 276 (2015) 331–339.
241. Sin, J.-C., Lam, S.-M., Lee, K.-T., Mohamed, A.R., *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013a) 3505–3520.
242. Sin, J.-C., Lam, S.-M., Lee, K.-T., Mohamed, A.R., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013b) 1542–1550.
243. Sirés, I., Brillas, E., *Environment International*, 40 (2012) 212–229.
244. Sjogren, J.C., Sierka, R.A., *Applied and Environmental Microbiology*, 60 (1994) 344–347.
245. Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., Warren, J.T., Bokesch, H., Kenney, S., Boyd, M.R., *Journal of the National Cancer Institute*, 82 (1990) 1170–1112.
246. Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., Sedlak, D.L., *Environmental Engineering Science*, 20 (2003) 449–469.
247. Sornalingam, K., McDonagh, A., Zhou, J.L., *Science of the Total Environment*, 550 (2016) 209–224.
248. Srikant, V., Clarke, D.R., *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 5447–5451 (i reference u njemu).
249. Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissmen, D.B., *Science of the Total Environment*, 329 (2004) 99–113.
250. Stojadinović, S., Radić, N., Vasilić, R., Petković, M., Stefanov, P., Zeković, Lj., Grbić, B., *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 334–341.
251. Stülten, D., Zühlke, S., Lamshöft, M., Spitteller, M., *Science of the Total Environment*, 405 (2008) 310–316.
252. Sujaridworakun, P., Larpkiattaworn, S., Saleepalin, S., Wasanapiarnpong, T., *Advanced Powder Technology*, 23 (2012) 752–756.
253. Šojić, D.V., Anderluh, V.B., Orčić, D.Z., Abramović, B.F., *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 94–101.
254. Šojić, D.V., Despotović, V.N., Abazović, N.D., Čomor, M.I., Abramović, B.F., *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 49–56.
255. Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Srećković, T., *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) No 034313, str. 1–8.
256. Tallman, J.F., Paul, S.M., Skolnick, P., Gallager, D.W., *Science*, 207 (1980) 274–281.
257. Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 3855–3863.
258. Ternes, T.A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., *Water Research*, 37 (2003) 1976–1982.
259. Thompson, T.L., Yates, J.T., *Topics in Catalysis*, 35 (2005) 197–210.
260. Tian, H., Ma, J., Li, K., Li, J., *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 47–51.
261. Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Petrik, L.F., *Water, Air, and Soil Pollution*, 224 (2013) No 1770, str. 1–29.
262. Togola, A., Budzinski, H., *Journal of Chromatography A*, 1177 (2008) 150–158.
263. Tomić, N.M., *Adsorpciona i fotokatalitička svojstva nanomaterijala na bazi cerijum(IV)-oksida i titan(IV)-oksida*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2017.

264. Tomić, N., Grujić-Brojčin, M., Finčur, N., Abramović, B., Simović, B., Krstić, J., Matović, B., Šćepanović, M., *Materials Chemistry and Physics*, 163 (2015) 518–528.
265. Tong, A.Y.C., Braund, R., Warren, D.S., Peake, B.M., *Central European Journal of Chemistry*, 10 (2012) 989–1027.
266. Topkaya, E., Konyar, M., Yatmaz, H.C., Öztürk, K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 430 (2014) 6–11.
267. Toyo'oka, T., Kumaki, Y., Kanbori, M., Kato, M., Nakahara, Y., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30 (2003) 1773–1787.
268. Trawiński, J., Skibiński, R., *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 1152–1199.
269. Tulja Rani, G., Gowri Shankar, D., Kadgapathi, P., Satyanarayana, B., *Journal of Pharmacy Research*, 4 (2011) 358–360.
270. Turchi, C.S., Ollis, D.F., *Journal of Catalysis*, 122 (1990) 178–192.
271. van der Ven, K., Keil, D., Moens, L.N., Hummelen, P.V., van Remortel, P., Maras, M., De Coen, W., *Chemosphere*, 65 (2006) 1836–1845.
272. Verster, J.C., Volkerts, E.R., *CNS Drug Reviews*, 10 (2004) 45–76.
273. Vinodgopal, K., Kamat, P.V., *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 5053–5059.
274. Viola, G., Miolo, G., Vedaldi, D., Dall'Acqua, F., *Il Farmaco*, 55 (2000) 211–218.
275. Vione, D., Minero, C., Maurino, V., Eugenia Carlotti, M., Picatonotto, T., Pelizzetti, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 79–88.
276. Vystavna, Y., Huneau, F., Grynenko, V., Vergeles, Y., Celle-Jeanton, H., Tapie, N., Budzinski, H., Le Coustumer, P., *Water, Air, and Soil Pollution*, 223 (2012) 2111–2124.
277. Wang, J.L., Xu, L.J., *Environmental Science and Technology*, 42 (2012) 251–325.
278. Wang, J., Liu, P., Fu, X., Li, Z., Han, W., Wang, X., *Langmuir*, 25 (2009) 1218–1223.
279. Wang, J., Wang, S., *Journal of Environmental Management*, 182 (2016) 620–640.
280. Wang, C., Zhu, L., Wei, M., Chen, P., Shan, G., *Water Research*, 46 (2012) 845–853.
281. Wang, Q.P., Zhang, D.H., Ma, H.L., Zhang, X.H., Zhang, X.J., *Applied Surface Science*, 220 (2003) 12–18.
282. Wang, X., Jia, J., Wang, Y., *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 315–321.
283. Waugh, M.R., Hyett, G., Parkin, I.P., *Chemical Vapor Deposition*, 14 (2008) 366–372.
284. Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., Sujuan, Z., *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 154–160.
285. Wold, A., *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 280–283.
286. Wu, C., Huang, Q., *Journal of Luminescence*, 130 (2010) 2136–2141.
287. Wu, C., Shen, L., Yu, H., Huang, Q., Zhang, Y.C., *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 1107–1112.
288. Xekoukoulotakis, N.P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Mantzavinos, D., *Catalysis Today*, 161 (2011) 163–168.
289. Xiaoju, Y., Ruiling, B., Shuili, Y., Qiongfang, L., Qingfeng, J., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86 (2012) 1479–1485.
290. Xie, H., Li, N., Liu, B., Yang, J., Zhao, X., *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 10390–10399.
291. Xie, J., Lü, X., Liu, J., Shu, H., *Pure and Applied Chemistry*, 81 (2009) 2407–2415.
292. Xu, J., Teng, Y., Teng, F., *Scientific Reports*, 6 (2016) 32457 (1–9).
293. Xu, T., Zheng, H., Zhang, P., Lin, W., Sekiguchi, Y., *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 19115–19122.
294. Xu, Y., Schoonen, M.A.A., *American Mineralogist*, 85 (2000) 543–556.
295. Yamaguchi, Y., Yamazaki, M., Yoshihara, S., Shirakashi, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 442 (1998) 1–3.
296. Yang, G., Yan, Z., Xiao, T., Yang, B., *Journal of Alloys and Compounds*, 580 (2013) 15–22.
297. Yao, Z.Q., Ivanisenko, Y., Diemant, T., Caron, A., Chuvilin, A., Jiang, J.Z., Valiev, R.Z., Qi, M., Fecht, H.-J., *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 2816–2825.
298. Yassitepe, E., Yatmaz, H.C., Öztürk, C., Öztürk, K., Duran, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198 (2008) 1–6.

299. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J., *Surface and Coatings Technology*, 122 (1999) 73–93.
300. Younis, A., Chu, D., Kaneti, Y.V., Li, S., *Nanoscale*, 8 (2016) 378–387.
301. Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Qu, J., *Water Research*, 43 (2009) 1766–1774.
302. Yuan, S., Jiang, X., Xia, X., Zhang, H., Zheng, S., *Chemosphere*, 90 (2013) 2520–2525.
303. Yurdakal, S., Loddo, V., Augugliaro, V., Berber, H., Palmisano, G., Palmisano, L., *Catalysis Today*, 130 (2007) 9–15.
304. Zhao, C., Pelaez, M., Duan, X., Deng, H., O'Shea, K., Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D.D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135 (2013) 83–92.
305. Zwiener, C., Frimmel, F.H., *Water Research*, 34 (2000) 1881–1885.

7. LISTA SKRAĆENICA

- A – Površina
ACN – Acetonitril
AKL – Aktivne komponente lekova
ALP – Alprazolam
AMI – Amitriptilin-hidrohlorid
ANI – Anilin
AOPs – Viši procesi oksidacije (eng. Advanced oxidation Processes)
APS – Amonijum-peroksidisulfat
BDP – Benzodiazepin
BET – Brunauer-Emmett-Teller-ova metoda
BP – 2-aminobenzofenon
d – Srednja veličina zrna
 D_{BET} – Srednji prečnik pora određen BET metodom
 D_{m} – Srednji prečnik pora
DMEM – Medijum (eng. Dulbecco's Modified Essential Medium)
 D_{p} – Prečnik pora
DRS – Difuziona refleksiona spektroskopija (eng. Diffuse reflectance spectroscopy)
E – Emitovana energija zračenja
 E_{g} – Energija procepa (eng. Band gap energy)
EDTA – Etilendiamintetrasirćetna kiselina
 $e^{-}h^{+}$ – Elektron-šupljina
EOP – Elektrolitička oksidacija plazmom
FCS – Fetalni teleći serum (eng. Fetal calf serum)
H-4-II-E – Hepatom pacova
•OH-radikal – Hidroksilni radikal
HOMO – Najviša popunjena molekulska orbitala (eng. Highest occupied molecular orbital)
HT – Hidrotermalna metoda
HT-29 – Humani adenokarcinom debelog creva
IC – Jonska hromatografija (eng. Ion chromatography)
ICP-OES – Optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (eng. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
k – Konstanta brzine reakcije
K – Konstanta koja se odnosi na oblik kristalita
LC-ESI-MS/MS – Tečna hromatografija sa elektrosprej jonskim izvorom i masenim spektrometrom (eng. Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry)
LC-MS/MS – Tečna hromatografija sa masenim detektorom (eng. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry)
LUMO – Najniža nepopunjena molekulska orbitala (eng. Lowest unoccupied molecular orbital)
MRC-5 – Humana fetalna pluća
 N_2 fizisorpcija – Fizisorpcija azota (eng. N_2 physisorption)
Neuro-2a – Neuroblastom miša
P – Polutant
PANI – Polianilin
PBH – *p*-benzohinon
 pH_{pzc} – pH izoelektrične tačke (eng. Point zero charge)
 K_{a} – Kiselinska konstanta disocijacije

- PZ – Provodna zona
P25 – TiO₂ Degussa P25
R – Brzina reakcije
r – Koeficijent korelacije
ROM – Rastvorene organske materije
R-O-O• – Organski peroksidni radikal
RPMI – Medijum (eng. Roswell Park Memorial Institute medium)
*S*_{BET} – Specifična površina određena BET metodom
SEM/EDS – Skenirajuća elektronska spektroskopija sa rendgenskom spektroskopijom (eng. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy)
SG – Sol-gel metoda
SRB – Sulforodamin B testom
SSZ – Simulirano sunčevo zračenje
SVE – Standardna vodonična elektroda
*t*_{1/2} – Vreme poluživota
TCA – Trihloroacetna kiselina (eng. Trichloroacetic Acid)
TOC – Ukupni organski ugljenik (eng. Total organic carbon)
*t*_R – Retenciono vreme
TRIS – Tris(hidroksimetil)amino metan
UFLC – Ultra brza tečna hromatografija (eng. Ultra fast liquid chromatography)
UV – Ultraljubičasto zračenje (eng. Ultraviolet)
UVA – Ultraljubičasto zračenje u oblasti talasnih dužina od 320-400 nm
UVB – Ultraljubičasto zračenje u oblasti talasnih dužina od 320-290 nm

BIOGRAFIJA



Nina Finčur, rođena je u Novom Sadu 04. 01. 1988. godine. Osnovnu školu „Kosta Trifković“ i gimnaziju „Svetozar Marković“ završila je u Novom Sadu. Na Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu upisala se školske 2006/07. godine i osnovne akademske studije završila je 2010. godine na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, opšti smer. Nakon osnovnih studija upisala je master akademske studije i završila ih 2011. godine odbranivši master rad pod nazivom „Termohromni hlоро kompleksi kobalta(II) u smeši amonijum-nitrat + formamid“.

Iste godine upisala je doktorske akademske studije pod mentorstvom prof. dr Biljane Abramović. Od školske 2011/12. godine vodi vežbe iz predmeta Osnovi instrumentalne analize, Analitička hemija okoline i Mikroanaliza, a od školske 2015/16. i iz predmeta Analitika organskih polutanata. Od 06. 12. 2011. godine je angažovana kao istraživač-pripravnik za užu naučnu oblast Analitička hemija. Od 04. 01. 2012. godine je zaposlena na Prirodno-matematičkom fakultetu i angažovana na projektu br. 172042 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, čiji rukovodilac je prof. dr Biljana Abramović. U zvanje istraživač-saradnik za užu naučnu oblast Analitička hemija je izabrana 01. 10. 2014. godine, a reizabrana je 08. 09. 2017. godine.

Tema za izradu doktorske disertacije pod nazivom „Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih psihotropnih komponenata lekova u vodenoj sredini“ je prihvaćena od strane Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta 27. 03. 2014. godine. Do sada je rezultate naučnog rada objavila u 11 naučnih radova, od kojih su tri rada objavljena u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti M21a, pet radova u vrhunskim međunarodnim časopisima M21, jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu M22 i dva rada u međunarodnim časopisima M23. Takođe, koautor je 27 naučnih saopštenja prezentovanih na međunarodnim i domaćim skupovima. Ukupan broj citata je 134, dok je broj heterocitata 123.

Član je Srpskog hemijskog društva–Hemijskog društva Vojvodine (SHD–HDV) i Udruženja za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo. Od januara 2013. godine je izabrana za sekretara SHD–HDV, a od februara 2018. godine je i delegiran predstavnik SHD–HDV za Predsedništvo i Upravni odbor SHD. Bila je član Organizacionog odbora tokom „52. Savetovanja Srpskog hemijskog društva“ održanog 2015. godine u Novom Sadu. Takođe, član je Marketing tima Prirodno-matematičkog fakulteta, gde aktivno učestvuje u promociji fakulteta u okviru različitih manifestacija (Hemijski vikend, Međunarodni festival nauke i obrazovanja, Noć istraživača i drugo).

Novi Sad, 16. 02. 2018.

Nina Finčur

SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti **M21a**

1. **N.L. Finčur**, J.B. Krstić, F.S. Šibul, D.V. Šojić, V.N. Despotović, N.D. Banić, J.R. Agbaba, B.F. Abramović, Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products, *Chemical Engineering Journal*, 307C (**2017**) 1105–1115. (IF2016: 6,216)
2. N.D. Banić, B.F. Abramović, D.V. Šojić, J.B. Krstić, **N.L. Finčur**, I.P. Bočković, Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor, *Chemical Engineering Journal*, 286 (**2016**) 184–190. (IF2016: 6,216)
3. T.B. Ivetić, **N.L. Finčur**, B.F. Abramović, M.R. Dimitrievska, G.R. Štrbac, K.O. Čajko, B.B. Miljević, Lj.R. Đačanin, S.R. Lukić-Petrović, Environmentally friendly photoactive heterojunction zinc tin oxide nanoparticles, *Ceramics International*, 42 (**2016**) 3575–3583. (IF2016: 2,986)

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima **M21**

1. N. Tomić, M. Grujić-Brojčin, **N. Finčur**, B. Abramović, B. Simović, J. Krstić, B. Matović, M. Šćepanović, Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route, *Materials Chemistry and Physics*, 163 (**2015**) 518–528. (IF2014: 2,259)
2. T. Ivetić, **N. Finčur**, Lj. Đačanin, B. Abramović, S. Lukić-Petrović, Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes, *Materials Research Bulletin*, 62 (**2015**) 114–121. (IF2015: 2,435)
3. S.J. Armaković, S. Armaković, **N.L. Finčur**, F. Šibul, D. Vione, J.P. Šetrajčić, B.F. Abramović, Influence of electron acceptors on the kinetics of metoprolol photocatalytic degradation in TiO₂ suspension. A combined experimental and theoretical study, *RSC Advances*, 5 (**2015**) 54589–54604. (IF2014: 3,840)
4. A. Golubović, N. Tomić, **N. Finčur**, B. Abramović, I. Veljković, J. Zdravković, M. Grujić-Brojčin, B. Babić, B. Stojadinović, M. Šćepanović, Synthesis of pure and La-doped anatase nanopowders by sol-gel and hydrothermal methods and their efficiency in photocatalytic degradation of alprazolam, *Ceramics International*, 40 (**2014**) 13409–13418. (IF2014: 2,605)
5. T.B. Ivetić, M.R. Dimitrievska, **N.L. Finčur**, Lj.R. Đačanin, I.O. Gúth, B.F. Abramović, S.R. Lukić-Petrović, Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation, *Ceramics International*, 40 (**2014**) 1545–1552. (IF2014: 2,605)

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu **M22**

1. T. Ivetić, **N. Finčur**, B. Miljević, Lj. Đačanin Far, S. Lukić-Petrović, B. Abramović, Indium-zinc-oxide nanocrystallites: preparation, properties and visible-light-generated photocatalytic efficiency in degradation of psychoactive drugs from water systems, *Romanian Journal of Physics*, 63 (2018) No 608, str. 17. (IF2016: 1,758)

Radovi u međunarodnim časopisima **M23**

1. D.V. Šojić Merkulov, M.J. Lazarević, V.N. Despotović, N.D. Banić, **N.L. Finčur**, S.P. Maletić, B.F. Abramović, The effect of inorganic anions and organic matter on mesotrione (Callisto®) removal from environmental waters, *Journal of Serbian Chemical Society*, 82 (2017) 343–355. (IF2015: 0,970)
2. B. Abramović, V. Despotović, D. Šojić, **N. Finčur**, Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: hydroxyl radical, electron and hole scavengers, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 115 (2015) 67–79. (IF2015: 1,265)

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini **M33**

1. T. Ivetić, **N. Finčur**, B. Abramović, Lj. Đačanin Far, S. Lukić-Petrović, Activity evolution of nanocrystalline zinc-indium-oxide powder, *23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Segedin, Mađarska, 9–10. oktobar, 2017, str. 338–341.
2. T. Ivetić, **N. Finčur**, B. Abramović, G. Štrbac, S. Lukić-Petrović, The possibility of applying mixed nanocrystal oxide photocatalysts for removal of pharmaceutically active compounds, potential wastewater contaminants of the Danube river basin in Vojvodina, *11. Međunarodno savetovanje rizik i bezbednosni inženjering*, Kopaonik, Srbija, 25–27. januar, 2016, str. 39–44.
3. **N. Finčur**, T. Ivetić, S. Lukić-Petrović, D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, Photocatalytic activity of ZnO and ZnO/SnO₂ nanopowders in the photodegradation of alprazolam, *International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes*, Budva, Crna Gora, 21–23. april, 2015, str. 152–156.
4. D. Šojić, M. David, V. Despotović, **N. Finčur**, B. Abramović, Effect of water composition on the photocatalytic removal of mesotrione with ZnO, *International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes*, Budva, Crna Gora, 21–23. april, 2015, str. 148–151.
5. V. Despotović, D. Šojić, D. Orčić, **N. Finčur**, B. Abramović, Kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of clomazone in water suspension TiO₂ Wackherr, *International conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes*, Budva, Crna Gora, 21–23. april, 2015, str. 157–161.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu **M34**

1. Lj. Đačanin Far, T. Ivetić, S. Lukić-Petrović, **N. Finčur**, B. Abramović, Photocatalytic efficiency of Mo-doped LiInO_2 in degradation of amitriptyline from wastewaters, *23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Segedin, Mađarska, 9–10. oktobar, **2017**, str. 129.
2. **N. Finčur**, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, A. Golubović, B. Abramović, Effect of W-doped TiO_2 nanopowders on photocatalytic degradation of selected psychoactive drugs, *Nineteenth Annual Conference YUCOMAT 2017*, Herceg Novi, Crna Gora, 4–8. septembar, **2017**, str.86.
3. V. Despotović, **N. Finčur**, G. Bošković, S. Panić, B. Abramović, Activity of pure ZnO and ZnO/MWCNTs nanoparticles in degradation of clomazone under different type of irradiation, *Nineteenth Annual Conference YUCOMAT 2017*, Herceg Novi, Crna Gora, 4–8. septembar, **2017**, str.87.
4. Lj. Đačanin Far, T. Ivetić, S. Lukić-Petrović, D. Štrbac, **N. Finčur**, B. Abramović, Photocatalytic efficiency of LiInO_2 in degradation of alprazolam from wastewaters, *22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Segedin. Mađarska, 10. oktobar, **2016**, str. 115.
5. M. Uzelac, **N. Finčur**, M. Šćepanović, B. Abramović, The kinetics of photocatalytic degradation of amitriptyline and alprazolam using TiO_2 nanopowders doped with tungsten, *23th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Novi Sad, Srbija, 28.juna–1. jula, **2016**, str. 52.
6. **N.L. Finčur**, D.V. Šojić, V.N. Despotović, B.F. Abramović, Effect of electron acceptors on the kinetics of alprazolam photodegradation under simulated solar irradiation, *Thirteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering*, Beograd, Srbija, 10–12. decembar, **2014**, str. 36.
7. T. Ivetić, **N. Finčur**, Lj. Đačanin, B. Abramović, S. Lukić-Petrović, Effect of annealing temperature on photocatalytic efficiency of In_2O_3 -modified ZnO nanocrystallites in degradation of alprazolam, *22nd International Conference of Materials and Technology*, Portorož, Slovenija, 20–22. oktobar, **2014**, str. 99.
8. S.R. Lukić-Petrović, D.M. Petrović, **N.L. Finčur**, Lj.R. Đačanin, B.F. Abramović, T.B. Ivetić, Enhanced Photocatalytic Activity of Coupled ZnO/SnO_2 vs. Zn_2SnO_4 Nanocrystalline Powders in Degradation of Alprazolam, *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*, Sicilija, Italija, 12–15. oktobar, **2014**, izvod D2.
9. T.B. Ivetić, **N.L. Finčur**, Lj.R. Đačanin, B.F. Abramović, S.R. Lukić-Petrović, Photocatalytic activity of coupled binary and ternary zinc tin oxide nanocrystalline powders prepared via mechanochemical method, *Challenges in Inorganic and Materials Chemistry*, Dublin, Irska, 1–4. jul, **2014**, str. 37.
10. **N. Finčur**, D. Šojić, V. Despotović, T. Ivetić, S. Lukić-Petrović. B. Abramović, Effect of Mg-doped ZnO Nanoparticles on Photocatalytic Degradation of Alprazolam, *8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8*, Solun, Grčka, 25–28. jun, **2014**, str. 79.

11. **N. Finčur**, D. Šojić, V. Despotović, B. Abramović, Kinetics of the Photocatalytic Degradation of Herbicide Tangenta in Aqueous Suspension of TiO₂ Degussa P25, *8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8*, Solun, Grčka, 25–28. jun, **2014**, str 80.
12. **N. Finčur**, V. Despotović, D. Šojić, D. Orčić, B. Abramović, Kinetics and mechanism of photodegradation of the herbicide clomazone using UV/TiO₂, *8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8*, Solun, Grčka, 25–28. jun, **2014**, str. 80.
13. **N.L. Finčur**, B.F. Abramović, Photocatalytic degradation of alprazolam using ZnO, *8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, Beograd, Srbija, 27–29. jun, **2013**, str.74.
14. N. Tomić, **N. Finčur**, I. Veljković, M. Šćepanović, A. Golubović, B. Abramović, The efficiency of pure and La-doped anatase nanopowders synthesized by sol-gel and hydrothermal method in photocatalytic degradation of alprazolam, *2nd Conference of The Serbian Ceramic Society*, Beograd, Srbija, 5–7. jun, **2013**, str. 71.
15. **N. Finčur**, B. Abramović, Heterogena fotokatalitička razgradnja alprazolama, *6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine*, Vršac, Srbija, 21–24 maj, **2013**, str. 224–225.

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini
M63

1. **N. Finčur**, D. Šojić, N. Banić, V. Despotović, M. Lazarević, B. Abramović, Kinetika fotokatalitičke razgradnje amitriptilina primenom različitih nanoprahova, *Konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Vršac, Srbija, 13–15 april, **2016**, str. 126–130.
2. V. Despotović, **N. Finčur**, D. Šojić, N. Banić, M. Lazarević, B. Abramović, Efikasnost adsorpcije amitriptilina iz vodene sredine na TiO₂ Degussa P25 nanoprahu, *Konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Vršac, Srbija, 13–15 april, **2016**, str. 106–110.
3. M. Lazarević, D. Šojić, I. Borišev, I. Medić, A. Đorđević, V. Despotović, N. Banić, **N. Finčur**, B. Abramović, Uticaj fullerena na fotokatalitičku razgradnju mezotriiona u vodenoj suspenziji TiO₂ Hombikat, *Konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Vršac, Srbija, 13–15 april, **2016**, str. 116–120.
4. N. Banić, M. Vraneš, S. Gadžurić, **N. Finčur**, V. Despotović, D. Šojić, M. Lazarević, B. Abramović, Proučavanje fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje 1-butil-3-metilimidazolijum-salicilata, *Konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad*, Vršac, Srbija, 13–15 april, **2016**, str. 121–125.

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu
M64

1. **N.L. Finčur**, N.Z. Tomić, M.U. Grujić-Brojčin, M.J. Šćepanović, B.F. Abramović, Efikasnost brukitnih TiO₂ nanoprahova u fotokatalitičkoj razgradnji alprazolama primenom UVA zračenja, *52. Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad, Srbija, 29–30. maj, **2015**, str. 80.

2. D.V. Šojić, **N.L. Finčur**, D. Četojević-Simin, B.F. Abramović, Fotokatalitička efikasnost TiO₂/polianilin nanokompozita u razgradnji amitriptilina, *Osmi naučno-stručni skup InterRegioSci 2015*, Novi Sad, Srbija, 17. decembar, **2015**, str. 91.
3. S.J. Armaković, **N.L. Finčur**, M.J. David, A. Golubović, M.J. Šćepanović, B.F. Abramović, Uticaj TiO₂ nano-katalizatora dopovanih La(III) na fotokatalitičku razgradnju metoprolola u vodenoj suspenziji, *XL Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, Srbija, 14–15. jun, **2012**, str. 91.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Nina Finčur
Mentor: MN	dr Biljana Abramović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerzitet u Novom Sadu
Naslov rada: NR	Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih psihoaktivnih komponenata lekova u vodenoj sredini
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2018.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 7; Stranica: 225; Literaturnih citata: 305; Slika: 140; Tabela: 32
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Analitička i fizička hemija

Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Fotolitička i fotokatalitička razgradnja psihoaktivnih komponenata lekova, modifikovani i nemodifikovani ZnO i TiO ₂ nanoprahovi, kinetika, mehanizam fotokatalitičke razgradnje, toksičnost
UDK	
Čuva se: ČU	U biblioteci Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	Ispitana je direktna i indirektna fotoliza alprazolama (ALP) i amitriptilina (AMI) primenom UV, vidljivog i simuliranog sunčevog zračenja (SSZ). Takođe, praćena je stabilnost vodenih rastvora ALP i AMI u mraku. U okviru ispitivanja fotokatalitičke razgradnje ALP, ispitana je efikasnost ZnO i TiO ₂ Degussa P25 primenom UV i SSZ. Takođe, proučavan je uticaj masene koncentracije fotokatalizatora, pH, kao i uticaj hvatača radikala/šupljina i elektron-akceptora. Praćen je stepen mineralizacije merenjem ukupnog organskog ugljenika i primenom jonske hromatografije. Takođe, detaljno su ispitani reakcioni intermedijeri. Dalje, ispitano je ponovno korišćenje ZnO u tri uzastopna procesa razgradnje ALP. U cilju praćenja citotoksičnosti ALP, ispitan je <i>in vitro</i> rast dve ćelijske linije: Neuro-2a i MRC-5. Zatim, proučavana je efikasnost sintetisanih ZnO (ZnO modifikovani mlevenjem i kalcinacijom, ZnO dopirani jonima Mg(II), ternarni i mešani cink-kalaj-oksidi) i TiO ₂ (anatas TiO ₂ nedopirani i dopirani La(III)-jonima, brukitni TiO ₂) nanoprahova u razgradnji ALP primenom UV i SSZ. U okviru fotokatalitičke razgradnje AMI, ispitana je efikasnost razgradnje pri različitim eksperimentalnim uslovima (uticaj vrste fotokatalizatora i zračenja, masene koncentracije fotokatalizatora, početne koncentracije supstrata, uticaj prisustva kako hvatača radikala i šupljina, tako i elektron-akceptora). Praćen je stepen mineralizacije merenjem ukupnog organskog ugljenika i primenom jonske hromatografije. U cilju praćenja citotoksičnosti AMI, ispitan je <i>in vitro</i> rast četiri ćelijske linije: Neuro-2a, MRC-5, H-4-II-E i HT-29. Zatim, proučavana je efikasnost sintetisanih TiO ₂ /polianilin nanokompozitnih prahova, kao i prevlaka čistog TiO ₂ i WO ₃ /TiO ₂ u

	razgradnji AMI primenom UV i SSZ. Takođe, ispitan je uticaj strukture supstrata na efikasnost fotokatalitičke razgradnje kroz ispitivanje efikasnosti sintetisanih TiO ₂ nanoprahova dopiranih jonima W(VI), zatim mešanih cink-kalaj-oksidi nanoprahova, kao i indijum-cink-oksidi nanoprahova primenom UV i SSZ.
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	27. 03. 2014.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO Predsednik: Mentor: Član: Član: Član:	Dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad dr Biljana Abramović, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad dr Daniela Šojić Merkulov, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad dr Maja Šćepanović, naučni savetnik, Centar za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Institut za fiziku, Beograd Dr Tamara Ivetić, viši naučni saradnik, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monography
Type of record: TR	Printed text
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Nina Finčur
Mentor: MN	Dr. Biljana Abramović, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Title: TI	Photolytic and photocatalytic degradation of selected psychoactive drugs in aquatic environment
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2018
Publisher: PU	Author`s reprint
Publication place: PP	Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Physical description: PD	Chapters: 7; Pages: 225; Literature: 305; Pictures 140; Tables 32
Scientific field SF	Chemistry
Scientific discipline SD	Analytical and Physical Chemistry

Subject, Key words SKW	Photolytic and photocatalytic degradation of active components of psychoactive drug, modified and unmodified ZnO and TiO ₂ nanopowders, kinetics, mechanism of photocatalytic degradation, toxicity
UC	
Holding data: HD	Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (Library), Trg D. Obradovića 3, Novi Sad
Note: N	None
Abstract: AB	<p>Direct and indirect photolysis of alprazolam (ALP) and amitriptyline (AMI) were studied using UV, visible, and simulated solar irradiation (SSI). Also, the stability of the ALP and AMI aqueous solutions in the dark were monitored. Photocatalytic degradation of ALP was studied in the presence of ZnO and TiO₂ Degussa P25 using UV and SSI. Also, the influence of the photocatalyst loading, pH, as well as the influence of the radical and holes scavengers and electron acceptors were studied. The degree of mineralization was monitored by measuring of total organic carbon and using ion chromatography. Also, reaction intermediates were examined in detail. Further, reusability of ZnO was investigated in three consecutive degradation processes of ALP. In order to get insight into the cytotoxicity of the ALP and intermediates formed during photocatalytic degradation, their influence on the growth of two cell lines: Neuro-2a and MRC-5 were investigated. Then, the efficacy of synthesized ZnO (ZnO modified with milling and calcination, ZnO doped with Mg(II) ions, ternary and coupled binary tin-zinc-oxide) and TiO₂ (anatase TiO₂ undoped and doped with La(III) ions and brookite TiO₂) nanopowders in ALP degradation using UV and SSI were investigated. Within the photocatalytic degradation of AMI, the degradation efficiency under different experimental conditions was studied (influence of the photocatalyst and irradiation type, photocatalyst loading, initial substrate concentration, the effect of the presence of radical and holes scavengers, and electron acceptors). The degree of mineralization was monitored by measuring of total organic</p>

	<p>carbon and using ion chromatography. In order to study the cytotoxicity of AMI and degradation intermediates, their influence on the growth of four cell lines: Neuro-2a, MRC-5, H-4-II-E, and HT-29 were investigated. Then, the efficacy of synthesized TiO₂/polyaniline nanocomposite powders, as well as photocatalysts of pure TiO₂ and WO₃/TiO₂ in the form of films in AMI degradation using UV and SSI were studied. In addition, the effect of the substrate structure on the efficiency of photocatalytic degradation was studied by testing the activity of synthesized TiO₂ nanopowders doped with W(VI) ions, then coupled binary tin-zinc-oxide nanopowders, as well as coupled binary indium-zinc-oxide nanopowders using UV and SSI.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	March 27, 2014
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB President:	Dr. Ljiljana Jovanović, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Mentor:	Dr. Biljana Abramović, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Daniela Šojić Merkulov, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Maja Šćepanović, Full Research Professor, Center for Solid State Physics and New Materials, Institute of Physics, Belgrade
Member:	Dr. Tamara Ivetić, Associate Research Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad